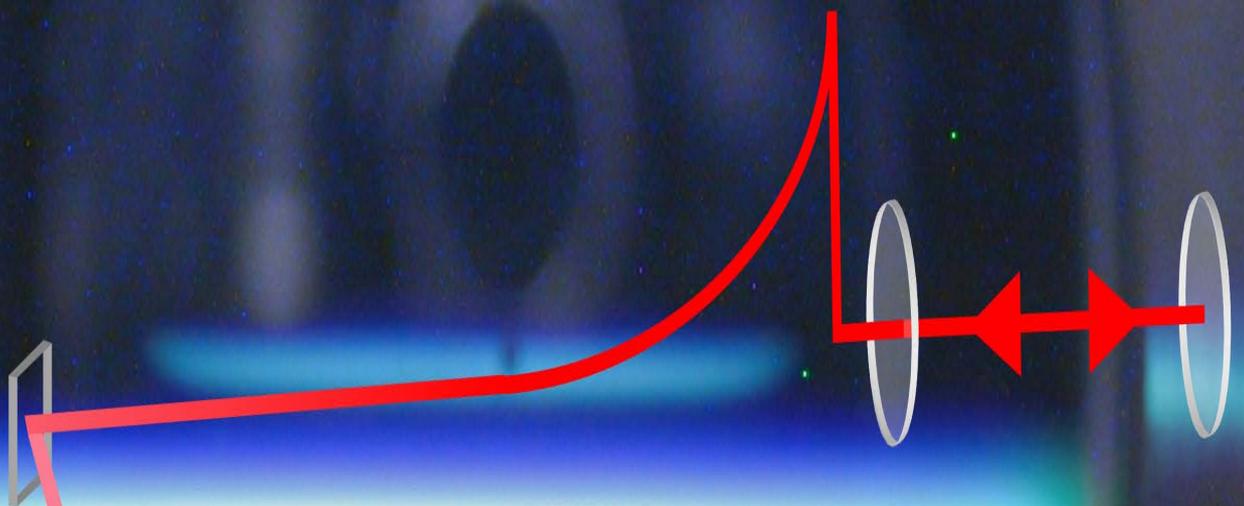


Cavity Ring-down Spektroskopie zur Untersuchung von Hochtemperaturprozessen

Detektion radikalischer Intermediate und
methodische Weiterentwicklung



Alexander Schocker

Cavity Ring-down Spektroskopie zur Untersuchung von Hochtemperaturprozessen

Detektion radikalischer Intermediate und methodische
Weiterentwicklung

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

vorgelegt von

Alexander Schocker
aus Bad Salzuffen

Bielefeld, im Oktober 2004

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: Bielefeld, Univ., Diss., 2004
ISBN 3-86537-402-6

Referentin: Prof. Dr. K. Kohse-Höinghaus
Korreferent: Prof. Dr. T. Koop

Eingereicht am: 11.10.2004
Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2004

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

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

1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-402-6

Meiner Familie

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2000 bis September 2004 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld im Arbeitskreis *Physikalische Chemie I* unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus angefertigt. Ihr danke ich sehr herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, ihr stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit und vor allem für die großen Freiheiten bei der Gestaltung. Insbesondere die Möglichkeiten, Projekte in einem internationalen Umfeld durchführen zu können, waren stets sehr hilfreich und motivierend für den weiteren Verlauf der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Thomas Koop danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Priv. Doz. Dr. Andreas Brockhinke für die Betreuung dieser Arbeit, sowie für seine große Hilfsbereitschaft und die konstruktiven wissenschaftlichen Diskussionen.

Bei *allen* Mitglieder der Arbeitsgruppe *Physikalische Chemie I* möchte ich mich ganz herzlich für die Hilfsbereitschaft, für die lustigen und zuweilen langen kulinarischen Donnerstage (*KuDo's*) und das freundschaftliche Arbeitsklima bedanken. Insbesondere möchte ich mich bei meinen (Ex-)Bürokollegen Dr. Andreas Bülter und Ulrich Rahmann für die einzigartige Hilfsbereitschaft sowie die konstruktive und vor allem freundschaftliche Atmosphäre in F2-118 über die ganzen Jahre bedanken. Die gesamte Crew des *Frühstyxradios* hat hieran mit ihrer abwechslungsreichen Unterhaltung und dem (nord)deutschen Humor ebenfalls ihren Anteil, dass es nie langweilig geworden ist. Desweiteren gilt mein Dank Michael Kamphus für die geduldige Überlassung seines Labors für die ASE-Experimente – Dr. Regina Plessow und Dr. Kirsten Lotte für die freundliche und bereitwillige Herausgabe von allem erdenklichen nützlichen Kleinteilen aus der Bioanalytik-Fundgrube – Michael Letzgus, Daniela Maag und Stéphane Paul (ONERA Paris) für ihre interessierte and engagierte Mitarbeit während ihrer Blockpraktika – und nicht zuletzt Harald Waterbör für die vielen unkonventionellen Lösungen, wenn es mal wieder schnell gehen musste, sowie seinen *kurzen Draht* zu unseren Werkstätten.



Bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt – insbesondere Manfred Hoffmann – bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft und die exzellente Durchführung aller anvertrauten Aufträge und Arbeiten, ohne die die Realisierung der Experimente nicht möglich gewesen wäre. Darüber hinaus möchte ich auch für die kompetente Hilfe bei – nicht alltäglichen – Laserproblemen bei Dr. Gerd Wiebusch (Fakultät für Physik) und insbesondere Herrn Wildt (EW Physik) für seine ”goldenen Hände” bei der Reparatur des Nd:YAG-Lasers danken.

Für die gute Zusammenarbeit und die ausgesprochen angenehme und freundliche Atmosphäre während meiner Forschungsaufenthalte in Oxford möchte ich mich bei Prof. Dr. Paul Ewart und Dr. Karen Bultitude (*Oxford University*) bedanken. Ihr Engagement bei den zeitlich eng begrenzten Experimenten hat wesentlich zum erfolgreichen Abschluss dieser Projekte beigetragen.

Auch allen Mitarbeitern vom *High Temperature Gasdynamics Laboratory* der *Stanford University* danke ich für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe während meines Aufenthaltes von Juli – September 2002 und vor allem Dr. Jay B. Jeffries für seine Unterstützung. Die fachlich sehr lehrreichen und persönlich sehr ereignisreichen Monate gehören zu den schönsten Zeiten meiner Doktorarbeit.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) danke ich für Gewährung eines Stipendiums für meinen Forschungsaufenthalt an der *Stanford University* und auch für die finanzielle Unterstützung der Aufenthalte an der *Oxford University* im Rahmen des DAAD-ARC-Programms. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen der Projekte Ko 1363/4-2 und Ko 1363/4-3.

Für die Durchführung der Simulationsrechnungen bedanke ich mich bei Dr. Elke Goos und Dr. Marina Braun-Unkhoff (Deutsches Luft- und Raumfahrtzentrum, Stuttgart).

Meinen Eltern danke ich für jegliche Unterstützung während meines Studiums und meiner Promotionszeit und dafür, dass ich mich immer auf sie verlassen konnte.

Ein besonders großer Dank gebührt *Petra* für ihr stetiges Interesse an meiner Arbeit, ihr Verständnis, ihre Unterstützung (nicht nur in der Endphase dieser Arbeit) und vor allem aber für die großartige, schöne und abwechslungsreiche Zeit an den Wochenenden.

Teile dieser Arbeit sind bisher in folgender Form veröffentlicht worden bzw. werden zur Veröffentlichung vorbereitet:

- A. Schocker, M. Kamphus, A. Brockhinke, *A novel method to determine ASE in narrow-band lasers*, Manuskript eingereicht bei Appl. Phys. B (2005).
- A. Schocker, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Quantitative determination of combustion intermediates with CRDS: A systematic study in propene flames near the soot formation limit*, Manuskript eingereicht bei Appl. Opt. (2005).
- K. Kohse-Höinghaus, A. Schocker, T. Kasper, M. Kamphus, A. Brockhinke, *Laser- and mass-spectroscopic investigation of fuel-rich flames*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, im Druck (2005).
- A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude, P. Ewart, *Cavity ring-down measurements in flames using a novel single-mode tunable laser system* Appl. Phys. B, 77 (1), 101-108 (2003).
- K. Kohse-Höinghaus, M. Kamphus, G. González Alatorre, B. Atakan, A. Schocker, A. Brockhinke, *Concentration and temperature measurement in fuel-rich flames*, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IV - Physics 2 (7), 973-982 (2001).

Vorträge:

- A. Schocker,
Cavity Ring-down Spektroskopie zum hochsensitiven Nachweis von reaktiven Spezies, 4th Workshop Graduate School of Chemistry and Biochemistry, 21. – 22. Juli 2003, Zentrum für interdisziplinäre Forschung (ZiF), Universität Bielefeld
- A. Schocker, K. Bultitude, P. Ewart, A. Brockhinke,
Cavity Ring-down Messungen mit einem neuartigen single-mode Laser, 102. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 29. – 31. Mai 2003, Kiel
- A. Schocker,
Cavity Ring-down Spektroskopie in der Verbrennungsdiagnostik, Vortrag im Rahmen des SFB 359, 29. November 2002, PCI, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg



Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen:

- A. Schocker, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Systematic study of fuel-rich propene flame by Cavity Ring-down Spectroscopy*, 30th International Symposium on Combustion, 25. – 30. Juli 2004, University of Illinois, Chicago, USA
- A. Schocker, M. Kamphus, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, *Cavity Ring-down Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung des ASE-Anteils von schmalbandigen Lasern*, 103. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 20. – 22. Mai 2004, Dresden
- A. Schocker, K. Bultitude, P. Ewart, A. Brockhinke, *Bandwidth effects in the quantitative evaluation of CRDS measurements*, 12th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion, 17. – 22. August 2003, Queens College, Oxford, UK
- A. Schocker, A. Brockhinke und K. Kohse-Höinghaus, *Nachweis von radikalischen Spezies in Flammen mittels Cavity Ring-down Spektroskopie und laserinduzierter Fluoreszenz*, 101. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 9. – 11. Mai 2002, Potsdam
- A. Schocker, A. Bülter, M.A. Linne, J.C. Rolon, A. Brockhinke, *Trace species detection in stable and unsteady flames using different laser-diagnostic techniques*, 11th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion, 1. – 6. Juli 2001, Mount Holyoke College, South Hadley, MA, USA
- A. Schocker, A. Brockhinke, K. Kohse-Höinghaus, *Detektion radikalischer Spezies in brennstoffreichen Flammen mittels Cavity Ring-down Spektroskopie*, 100. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 24. – 26. Mai 2001, Stuttgart
- A. Schocker, A. Brockhinke, S. Spuler, M. A. Linne, K. Kohse-Höinghaus, *Cavity ringdown laser absorption spectroscopy measurements in low-pressure propene and methane flames: Quantitative detection of HCO and OH and ¹CH₂*, 28th International Symposium on Combustion, 30. Juli – 4. August 2000, Edinburgh, UK

Cavity ring-down spectroscopy for the investigation of high-temperature processes – sensitive detection of intermediates and further developments

The detailed understanding of chemical processes and reaction mechanisms requires the development of sensitive detection methods and sensors. Especially reactive intermediates and trace species may control such reactions to a large degree, and thus the detection of such species can lead to a better understanding of complex chemical processes. Spectroscopic techniques for the detection of these species are mostly employed due to their non-invasivity and non-destructive nature. One of the standard techniques for the detection of minor species is laser-induced fluorescence (LIF). However, for a quantitative LIF measurement energy transfer processes in the excited states (quenching, rotational and vibrational energy transfer, as well as polarization scrambling) must be taken into account, which are often unknown and difficult to quantify. Moreover, some molecules might not be fluorescent due to predissociation or strong quenching. As alternative, absorption spectroscopy can be employed, which is independent of these effects, but suffers from low detection limits of typically 10^{-4} cm^{-1} . In 1988, O’Keefe and Deacon introduced the cavity ring-down spectroscopy (CRDS), as a new, promising absorption technique for the detection of gaseous species down to the ppt-level. It is a multi-pass absorption technique whereby the sample is placed in a high-finesse cavity and the intensity decay of the laser beam is detected behind the output mirror as the beam traverses the cavity. The long residence time of the laser pulse in the optical cavity leads to an extremely long effective path length: mirror reflectivities up to 99.999% yield absorption path lengths in the kilometer domain. Moreover, CRD measurements are made in the time domain, isolating the measurement from laser intensity noise. This combination gives the potential of extremely sensitive absorption measurements.

This thesis presents the application and characteristics of CRDS for the detection of intermediates and trace species in high-temperature environments. It provides an overview of CRDS theory, including a review of the so far detected species in high-temperature processes. Different CRDS experiments are assembled and adjusted for atmospheric as well as for the requirements of measurements in low-pressure flames. Additionally, a series of fundamental experiments are carried out which illustrate the power of pulsed laser CRDS, and modern variants of CRDS using continuous-wave lasers.

Fundamental aspects, such as the influence of laser bandwidth on the ring-down signal and the spatial resolution, are subject of investigation. In these experiments, a novel single-mode tunable laser (STL) is used for high resolution cavity ring-down measurements. This system operates by pulsed amplification of the output of a single-mode diode



laser in a modeless dye laser and provides widely tunable single-mode radiation with a bandwidth that is smaller than the spectral width of typical Doppler-broadened absorption lines. The high spectral purity of the source provides CRD curves that are well fitted by single-exponential decay functions, independent of detuning from line-centre of a spectral line and the intensity of the transitions. The high spectral resolution of the CRD spectra obtained using the STL allows accurate determination of the Gaussian and Lorentzian components of the Voigt profile used to describe the transition lineshape. Since the Gaussian contribution is due to Doppler broadening, the gas temperature, which has been derived from the measured width of this component, is found to be in good agreement with other techniques (CARS) or alternative strategies using CRDS. It is shown, that CRDS using a standard pulsed dye laser system may yield multi-exponential ring-down curves. This is due to the presence of spectral components within the laser linewidth that experience different absorption coefficients across the spectral profile of the transition. A bi-exponential function is found, in some cases, to be an adequate approximation to ring-down curves obtained from strongly absorbing transitions, but the corresponding results are difficult if not completely impossible to interpret. For a more consistent evaluation a mono-exponential fit to only the early part of the ring-down curve, which corresponds to the decay from 90 % to 50 % in intensity, has been found to be the best approximation.

A standard laser system may be still suitable for performing accurate CRDS measurements though, if the absorptivity in the cavity is weak, which can be achieved by careful choice of (weak) absorbance transitions under investigation. This is demonstrated by measurements in well-characterized hydrogen-air flames, where the results are in perfect agreement with simulations and data obtained by different spectroscopic techniques. Additionally, the influence of the laser bandwidth is studied theoretically. For this purpose, a simulation program has been developed and programmed, which allows to create realistic sets of CRDS-data. Using various hypothetical experimental situations, different evaluation strategies are developed and discussed.

A limitation of absorption techniques is the reduced spatial resolution which is due to the nature of line-of-sight measurements, i.e. local changes in concentration remain unresolved. However, by tomographic measurements that are analyzed by mathematic reconstruction algorithms, (centric) inhomogeneities of absorbing species could be resolved. Here, the results obtained in a Bunsen burner flame are found to be in excellent agreement with corresponding LIF measurements.

The conclusions and results described above are the basis for further studies in fuel-rich flames close to the soot formation limit at low-pressure conditions. Propene (C_3H_6) is chosen as a fuel because of the importance of C_3 -intermediates and their potential to form benzene – a soot precursor – in a single step. For investigation of these flames, an adequate burner chamber is constructed, which is suitable for optical diagnostics at low

pressure. The burner is placed on a stage that allows for two-dimensional translation perpendicular to the detection axis. Tomographic measurements of the stabilized propene flames show that the inhomogeneous zone is negligible small.

In the next step, temperature profiles of individual flames are measured, which are essential for quantitative detection of intermediates. Standard techniques, like laser-induced fluorescence using OH-radicals, are not easily applicable for fuel-rich flames due to the low concentration of OH at temperatures lower than 1600 K. Thus, seeding of additional molecules, e.g. of the NO-radical, has been necessary in the past, but such molecules may affect the flame chemistry significantly. In this work it is demonstrated that seeding can be avoided when CRDS is employed. With CRDS, the OH-radical is detectable even at low concentrations, i.e. it can be used as a natural temperature probe.

Besides the hydroxyl radical (OH), methylene and formyl radicals ($^1\text{CH}_2$, HCO) are detected for the first time in fuel-rich propene flames. Concentration profiles of these radicals are measured at different fuel/oxidizer ratios between $\Phi = 1.5$ and $\Phi = 2.7$ (C/O 0.5 – 0.9). These concentration profiles obtained are discussed in the context of other species concentrations determined by LIF and are each compared to numerical simulations using the CHEMKIN package and a special mechanism for high-molecular fuels (Deutsches Luft- und Raumfahrtzentrum, Stuttgart). For OH and $^1\text{CH}_2$, the comparison shows a good agreement with respect to the concentration profile and only slight differences in the absolute values. In contrast HCO shows the inverse correlation. Thus an improvement of the reaction mechanism for low-pressure conditions with special focus on HCO is desired.

The measurements presented here extend the experimental data of fuel-rich propene flames, which so far contains concentration profiles for large molecules from REMPI- and EI-TOF-mass spectrometry, by addition of some important small radical intermediates. Additionally, resonances of the water molecule in the visible range at 650 nm have been detected by CRDS for the first time. Investigations of different fuels and spectral simulations show, that the spectral window at 650 nm is free of interference by other intermediates. This gives the opportunity to detect this combustion product at very low concentrations and furthermore suggests the usage of water resonances to determine the flame temperature. Besides, at wavelength around 430 nm CH- and C_2 -radical are detected qualitatively, which are two further intermediates with importance in the combustion chemistry.

Nitrogen dioxide (NO_2) is a further species of importance in combustion and atmospheric chemistry. For detection of NO_2 , a sensor based on continuous-wave CRDS – a modification of CRDS – has been developed and characterized. The use of continuous-wave lasers in cavity ring-down spectroscopy offers great potential for development of trace gas sensors because of the combination of compact lasers and low power consumption. The detection of NO_2 is demonstrated by absorption measurements of different NO_2/N_2



gas mixtures yielding a detection limit of 890 ppb for this sensor.

Not only the sensitive detection of trace species and reactive intermediates becomes feasible with CRDS. This thesis also presents the development and application of a new method to characterize the quality of laser radiation, i.e. to determine the amplified spontaneous emission (ASE)-content of narrow-band lasers with CRDS quantitatively. ASE is an undesired broadband signal of the laser output which reduces the quality of the laser beam. Tuning the laser wavelength with a strong absorption line, a bi-exponential ring-down curve could be observed containing both, a short ring-down time of the absorption feature and a long ring-down time from the empty cavity. The ASE-content could be determined easily and accurately by the ratio of these two components. Using two different laser systems quantitative measurements of ASE-contents down to 0.7% could be demonstrated. In principle, this method even has the potential to detect ASE-contents one or two magnitudes lower and allows for real-time measurements on single-pulse level. Moreover, the low laser energy required for the measurements enables easy and fast optimization of the experimental setup.

In summary, CRDS is an excellent technique for the sensitive detection of gaseous species. Many substances that are difficult to quantify with other methods are easily accessible with CRDS. By introducing small modifications, it can be adapted to nearly any reaction system. Employing compact laser systems and detectors even opens the fascinating gate for stand-alone, transportable sensors.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Spektroskopische Methoden | 5 |
| 2.1 | Spektroskopische Techniken in der Chemie | 6 |
| 2.2 | Absorptionsspektroskopie | 10 |
| 2.3 | Cavity Ring-down Spektroskopie (CRDS) | 13 |
| 2.3.1 | Resonator | 14 |
| 2.3.2 | Mathematische Beschreibung | 15 |
| 2.3.3 | Modenstruktur in einem Resonator | 17 |
| 2.3.4 | Sensitivität der CRDS | 23 |
| 2.4 | Continuous-wave CRDS (cw-CRDS) | 24 |
| 2.4.1 | Methodische Weiterentwicklungen der CRDS | 27 |
| 2.5 | Applikationen der CRDS | 29 |
| 2.5.1 | CRDS in der Verbrennungsdiagnostik | 29 |
| 2.5.2 | CRDS an Oberflächen, Festkörpern und Flüssigkeiten | 32 |
| 2.6 | Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) | 33 |
| 3 | Experimenteller Aufbau und Datenanalyse | 35 |
| 3.1 | Experimenteller Aufbau | 36 |
| 3.1.1 | Lasersystem | 36 |
| 3.1.2 | Ring-down Resonator | 38 |
| 3.1.3 | Detektion | 39 |
| 3.1.4 | Visualisierung der Modenstruktur | 40 |
| 3.1.5 | Detektion der Breitband-Fluoreszenz | 42 |
| 3.2 | Modellbrenner | 43 |
| 3.2.1 | McKenna-Brenner | 43 |
| 3.2.2 | Niederdruckbrenner für zweidimensionale Messungen | 44 |
| 3.3 | Experimentsteuerung und Datenerfassung mit <i>LabView</i> | 48 |
| 3.4 | Datenanalyse und Auswertung | 50 |
| 3.4.1 | Auswertungsprogramm <i>Win-CRDEval</i> | 51 |
| 3.4.2 | Linienverbreiterung bei molekularen Resonanzen | 53 |
| 3.4.3 | Temperaturbestimmung | 55 |



| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.4.4 | Bestimmung der absoluten Teilchendichte | 56 |
| 4 | Untersuchung des Einflusses der Laserlinienbreite auf das CRDS-Signal | 59 |
| 4.1 | Einfluss der Laserlinienbreite | 60 |
| 4.2 | Spektroskopie des OH-Radikals | 62 |
| 4.3 | Der <i>single-mode, tunable</i> Laser (STL) | 64 |
| 4.4 | Besonderheiten des experimentellen Aufbaus | 69 |
| 4.5 | Analyse der Linienform | 71 |
| 4.5.1 | Hochaufgelöste Messungen mit dem STL-System | 71 |
| 4.5.2 | Vergleichende Messungen mit dem Excimer/Farbstofflasersystem | 75 |
| 4.6 | Quantitative Messungen mit dem Excimer-/Farbstofflasersystem | 78 |
| 4.6.1 | Temperaturbestimmung | 79 |
| 4.6.2 | Konzentrationsbestimmung | 80 |
| 4.7 | Simulation der Linienbreiteneffekte | 81 |
| 4.7.1 | Simulationsprogramm <i>Win-CRDSim</i> | 83 |
| 4.7.2 | Vergleich verschiedener Auswertungsstrategien | 85 |
| 4.8 | Zusammenfassung | 89 |
| 5 | Quantitative Untersuchung brennstoffreicher Flammen | 91 |
| 5.1 | Grundlegende Aspekte von Verbrennungsprozessen | 92 |
| 5.1.1 | Flammenchemie | 92 |
| 5.1.2 | Rußbildung | 93 |
| 5.2 | Charakterisierung brennstoffreicher Flammen | 96 |
| 5.2.1 | Laminare Flammen | 96 |
| 5.2.2 | Flammenbedingungen | 98 |
| 5.2.3 | Chemilumineszenz zur optischen Charakterisierung der Flammen | 99 |
| 5.3 | Tomographische Messungen | 100 |
| 5.3.1 | Tomographische Rekonstruktionsmethoden | 101 |
| 5.3.2 | Rekonstruktion einer Teclubrennerflamme | 102 |
| 5.3.3 | Rekonstruktion einer McKenna-Flamme | 106 |
| 5.4 | Temperaturmessungen | 107 |
| 5.5 | Qualitativer und quantitativer Nachweis verschiedener Spezies | 111 |
| 5.5.1 | Übersichtsspektrum im VIS/UV Spektralbereich | 111 |
| 5.5.2 | OH-Radikal | 112 |
| 5.5.3 | HCO-Radikal | 116 |
| 5.5.4 | ¹ CH ₂ -Radikal | 122 |
| 5.5.5 | H ₂ O | 127 |
| 5.6 | Vergleich mit CHEMKIN-Simulationsrechnungen | 132 |
| 5.7 | Untersuchung nicht-resonanter Effekte in den Ring-down Spektren | 136 |
| 5.8 | Ausblick: Detektion weiterer Spezies | 141 |
| 5.8.1 | CH-Radikal | 141 |



| | | |
|----------|--|------------|
| 5.8.2 | C ₂ -Radikal | 142 |
| 5.9 | Zusammenfassung | 143 |
| 6 | CRDS zur Bestimmung des ASE-Anteils im Laserlicht | 145 |
| 6.1 | Verstärkung der spontanen Emission (ASE) | 146 |
| 6.2 | Prinzip der ASE-Bestimmung mittels der CRDS | 147 |
| 6.3 | Besonderheiten des experimentellen Aufbaus | 148 |
| 6.4 | Ergebnisse | 150 |
| 6.4.1 | Absorptionsspektrum der Natrium D-Linien | 150 |
| 6.4.2 | Optimierung der Parameter | 151 |
| 6.4.3 | Bestimmung des ASE-Anteils | 153 |
| 6.4.4 | ASE-Messungen am single-mode, tunable Laser (STL) | 155 |
| 6.5 | Einfluss der ASE auf quantitative Messungen | 156 |
| 6.6 | Zusammenfassung | 158 |
| 7 | Aufbau und Charakterisierung eines cw-CRDS Experiments | 161 |
| 7.1 | Einleitung/Motivation | 161 |
| 7.2 | Charakterisierung einzelner Komponenten | 163 |
| 7.2.1 | Laserquelle | 163 |
| 7.2.2 | Modulation des Laserstrahls | 163 |
| 7.2.3 | Gaszelle | 166 |
| 7.2.4 | Strahlführung und zeitliche Synchronisation | 167 |
| 7.3 | Ergebnisse | 169 |
| 7.3.1 | Druckstabilität des Resonators | 169 |
| 7.3.2 | NO ₂ -Konzentrationsmessungen und Detektionslimit | 170 |
| 7.4 | Zusammenfassung/Ausblick | 171 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 173 |
| A | Anhang | 179 |
| A.1 | Laseremissionsspektren bei einer Pumpwellenlänge von 351 nm | 179 |
| A.2 | Reflektivitäten der Resonatorspiegel | 181 |
| | Abkürzungsverzeichnis | 183 |
| | Literaturverzeichnis | 185 |

Kapitel 1

Einleitung

Der Identifizierung und dem Nachweis individueller Moleküle kommt eine Schlüsselrolle in der physikalischen Chemie und den angrenzenden Gebieten zu. Durch ihren Nachweis lassen sich Strukturen aufklären, dynamische Prozesse und detaillierte Abläufe von Reaktionen verstehen und damit ein besseres Verständnis chemisch komplexer Zusammenhänge erlangen. Viele Prozesse, z.B. in biologischen Systemen, in der Atmosphärenchemie oder auch bei der Verbrennung, werden dabei entscheidend durch Spurenbestandteile beeinflusst und gesteuert, die selbst nur in sehr geringen Konzentrationen zwischen 1 % bis hinunter in den ppt-Bereich auftreten. Für die Detektion und den Nachweis werden daher hohe Anforderungen an diagnostische Methoden gestellt.

Optische Nachweistechiken haben sich hierbei als besonders geeignet erwiesen, da sie weitestgehend zerstörungsfrei und ohne mechanische Einwirkung auf Proben einzusetzen sind. Insbesondere durch den Einsatz von Lasern eröffnet sich die Möglichkeit, berührungslose Messungen mit einer hohen Sensitivität und Selektivität durchzuführen, während sich gleichzeitig hohe Zeit- und Ortsauflösungen erzielen lassen. Die (Weiter-)Entwicklung neuer optischer Methoden hat dabei vor allem zum Ziel, eine Steigerung in der Sensitivität für einen noch empfindlicheren Nachweis von Molekülen zu erreichen. Zu den heute angewandten modernen Techniken – speziell für Moleküle in der Gasphase – gehören unter anderem die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie, Raman-Spektroskopie und Lichtstreuung, sowie eine Reihe nichtlinearer optischer Techniken wie die Kohärente Anti-Stokes Raman Streuung (CARS) und die Entartete Vier-Wellen Mischung (DFWM).

Die Fluoreszenzspektroskopie hat sich dabei in den letzten Jahren immer mehr als eine der Standardtechniken des optischen Nachweises durchgesetzt. Hierbei wird ein Molekül mit einem Laserpuls gezielt in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht und die nachfolgende Lichtemission beobachtet. Um in der Fluoreszenzspektroskopie eine hohe Signalintensität und damit einen empfindlichen Nachweis zu erreichen, muss die angeregte Probe allerdings ausreichend "leuchten", d.h. eine hohe Quantenausbeute aufweisen. Verschiedene Wechselwirkungen der Moleküle mit ihrer Umgebung, die in der Regel nur

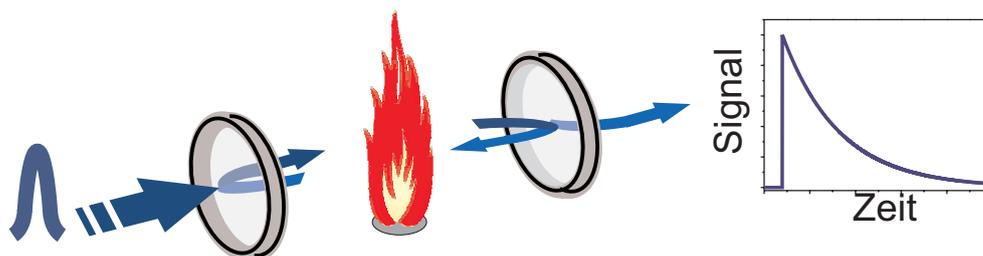


Abb. 1.1: Von der Cavity Ring-down Spektroskopie zum Absorptionsspektrum.

schwer quantifizierbar sind, können weiterhin zur strahlungslosen Löschung der Fluoreszenz (Quenching) führen. Ein Nachweis mit Fluoreszenztechniken kann daher nicht universell für alle Moleküle erfolgen, sondern ist in vielen Fällen erschwert, wenn nicht sogar vollständig unmöglich.

Dem gegenüber ist die Absorptionsspektroskopie unabhängig von diesen inter- und intramolekularen Prozessen und daher universell einsetzbar. Klassische absorptionsspektroskopische Methoden weisen allerdings eine sehr geringere Sensitivität auf und eignen sich daher nur für den Nachweis von Substanzen in hohen Konzentrationen. Eine moderne, viel versprechende und hochempfindliche Variante ist die Cavity Ring-down Spektroskopie (CRDS) [1]. Ursprünglich von O'Keefe und Deacon als neue, hochempfindliche Absorptionstechnik für die Gasphasendiagnostik entwickelt, sind in den letzten Jahren neue Modifikationen der CRDS vorgestellt worden, die den Anwendungsbereich auch auf flüssige Phasen und Festkörper ausdehnen und demonstrieren, dass das Entwicklungspotential bei dieser Technik bei weitem noch nicht erschöpft ist [2–7].

Die zentrale Komponente bei der CRDS besteht aus einem optischen Resonator (*Cavity*), in dem sich ein Untersuchungsobjekt befindet und in den ein Laserpuls eingekoppelt wird (vgl. Abb. 1.1). Aus der zeitlich abklingenden Intensität des Laserpulses im Resonator (*Ring-down*) lässt sich die Absorption der eingebrachten Probe bestimmen. Aufgrund der hohen Güte der eingesetzten Resonatorspiegel (bis zu 99.999%) ist der Laserpuls im Resonator für einige Mikrosekunden gefangen und passiert in dieser Zeit das absorbierende Medium sehr häufig, wodurch der Absorptionsweg erheblich – bis in den km-Bereich – gesteigert wird. Gegenüber den klassischen absorptionsspektroskopischen Methoden ermöglicht die CRDS damit eine Steigerung der Sensitivität um mehrere Größenordnungen, so dass der Nachweis extrem geringer Konzentrationen unabhängig von den fluoreszierenden Eigenschaften der Moleküle bis in den ppt-Bereich möglich ist.

Dem Nachweis von gering konzentrierten Spurengasen, Schadstoffen oder reaktiven Zwischenprodukten sind damit neue Möglichkeiten und Perspektiven eröffnet. Eines der Haupteinsatzgebiete der CRDS findet sich dementsprechend auch dort, wo selbst Moleküle in nur kleinen Konzentrationen einen deutlichen Einfluss auf die jeweils ablaufen-

den Prozesse haben, wie z.B. in der Atmosphärenchemie oder in Hochtemperatur- und Verbrennungsprozessen. Eine entscheidende Schadstoffquelle der Atmosphäre liefert die Verbrennung fossiler Energieträger, deren Emissionen durch Rußpartikel oder Stickoxide sich zu einem ernsthaften Problem für die Umwelt und die Gesundheit des Menschen summiert haben. Die Schadstoffe greifen dabei direkt oder indirekt in das komplexe Gleichgewicht der Atmosphäre ein und sind z.B. für den sauren Regen, den Abbau der Ozonschicht oder den Sommersmog mit verantwortlich [8–10]. In der modernen Industriegesellschaft sind allerdings die Verbrennungsprozesse, wie sie in Heizungsburnern, Motoren und Kraftwerken stattfinden, bisher essenziell für den Energiebedarf und die Mobilität und werden es auch auf absehbare Zeit bleiben [11,12]. Neben der Entwicklung alternativer Energieformen ist es daher ein wichtiges Ziel, die Verbrennung zu optimieren und den damit verbundenen Schadstoffausstoß weitestgehend zu minimieren. Die detaillierten Prozesse bei der Verbrennung sind allerdings trotz intensiver Forschung noch immer in einigen Bereichen nicht hinreichend genau verstanden. Ziel der derzeitigen Forschung ist daher, diese Verbrennungsprozesse detailliert zu beobachten, um sie entsprechend zielgerichtet zu optimieren.

Der wechselseitige Einsatz hoch entwickelter Laser- messtechnik und moderner Computersysteme bietet hierfür vielversprechende Perspektiven, die Verbrennungsprozesse im Computer realitätsnah zu simulieren. Die dazu erforderliche Genauigkeit ist allerdings nur erreichbar, wenn die Simulationsmodelle anhand experimenteller Untersuchungen weiterentwickelt und validiert werden. Durch den Einsatz hochmoderner Laser messtechnik lässt sich die momentane Temperaturverteilung in einer Brennerkammer messen und beobachten, wie und in welchen Zonen Brennstoffmoleküle zerfallen und oxidieren bzw. Schadstoffe gebildet werden. Kleine reaktive, radikalische Zwischenprodukte, die zwischen Konzentrationen von 1% bis hinunter in den ppt-Bereich auftreten, bestimmen den Ablauf dieser Prozesse entscheidend. Durch eine präzise Messung gerade dieser Moleküle erhofft man sich ein besseres Verständnis der genauen Abläufe mit dem Ziel, Simulationsmodelle optimieren zu können.

Die Entwicklung und Anwendung von modernen, empfindlichen laserspektroskopischen Techniken wie die CRDS können hierzu einen Beitrag leisten.



Abb. 1.2: Für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen bedient man sich Modellbrennern wie z.B. dem hier gezeigten Hencken-Brenner.



Zielsetzung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Cavity Ring-down Spektroskopie zum Nachweis gering konzentrierter Spurengase und radikalischer Intermediate, die während eines Verbrennungsprozesses entstehen, eingesetzt werden. Hierzu soll zunächst die Messtechnik entwickelt und etabliert und ebenso auch das Potential und die Grenzen der Methode ermittelt werden.

Für die Untersuchungen muss zuerst ein experimenteller Aufbau konzipiert und eingerichtet werden, der die besonderen Anforderungen für Messungen in Flammen berücksichtigt und mit dem gleichzeitig durch entsprechende Steuerprogramme eine automatisierte Aufnahme und Auswertung von Absorptionsspektren möglich ist. Weiterhin sollen die grundlegende Faktoren, die bei der Aufnahme von Spektren einen Einfluss auf die Qualität der Messungen ausüben könnten, genauer untersucht werden. Hierzu zählen z.B. der Einfluss der Linienbreite des Lasers, die erzielbare räumliche Auflösung im Resonator sowie verschiedene Auswertungsstrategien. Insbesondere die Linienbreite des eingesetzten Lasers, die ein wichtiger Parameter für die Auswertung von Cavity Ring-down Kurven ist, soll in einer Kooperation mit Prof. Dr. Paul Ewart (*Institut für Laserscience, Oxford University*) mit einem neuentwickelten, sehr schmalbandigen Lasersystem untersucht und mit dem kommerziellen Lasersystem in Bielefeld verglichen werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen und Erkenntnissen soll die CRDS für die Detektion von radikalischen Intermediaten in verschiedenen brennstoffreichen Flammen – nahe dem Rußlimit – unter Niederdruckbedingungen angewandt werden. Als Brennstoff soll in erster Linie der C₃-Brennstoff Propen (C₃H₆) gewählt werden, aus dessen Verbrennung wichtige Erkenntnisse zur Entstehung von Ruß und Rußvorläufermolekülen gewonnen werden können. Reaktionsmodelle zur Beschreibung dieser Vorgänge befinden sich noch weitgehend in der Entwicklung und lassen sich durch experimentelle Untersuchungen validieren und verbessern. Hierzu sollen mittels der CRDS die Temperatur- sowie Konzentrationsverläufe verschiedener reaktiver Intermediate präzise bestimmt werden.

Darüber hinaus soll neben der Anwendung auch die Weiterentwicklung dieser modernen spektroskopischen Technik verfolgt werden und die Möglichkeiten der continuous wave-CRDS, einer Variante der CRDS, getestet werden.

Kapitel 2

Spektroskopische Methoden

Für den Nachweis individueller Radikale und Moleküle werden oftmals optische Methoden herangezogen, da sie weitestgehend zerstörungsfrei sind und keine mechanische Einwirkung auf die Probe erfolgt. Zu diesen Methoden gehört die Cavity Ring-down Spektroskopie (CRDS), eine hochempfindliche, moderne Absorptionstechnik, deren Nachweisempfindlichkeit im ppt-Bereich und damit im Vergleich zu anderen Techniken um mehrere Größenordnungen höher liegt. Aus diesem Grund wurde die CRDS in den letzten Jahren vermehrt für die Charakterisierung gasförmiger – und mittlerweile auch flüssiger – Substanzen eingesetzt und methodisch weiterentwickelt.

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die theoretischen Aspekte sowie auch der zahlreichen Anwendungsgebiete der CRDS vermitteln. Nach einem kurzen Überblick über verschiedene spektroskopische Methoden zur Untersuchung chemischer Prozesse (Kap. 2.1) wird hierzu eine Einführung in die Absorptionsspektroskopie gegeben (Kap. 2.2). Die theoretischen Grundlagen der CRDS werden in Kapitel 2.3 behandelt, wobei die speziellen Eigenschaften wie die Modenstruktur, die Ortsauflösung im Resonator und die Sensitivität detailliert beschrieben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche Techniken basierend auf dem Prinzip der CRDS eingesetzt. Insbesondere durch die Verwendung eines kontinuierlich strahlenden Lasers, bei der so genannten cw-CRDS, treten Besonderheiten auf, die in Kap. 2.4 separat beschrieben werden. Das weite Anwendungsspektrum der CRDS wird mit einem Schwerpunkt auf der Verbrennungs- und Hochtemperaturdiagnostik in Kap. 2.5 aufgezeigt.

Für einige der in dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen wird zudem die Technik der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)-Spektroskopie eingesetzt, die komplementäre Informationen liefern kann. Die Grundlagen dazu werden zum Abschluss in Kap. 2.6 vorgestellt.



2.1 Spektroskopische Techniken in der Chemie

Bereits zum Ende des 19. Jahrhunderts wurden die Vorteile der optischen Spektroskopie erkannt: die berührungslose und zerstörungsfreie Messung. Im frühen 20. Jahrhundert erfolgte eine stürmische Entwicklung, in deren Folge verschiedene Techniken entwickelt und angewandt wurden, z.B. die Raman-Spektroskopie sowie die hochauflösende Absorptions- und Emissionsspektroskopie [13, 14].

Die Erfindung des ersten optischen Lasers im Jahre 1960 durch T. Maiman am *Hughes Research Laboratory* hat die Spektroskopie grundlegend revolutioniert und der Entwicklung neuer Techniken entscheidende Impulse gegeben. Mit dem Laser stand der Wissenschaft zum ersten Mal eine Lichtquelle mit idealen Eigenschaften zur Verfügung: Licht mit einer hohen spektralen Reinheit und Phasengleichheit (Kohärenz), mit dem sich selektiv bestimmte Übergänge in einem Molekül anregen lassen. Darüber hinaus ermöglicht die geringe Divergenz eine Fokussierung auf kleinste Volumina. Zusammen mit der räumlichen und zeitlichen Kohärenz und den Polarisations-eigenschaften ermöglichen Laser eine Vielzahl verschiedener Techniken und Anwendungen.

Im Laufe der Zeit wurden die Laser deutlich verbessert. Während die ersten Laser nur bei festen Wellenlängen betrieben werden konnten, sind heutzutage durchstimmbare Laser über einen weiten Wellenlängenbereich vom tiefen UV (Vakuum-UV) bis ins Infrarote verfügbar. Auch die Pulslängen sind nicht länger auf Zeitbereiche im μs -Bereich beschränkt, sondern erstrecken sich über eine Zeitskala von extrem kurzen Attosekunden (10^{-18} s) [15] bis hin zum kontinuierlichem Betrieb.

Parallel hierzu hat die Entwicklung von schnelleren und empfindlicheren Detektoren einen zusätzlichen Impuls für neue Nachweistechiken geliefert: Photomultiplier (PMT) erreichen heute das ultimative Detektionslimit von einzelnen Photonen, CCD-Kameras mit Bildverstärkern ermöglichen die zweidimensionale Aufnahme von Bildern bei nur geringer Lichtintensität.

Aus den Kombinationen von Lasern und Nachweissystemen ist eine Vielzahl an spektroskopischen Methoden hervorgegangen, die sich für unterschiedliche chemische Fragestellungen eignen. Der folgende Abschnitt gibt einen kleinen Überblick dieser Methoden:

Streuprozesse

Beim Durchgang von Laserstrahlung durch ein Medium verursachen kleine Partikel eine Ablenkung des Lichtes. Das gestreute Licht kann dabei die gleiche (elastische Streuung) oder eine von der Laserquelle verschiedene Wellenlänge (inelastische Streuung) aufweisen. Die **Rayleigh-** und **Miestreuung** gehören zu den elastischen Streuprozessen. Während man durch die Rayleigh-Streuung (an kleinen Partikeln) Informationen über eine Dichteverteilung erhält, lassen sich durch die Mie-Streuung größere Partikel während ihrer Bewegung verfolgen. Im Gegensatz dazu können durch die inelastischen Prozesse bei der **Raman-Streuung** spezifische Moleküle in der Gasphase, auf Oberflächen oder in Flüssigkeiten nachgewiesen werden. Allen Streuprozessen ist gemein, dass eine ausrei-

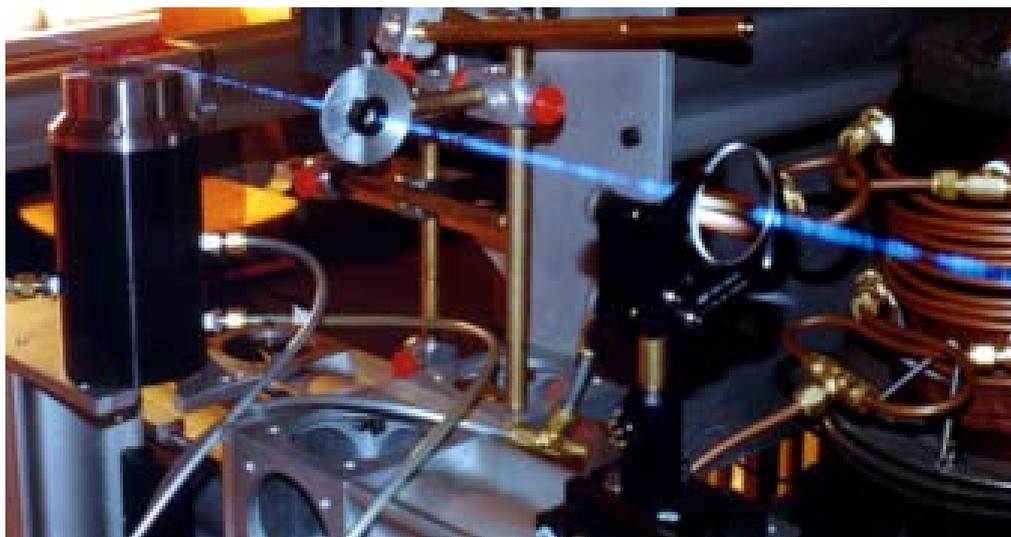


Abb. 2.1: Laserspektroskopische Methoden ermöglichen die Untersuchung vielfältiger chemischer Fragestellungen.

chende Anzahl an Streuzentren vorhanden sein muss. Niedrige Drücke bei gleichzeitig geringen Konzentrationen schränken daher eine Anwendung dieser Technik ein.

Absorptionsspektroskopie

Die Absorption resultiert aus der Anregung eines Elektrons in ein elektronisch höheres Niveau, wobei ein Photon absorbiert wird. Klassisch wird die Absorption bestimmt, indem Materie mit einer bekannten Lichtintensität bestrahlt und die verminderte Lichtintensität hinter der Probe gemessen wird. Anhand der individuellen Absorptionsspektren (*Fingerprint*) lassen sich spezifisch einzelne Verbindungen nachweisen und auch ihre absolute Konzentration bestimmen. Neben klassischen Lichtquellen kommen vor allem im sichtbaren und infraroten Spektralbereich Diodenlaser zum Einsatz (TDLS).

Optisch aktive (chirale) Verbindungen besitzen die besondere Eigenschaft, die Polarisationsebene von linear polarisiertem Licht um eine Achse zu drehen. Beim *zirkularen Dichroismus* bedient man sich diesen Effektes zur Strukturaufklärung. Darüber hinaus ist diese Technik eine Standardmethode zur Bestimmung von Konzentrationen und Verhältnissen von Stereoisomeren.

Eine Einschränkung der klassischen Absorption ist allerdings ihre niedrige Sensitivität. Eine Steigerung der Sensitivität wird durch moderne Varianten der Absorption ermöglicht, wie die **Intra-Cavity Laser Absorptionsspektroskopie (ICLAS)** oder die **Cavity Ring-down Spektroskopie (CRDS)**, die ausführlich in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

Eine weitere empfindliche Methode, die auf Absorption basiert, ist die **Photoakustische Spektroskopie (PAS)**, die den Effekt ausnutzt, dass bei der Absorption von

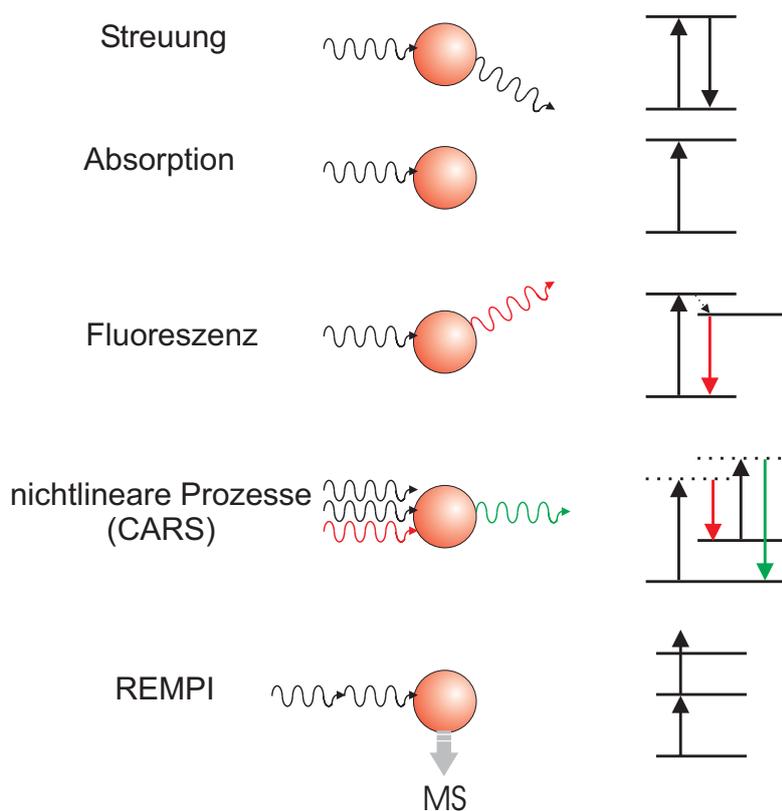


Abb. 2.2: Grundlegende Prinzipien verschiedener laserspektroskopischer Messtechniken.

elektromagnetischer Strahlung die innere Energie eines Moleküls ansteigt und diese an die Umgebung abgegeben werden kann. Dabei entstehen lokale Druckunterschiede bzw. kleine Druckwellen, die bei PAS mittels eines piezoelektrischen Detektors oder eines Mikrophons detektiert werden. Auch wenn es sich hierbei um eine sehr empfindliche Technik handelt, erfordert eine erfolgreiche Anwendung eine hohe Teilchendichte und ist entsprechend auf Gasgemische bei hohen Drücken beschränkt.

Fluoreszenzspektroskopie

Bei der Fluoreszenzspektroskopie wird ebenfalls ein Elektron in ein elektronisch höheres Niveau angeregt, dann aber die entstehende Lichtemission (Fluoreszenz) beim Rückfall in ein energetisch tieferliegendes Niveau beobachtet. Durch die Verwendung von Lasern als Anregungslicht ist bei der **laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)** ein selektiver Nachweis von Spurenbestandteilen sowie Temperaturmessungen in verschiedensten Umgebungen möglich [16–18]. Mit Hilfe von Mehrphotonenanregung lassen sich auch energiereiche elektronische Zustände im VUV anregen und ermöglichen zudem eine Unterdrückung des Hintergrundsignals, das durch Streueffekte entsteht. Durch die gezielte Markierung von Makromolekülen mit Fluorophoren und die Beobachtung von Energietransferprozesse zwischen einzelnen Fluorophoren sind auch Aussagen über die Struk-



tur von Makromolekülen möglich. In Kombination mit einem konfokalen Aufbau sowie empfindlichen Detektoren ist es sogar möglich, fluoreszierende Substanzen auf Einzelmolekülniveau zu verfolgen [19, 20]. Die Bestimmung von quantitativen Informationen, d.h. von absoluten Konzentrationen, mittels Fluoreszenz wird allerdings durch Energie-transferprozesse und Fluoreszenzlöschung erheblich erschwert (vgl. Kap. 2.6), d.h. die Methode ist nicht universell für alle Verbindungen einsetzbar.

Nichtlineare Verfahren

Die **Kohärente Anti-Stokes Raman Streuung (CARS)**, die **Entartete Vier-Wellen Mischung (DFWM)** und die **laserinduzierte *thermal grating* Spektroskopie (LITGS)** zählen zu den nichtlinearen Techniken, bei denen mehrere Laserstrahlen zusammenwirken, um ein Signal zu generieren [21]. Aufgrund dieses präzisen Zusammenwirkens sind punktgenaue Messungen in inhomogenen Objekten möglich. Das erzeugte Signal weist dabei ebenfalls Lasereigenschaften auf, mit dem Vorteil, dass es auch in größeren Entfernungen noch detektiert werden kann. Diese Techniken eignen sich sowohl zur Konzentrations- als auch zur Temperaturbestimmung mit einer hohen Ortsauflösung. Allerdings sind bei nichtlinearen Verfahren experimenteller Aufbau und Quantifizierung der Ergebnisse sehr aufwendig.

Verfahren mit Probenentnahme - Molekularstrahl-Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Verfahren, wie z.B. die **Molekularstrahl-Massenspektrometrie (*molecular beam mass spectrometry, MBMS*)** sind weitere, etablierte Nachweismethoden in der Chemie [22]. Die Analysemöglichkeiten sind bei der MBMS abhängig von der Ionisierungsmethode. Die **Elektronenstoßionisation** (electron impact, EI) eignet sich vor allem für die gleichzeitige Analyse von Komponentengemischen (bis zu einer Masse von ca. 300 amu) und daher für eine schnelle Übersicht.

In Kombination mit Lasern lässt sich bei der **resonanzverstärkten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI)** ein wesentlich empfindlicherer und selektiver Nachweis vornehmen. Wenn die Laserintensität in Bezug zum Absorptionskoeffizienten eines Moleküls groß ist, können zwei oder mehr Photonen absorbiert werden. Der Absorptionskoeffizient dieses Mehrphotonen-Ionisierungsprozesses lässt sich extrem steigern, wenn ein angeregter Zwischenzustand sich in Resonanz mit der Energie eines Ions befindet. Durch eine Analyse dieser ionisierten Verbindungen und Fragmente im Flugzeitmassenspektrometer lassen sich auch Massenisomere trennen. Aufgrund der hohen Absorptionsquerschnitte von aromatischen Verbindungen im UV ist z.B. ein Nachweis von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) noch in sehr kleinen Konzentrationen möglich.

Entscheidend bei dieser Methode ist allerdings, dass es sich trotz Einsatz von Lasern um ein invasives Verfahren handelt, d.h. eine Sonde zur Probenentnahme (z.B. eine Quarzdüse) erforderlich ist, die die Umgebung der Probe signifikant beeinflusst [23].



Abb. 2.3: Prinzip der klassischen Absorptionsspektroskopie.

2.2 Absorptionsspektroskopie

Ein Molekül kann durch Absorption von Strahlung innerhalb weniger Femtosekunden (10^{-15} s) von einem Zustand niedriger Energie E in einen angeregten Zustand mit höherer Energie E^* übergehen. Die Energie des eingestrahnten Photons muss dabei genau dem Abstand der beiden Energieniveaus $\Delta E = E^* - E = h\nu$ entsprechen und kann im Molekül zu elektronischen Übergängen und/oder Änderungen des Schwingungs- und Rotationszustandes führen. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ändern die Atomkerne während der kurzen Zeit eines Strahlungsübergangs näherungsweise ihre relative Lage nicht, da die Änderung des Elektronenzustandes erheblich schneller erfolgt. Dies führt zu "vertikalen Übergängen", durch die die Intensität einzelner Absorptionslinien bestimmt wird.

Die Absorption eines einzelnen Übergangs wird in der klassischen Spektroskopie gemessen, indem eine Probe mit Licht bekannter Intensität I_0 bestrahlt und die verminderte Lichtintensität I hinter der Probe detektiert wird. Die Abschwächung der Lichtintensität aufgrund der Absorption der Probe wird durch das *Lambert-Beer'sche Gesetz* beschrieben:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon \cdot c \cdot l} = e^{-\alpha \cdot l} = e^{-\sigma \cdot N \cdot l} \quad (2.1)$$

- I_0 : einfallende Lichtintensität
- I : verminderte Lichtintensität hinter der Probe
- ϵ : Extinktionskoeffizient ($\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
- c : Konzentration (mol l^{-1})
- α : Absorptionskoeffizient (cm^{-1})
- σ : Absorptionsquerschnitt (cm^2)
- N : Teilchendichte (cm^{-3})
- l : Absorptionsweg (cm)

Sofern der Extinktionskoeffizient ϵ bzw. Absorptionsquerschnitt σ der zu bestimmenden Spezies sowie der Absorptionsweg l bekannt sind, lässt sich hieraus direkt eine Konzentration bzw. Teilchendichte bestimmen. Mit einer durchstimmbaren, monochromatischen



Lichtquelle kann durch die Aufnahme der transmittierten Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge ein Absorptionsspektrum der Probe aufgenommen werden. Alternativ hierzu kann auch eine breitbandige Lichtquelle genutzt werden; in diesem Fall muss dann entweder das einfallende oder transmittierte Licht spektral zerlegt werden.

In der Absorptionsspektroskopie lassen sich aus den Messungen ohne weitere Eichung direkt quantitative Informationen gewinnen, z.B. zur Bestimmung von Konzentrationen. Inter- und intramolekulare Prozesse im angeregten Zustand (strahlungslose Deaktivierung, Energietransferprozesse der Rotation und Vibration) beeinflussen die Absorption nicht (vgl. Kap. 2.6), so dass aufwendige Kalibrationen wie bei alternativen spektroskopischen Techniken (z.B. laserinduzierte Fluoreszenz oder Photoakustische Spektroskopie) nicht erforderlich sind. Die Absorptionsspektroskopie ist damit eine universelle Methode, die unter nahezu allen Bedingungen eingesetzt werden kann. Gegenüber anderen spektroskopischen Techniken sind Absorptionstechniken (mit Laserlicht) auch einsetzbar, wenn der elektronisch angeregte Zustand nicht fluoresziert (erforderlich für LIF), der angeregte Zustand sich nicht ionisieren lässt (erforderlich für resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation, REMPI) oder niedrige Drücke am Messpunkt vorherrschen (hohe Drücke sind Voraussetzung für die PAS).

Die Bestimmung der Absorption erfolgt aus der Differenz zweier großer Messwerte. Daher ist die Sensitivität der klassischen Absorptionsspektroskopie sehr gering, was hauptsächlich auf die folgenden Ursachen zurückzuführen ist:

- Intensitätsschwankungen der Lichtquelle: Diese dürfen im Vergleich zur Absorption nur minimal sein, um zwischen Schwankungen des Lasers und einer schwachen molekularen Absorption unterscheiden zu können. Unter optimalen Bedingungen beträgt bei dieser Technik der minimal detektierbare Absorptionskoeffizient α 10^{-4} cm^{-1} .
- Kurzer Absorptionsweg: Für den Nachweis von niedrigen Konzentrationen muss der Absorptionsweg verlängert werden, um die Abschwächung des Lichtes von I_0 nach I auflösen zu können. Nicht immer lassen sich die Absorptionswege beliebig verlängern, weil beispielsweise keine ausreichende Menge der Messprobe zur Verfügung steht.

Multipasszellen

Eine Möglichkeit, bei nahezu gleicher Probenmenge längere Absorptionswege zu realisieren, bietet die Multipass-Konfiguration. Eine Multipasszelle besteht aus mindestens zwei hochreflektierenden Spiegeln, zwischen denen das Licht viele Male hin- und herreflektiert wird, wodurch der Absorptionsweg erhöht wird. Zwei häufig eingesetzte Typen von Multipasszellen sind die White-Zelle [24] und die Herriott-Zelle [25]. In der White-Zelle wird der Strahl bei jedem Umlauf auf den gleichen Strahldurchmesser refokussiert, wobei sich die Eintritts- und Austrittsfenster an verschiedenen Stellen befinden. In der Herriott-Zelle umläuft der Strahl einen nahezu konzentrischen Resonator, wobei das Licht hier an

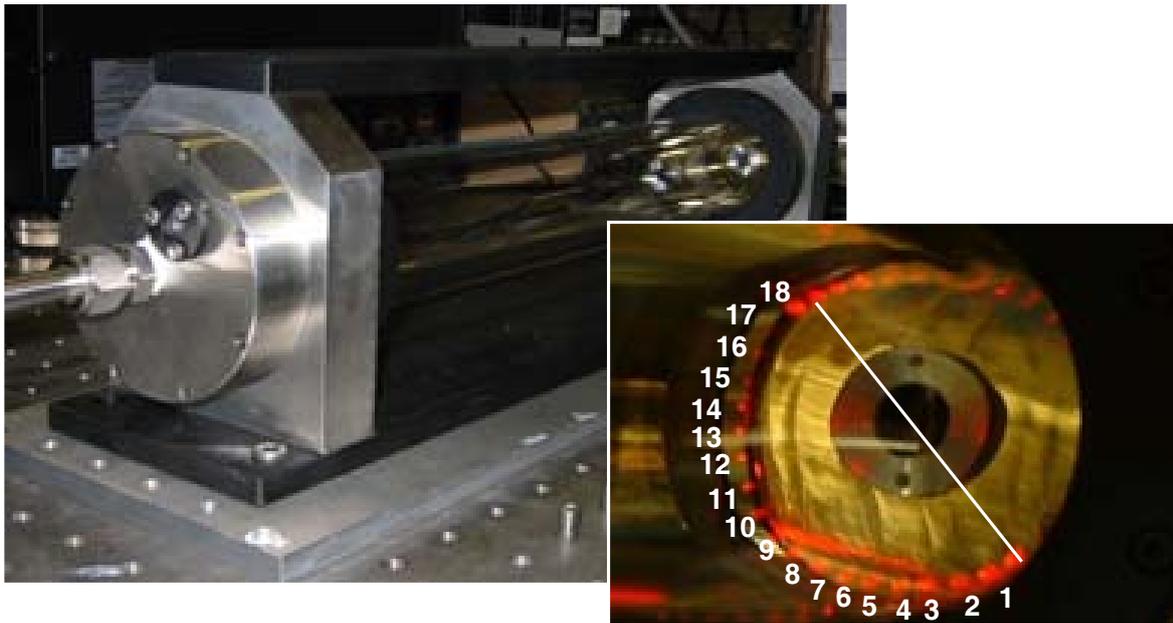


Abb. 2.4: Variante einer Multipasszelle vom Herriott-Typ (New Focus, Modell 5611), die für die Messungen von NO_2 eingesetzt wurden (vgl. Kap. 7). Erklärungen s. Text.

der gleichen Position, d.h. einer Öffnung in dem Spiegel, in die Zelle ein- und wieder austritt. In der in Abb. 2.4 gezeigten Multipasszelle passiert der Laserstrahl in insgesamt 74 Durchgängen die 404 mm lange Zelle und erreicht damit einen effektiven Absorptionsweg von 29.87 m. Im rechten Teil der Abbildung sind die ersten 18 Auftreffpunkte des (roten) Helium/Neon-Lasers auf einem der beiden Spiegel nummeriert (die scheinbar unterschiedliche Intensität ist durch die Aufnahme des Bildes bedingt).

Mit diesen Zelltypen lassen sich die Absorptionswege um bis zu zwei Größenordnungen (d.h. einen Faktor 100) erhöhen und damit auch das Detektionslimit auf bis zu 10^{-5} – 10^{-6} cm^{-1} herabsetzen. Da der Laserstrahl nach jeder Reflektion einen anderen Weg zurücklegt und gleichzeitig eine bekannte Zahl von Umläufen erfolgen soll, sind Multipasszellen schwer zu justieren. Aufgrund der fehlenden Ortsauflösung ist die Anwendung zudem in erster Linie auf homogene Gasgemische beschränkt.

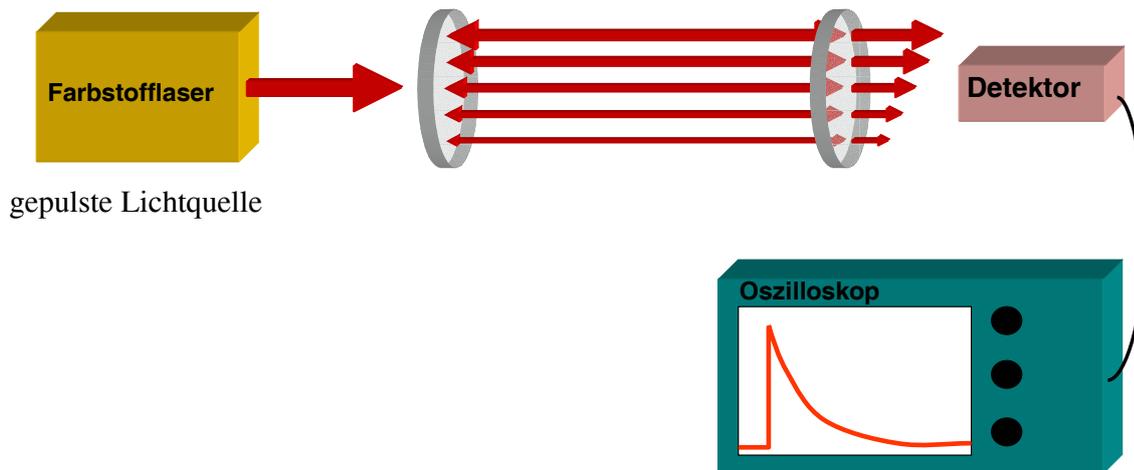


Abb. 2.5: Prinzip der Cavity Ring-down Spektroskopie: Ein Laserpuls wird durch den ersten Spiegel in einen Resonator eingekoppelt und ist dort gefangen, d.h. er wird wiederholt zwischen den Spiegeln hin- und herreflektiert. Hinter dem zweiten Spiegel wird die zeitliche Abnahme der Lichtintensität detektiert.

2.3 Cavity Ring-down Spektroskopie (CRDS)

Die Cavity Ring-down Spektroskopie (CRDS)¹ wurde 1988 von O’Keefe und Deacon [1] als neue, hocheinsensitive Absorptionstechnik zum Nachweis gasförmiger Substanzen vorgestellt. Bereits einige Jahre zuvor wurde die CRDS von Herbelin *et al.* und Anderson *et al.* zur Bestimmung des Reflexionsvermögens von dielektrischen Spiegeln eingesetzt [26, 27]. In den letzten Jahren wurden zudem einige neue Modifikationen der CRDS entwickelt, die zeigen, dass das Entwicklungspotential dieser Technik bei weitem noch nicht erschöpft ist [2–7].

Das grundlegende Prinzip eines Cavity Ring-down Experiments ist in Abb. 2.5 skizziert. Die zentrale Komponente ist ein optischer Resonator, in den ein gepulster Laserstrahl eingekoppelt wird. Der optische Resonator wird durch zwei hochreflektierende Spiegel geformt, wobei der Laserpuls zwischen diesen beiden Spiegeln gefangen ist und hin- und herreflektiert wird (daher die Bezeichnung ”cavity”). Da bei jeder Reflektion an den Spiegeln auch wieder ein kleiner Teil des Lichtes den Resonator verlässt, verringert sich die Lichtintensität in dem Resonator als eine Funktion der Zeit. Mit einem Detektor, der hinter dem zweiten Spiegel positioniert ist, kann so der zeitliche Intensitätsverlauf (*Ring-down*) des aus dem Resonator (*Cavity*) austretenden Laserpulses detektiert werden, und man erhält eine exponentiell abklingende Kurve, die *Cavity Ring-down Kurve*. Wird nun

¹Vereinzelt wird in der Literatur auch noch die Bezeichnung **Cavity Ring-down Laser Absorptionsspektroskopie (CRLAS)** verwendet.

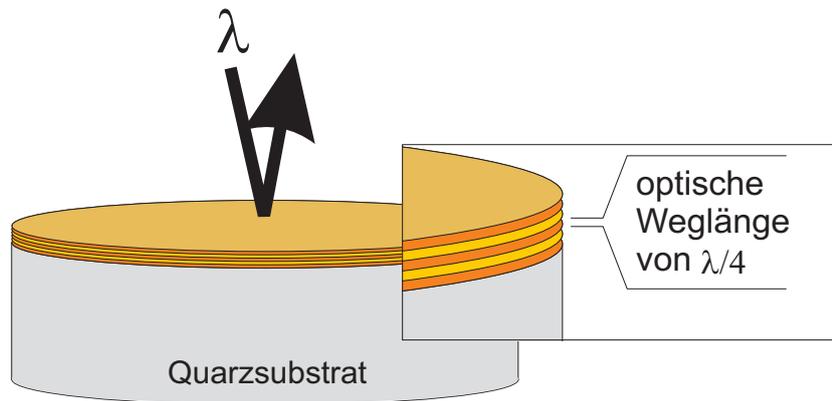


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines mehrschichtigen dielektrischen Spiegels bestehend aus alternierenden Schichten mit höherem und niedrigerem Brechungsindex. Die Dicke jeder einzelnen Schicht entspricht einem optische Weg von $1/4$ der zentralen Wellenlänge.

in den Resonator ein absorbierendes Medium eingebracht, so verringert sich aufgrund der Absorption die Intensität des Laserpulses schneller. Aus den beiden Abklingkurven einer leeren und einer gefüllten Cavity lässt sich nun quantitativ die Absorption berechnen. Die Cavity Ring-down Spektroskopie ist extrem sensitiv. Durch die langen Abklingzeiten des Laserpulses im Resonator (bis zu einige $10\ \mu\text{s}$) passiert der Laserstrahl das absorbierende Medium sehr häufig und ermöglicht damit extrem lange effektive Absorptionswege. Bei Spiegelreflektivitäten von bis zu 99.999 % kann die Anzahl der Umläufe eines Laserpulses mehr als 10.000mal erfolgen. Damit können Absorptionswege bis in den km-Bereich realisiert werden, so dass auch noch extrem kleine Konzentrationen bis in den ppt-Bereich nachgewiesen werden können. Die Messung eines zeitlichen Abklingsignals anstatt absoluter ("statischer") Intensitäten macht die CRDS darüber hinaus nahezu unabhängig von Intensitätsschwankungen der Laserquelle. Außerdem können aufgrund der geringen Intensität des Laserpulses in der Cavity (Pulsenergie von nur einigen $10\ \text{nJ/Puls}$) sowohl Sättigungseffekte [28] als auch eine Beeinflussung der Probe (z.B. durch lichtinduzierte Reaktionen) weitestgehend ausgeschlossen werden.

2.3.1 Resonator

Der Resonator wird von mindestens zwei hochreflektierenden Spiegeln begrenzt. Der Güte der Cavity Ring-down Spiegel kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da die Sensitivität einer Messung entscheidend von ihrer Qualität bestimmt wird. Generell werden mehrschichtige, dielektrische Spiegel verwendet, weil sie eine höhere Reflektivität als metallische Spiegel aufweisen. Dielektrische Spiegel sind zudem auch gegenüber chemisch aggressiven Verbindungen (z.B. NO_2) resistent und können damit universell in der Cavity Ring-down Spektroskopie eingesetzt werden (vgl. Kap. 7).



Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Aufbau eines typischen hochreflektierenden Spiegels: Auf einer Quarzplatte werden bis zu vierzig dielektrische Schichten aufgetragen, die alternierend einen hohen und einen niedrigen Brechungsindex aufweisen. Brechungsindex und Dicke der Schichten werden dabei so gewählt, dass der optische Weg durch eine Schicht jeweils $1/4$ der zentralen Wellenlänge² entspricht, so dass die reflektierenden Teilwellen der einzelnen Schichten konstruktiv interferieren [30]. Sehr hohe Reflektivitäten werden nur in einem Bereich von 5 – 10% der zentralen Wellenlänge erreicht, d.h. für die Abdeckung eines größeren Spektralbereiches ist eine Vielzahl von Spiegelsätzen erforderlich.

Im sichtbaren und insbesondere im infraroten Spektralbereich sind heute Reflektivitäten von bis zu 99.999% technisch realisierbar³ [31, 32]. Im UV-Bereich ist hingegen die Reflektivität deutlich geringer, da aufgrund des starken Streuvermögens der bisher zur Verfügung stehenden Dielektrika die Herstellung hochwertiger Resonator-Spiegel problematischer ist (vgl. hierzu auch Tab. 3.2).

2.3.2 Mathematische Beschreibung

Der Laserpuls ist nach der Einkopplung im Resonator gefangen und wird entlang der optischen Achse an den Spiegeloberflächen mehrfach reflektiert, wobei die Intensität der Lichtwelle bei jeder Reflexion exponentiell abnimmt. Die Umlaufzeit eines Laserpulses im Resonator beträgt $t_r = 2d/c$ (mit dem Spiegelabstand d und der Lichtgeschwindigkeit c). Betrachtet man zunächst den Fall, dass die Laserpulsdauer t_{Puls} kleiner ist als die Umlaufzeit im Resonator t_r (r : *roundtrip*), so bilden sich keine Interferenzen, d.h. Modenstrukturen, in dem Resonator aus. Das detektierbare Signal lässt sich für diesen Fall theoretisch berechnen und ist in Abb. 2.7 dargestellt.

Befindet sich kein absorbierendes Medium in dem Resonator, d.h. die Cavity ist leer, so werden die Verluste ausschließlich durch das Reflexionsvermögen R der Spiegeloberflächen bestimmt. Nach dem ersten Durchgang wird damit zunächst auf dem Detektor die Intensität I_0 gemessen:

$$I_0 = \mathfrak{S}^2 I_{init} \quad \text{mit} \quad \mathfrak{S} = 1 - R \quad (2.2)$$

Wobei mit \mathfrak{S} die Transmission der Spiegel bezeichnet und mit I_{init} die Intensität des Laserstrahls vor der Einkopplung in den Resonator beschrieben wird. Mit jedem Umlauf im Resonator, d.h. nach einer Umlaufzeit t_r , verringert sich die Intensität des Laserpulses $I(t)$ mit dem Quadrat der Spiegelreflektivität R , die für beide Spiegel identisch ist:

$$I(t + t_r) = R^2 I(t) \quad (2.3)$$

²Die optische Dicke von $1/4$ resultiert aus dem Zusammenhang, dass die Reflexion an einer jeweils höherbrechenden Schicht mit einem Phasensprung von π verbunden ist, während an den Grenzflächen von hoch- zum niedrigbrechenden Material dieser Phasensprung nicht auftritt [29].

³Die bisher höchste Reflektivität eines Resonatorspiegels ist mit 99.9994% im nahen Infrarot bei 1064 nm gemessen worden [31].

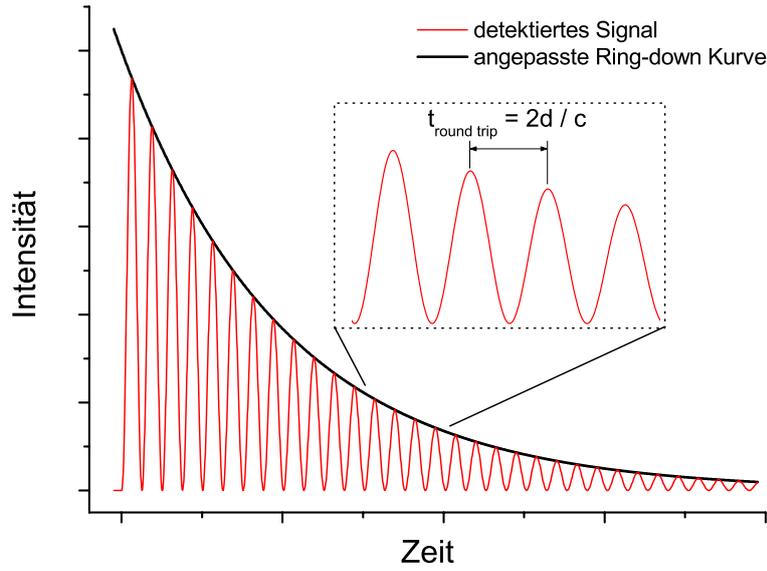


Abb. 2.7: Theoretisch berechnetes Signal eines optischen Resonators für den Fall, dass die Laserpulsdauer t_{Puls} kleiner ist als die Umlaufzeit t_r . Die Intensitätsmaxima befinden sich im Abstand von $t_r = 2d/c$ und nehmen exponentiell ab.

Nach n Umläufen im Resonator beträgt die verminderte Intensität auf dem Detektor damit nur noch:

$$I(t + nt_r) = R^{2n} I(t) = e^{2n \ln R} I(t) \quad (2.4)$$

Die Intensitätsabnahme verläuft somit exponentiell als Funktion der Zeit. Da die Resonatorspiegel eine hohe Reflektivität von nahezu eins aufweisen, kann $\ln R$ durch $-(1-R)$ angenähert werden. Ersetzt man zudem die diskrete Zahl der Umläufe n durch t/t_r , so ergibt sich:

$$I(t) = e^{-2t(1-R)/t_r} I(0) = e^{(-t/\tau_0)} I(0) \quad (2.5)$$

Die charakteristische Zeit, innerhalb derer die eingestrahlte Intensität I_0 auf $1/e$ abgefallen ist, wird auch als die *Cavity Ring-down Zeit* τ_0 bezeichnet und wird bei gegebenen Spiegelabstand d nur durch die Spiegelreflektivität R bestimmt:

$$\tau_0 = \frac{d}{c(1-R)} \quad (2.6)$$

Die Spiegelreflektivität $R(\nu)$ bei einer bestimmten Wellenlänge lässt sich dementsprechend aus der Ring-down Zeit τ_0 des leeren Resonator ermitteln:

$$R(\nu) = e^{\left(-\frac{d}{c \cdot \tau_0(\nu)}\right)} \quad (2.7)$$

Befindet sich nun im Resonator ein absorbierendes Medium, so wird die Lichtintensität zusätzlich zu den Verlusten an den Spiegeln bei jedem Durchgang durch den Absorber reduziert. Sofern die Absorption dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* folgt, verringert sich

die Lichtintensität weiterhin monoexponentiell und es wird eine verringerte Ring-down Zeit τ_{Abs} beobachtet:

$$\tau_{Abs}(\nu) = \frac{d}{c[(1 - R) + \alpha(\nu)L]} \quad (2.8)$$

$\alpha(\nu)$: molekül- und wellenlängenspezifischer Absorptionskoeffizient
 L : Absorptionsweg im Medium

Der Absorptionskoeffizient α ist dabei das Produkt des molekül- und wellenlängenspezifischen Absorptionsquerschnitts $\sigma(\nu)$ und der Teilchendichte N . Für den allgemeinen Fall verschiedener absorbierender (und streuender) Spezies und einer inhomogenen Verteilung ergibt sich damit aus Gleichung 2.8:

$$\tau_{Abs}(\nu) = \frac{d}{c[(1 - R) + \sum_i \sigma_i(\nu) \int_0^z N_i(z) dz]} \quad (2.9)$$

Der Absorptionskoeffizient α berechnet sich entsprechend aus der Ring-down Zeit der leeren Cavity τ_{leer} sowie der Ring-down Zeit bei zusätzlicher Absorption τ_{Abs} :

$$\alpha(\nu) = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_{Abs}} - \frac{1}{\tau_{leer}} \right) \quad (2.10)$$

Der hierfür angenommene monoexponentielle Verlauf der Ring-down Kurve wird nur beobachtet, sofern die Bandbreite des anregenden Laserlichtes schmaler ist als die Absorptionslinie (der absorbierenden Spezies), und die Konzentration während der Messung konstant bleibt.

2.3.3 Modenstruktur in einem Resonator

Bei den bisherigen Überlegungen wurde davon ausgegangen, dass die Pulsdauer des Lasers t_{Puls} kleiner ist als die Umlaufzeit im Resonator t_r . In der Praxis ist die Laserpulsdauer aber oftmals größer und es kommt zu einer Überlagerung des Laserpulses im Resonator. So beträgt beispielsweise die Umlaufzeit in einem Resonator von 0.70 cm Länge 4.67 ns – typische Laserpulslängen liegen zwischen 7 – 20 ns. Durch die Überlagerung der Laserpulse im Resonator bildet sich durch Interferenz eine Modenstruktur aus, bei der bestimmte Frequenzen verstärkt und andere abgeschwächt werden.

Die soeben beschriebenen mathematischen Zusammenhänge sind zwar weiterhin gültig [33], allerdings ergeben sich einige experimentelle Besonderheiten. Dieser Abschnitt behandelt einige grundlegende Aspekte optischer Resonatoren, die Ausbildung von Modenstrukturen und die damit verbundenen Effekte bei der lückenlosen Detektion spektroskopischer Übergänge sowie dem Strahldurchmesser in der Cavity und somit der erzielbaren Ortsauflösung [33–37].

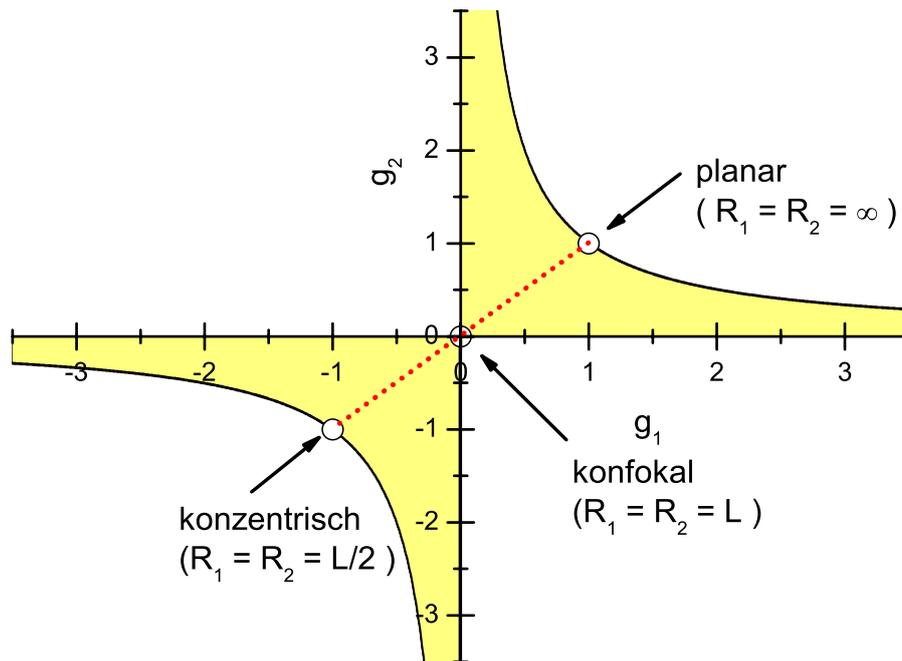


Abb. 2.8: Stabilitätsdiagramm für einen 2-Spiegel Resonator. Stabile, symmetrische Resonatoren liegen entlang der diagonalen Achse in der $g_1 = g_2$ Ebene [38, 39].

Stabilitätskriterien

Einen stabilen optischen Resonator kann der Laserstrahl viele Male durchlaufen und verlässt dabei die Resonatorachse nicht. Im Gegensatz dazu führt ein instabiler Resonator zum Ausbrechen des Strahls, d.h. dieser entfernt sich immer mehr von der Achse und verlässt schließlich den Resonator.

Maßgeblich für die Stabilität eines Resonators sind der Krümmungsradius r der plankonkaven Spiegel in Verbindung mit dem Abstand d zwischen den beiden Resonatorspiegeln. Zur Klassifizierung von Resonatoren wird das Stabilitätskriterium g definiert [38, 39]:

$$g_1 = 1 - \frac{d}{r_1} \quad \text{und} \quad g_2 = 1 - \frac{d}{r_2} \quad (2.11)$$

Ein aus zwei Spiegel bestehender Resonator ist demnach stabil, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$0 \leq g_1 g_2 \leq 1 \quad (2.12)$$

Diese Randbedingungen für einen stabilen Resonator können auch anschaulich in einem Stabilitätsdiagramm dargestellt werden, in dem g_2 gegen g_1 aufgetragen wird, wie es in Abb. 2.8 gezeigt ist. Jeder Punkt, der in diesem Diagramm innerhalb des schraffierten Bereiches fällt, repräsentiert ein stabiles periodisch fokussierendes System, in dem ein gaußförmiger Strahl hin- und herreflektiert, sofern die Spiegeloberflächen ausreichend



groß sind. Alle Punkte außerhalb des schraffierten Bereiches korrespondieren zu instabilen Systemen.

Für die (gepulsten) CRDS-Messungen werden üblicherweise symmetrische Resonatoren benutzt, d.h. die beiden Spiegel haben identische Krümmungsradien ($r = r_1 = r_2$), so dass gilt: $g = g_1 = g_2 = 1 - d/r$. Im Diagramm ist der Stabilitätsbereich für diesen Resonatortyp durch die gestrichelte Linie dargestellt, die von $g = 1$ (planar) über $g = 0$ (konfokal) nach $g = -1$ (konzentrisch) geht. Es sollte betont werden, dass diese drei Extrema am Rand des Stabilitätsbereiches liegen und daher zur Instabilität neigen. Für die CRDS werden daher vorzugsweise Resonatoren mit $g > -1$ bzw. $g < 1$ gewählt. In der Literatur finden sich CRDS-Experimente mit stabilen Resonatoren im Bereich von $g = -0.8$ bis $g = 0.946$ [39]. Theoretische Berechnungen zeigten kürzlich, dass der g -Wert auch ein weiteres Kriterium für das Design eines optimalen Ring-down Resonators liefert. Demnach zeigen sich Resonatoren mit einem Wert von $g \approx 0.5$ am unsensibelsten gegenüber Dejustagen [39].

Longitudinale Moden

Durch die Überlagerung des Laserpulses mit sich selbst entsteht im Resonator eine stehende Welle, durch die sich im allgemeinen longitudinale und transversale Moden ausbilden können. Die axialen bzw. longitudinalen Moden entstehen, wenn die Resonatorlänge einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge entspricht:

$$\nu_q = q * \frac{c}{2d} \quad (2.13)$$

Zwischen zwei benachbarten longitudinalen Moden ergibt sich damit folgender Frequenzabstand $\Delta\nu$:

$$\Delta\nu = \nu_{q+1} - \nu_q = \frac{c}{2d} \quad (2.14)$$

Bei einem Spiegelabstand von $d = 0.70$ m sind die longitudinalen Moden beispielsweise in einem Abstand von 214 MHz separiert⁴. In Abb. 2.9 ist die longitudinale Modenstruktur in einem Resonator zusammen mit dem Linienprofil eines Absorbers und eines Laserpulses schematisch dargestellt. Die Energie des einstrahlenden Laserpulses wird in den entstehenden Resonatormoden gespeichert. Ein Farbstofflaser mit einer typischen Linienbreite von einigen GHz regt immer mehrere Moden im Resonator gleichzeitig an, während beispielsweise ein kontinuierlich strahlender Diodenlaser mit einer Linienbreite von nur einigen MHz durchaus zwischen zwei Moden "fallen" kann⁵. Nur wenn die Laserenergie in (mindestens) einer Resonatormode gespeichert ist und diese mit dem Linienprofil des Absorbers überlappt, wird der Laserstrahl durch die Absorption abgeschwächt und ein

⁴Dieser Modenabstand wird häufig auch als der freie spektrale Bereich (*free spectral range*, FSR) bezeichnet.

⁵In Kap. 2.4 wird beschrieben, wie schmalbandige Laser mit einer Resonatormode in Resonanz gebracht werden können.



entsprechendes Ring-down Signal kann beobachtet werden. Damit ein Absorptionsspektrum nach dem *Lambert-Beer'schen Gesetz* mit der CRDS gemessen werden kann, muss daher die Absorptionslinie mit einer Mode übereinstimmen bzw. breiter sein als der Abstand zweier benachbarter Moden.

Würde in dem oben genannten Beispiel (mit dem Spiegelabstand $d = 0.70$ m) ein Absorber mit einer Linienbreite kleiner als 214 MHz vorliegen, so besteht die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Absorptionsübergang "zwischen" zwei Resonatormoden fällt. Es würde damit zu keiner Überlappung zwischen Laserpuls und Absorber kommen und somit würde auch kein vermindertes Ring-down Signal beobachtet werden, d.h. die Resonanz wäre für die CRDS unsichtbar. Derartig schmale Absorptionsübergänge werden allerdings nur bei tiefen Temperaturen und gleichzeitig niedrigen Drücken (z.B. im Molekularstrahl) beobachtet. In Hochtemperaturprozessen unterliegen die Absorptionsübergänge diversen Verbreiterungsmechanismen (vgl. Kap. 3.4.2), d.h. die Absorptionslinien sind in der Regel immer breiter als der Modenabstand.

Anhand der Abb. 2.9 ist auch noch eine weitere Bedingung der CRDS zu erkennen: Die Linienbreite des Absorbers sollte breiter sein als die Linienbreite des Laserpulses, da andernfalls keine monoexponentielle sondern eine multiexponentielle Abklingkurve beobachtet wird, die die Auswertung der Ring-down Kurven erschwert – diese nichtlinearen Effekte werden in Kap. 4.1 eingehend behandelt.

Transversale Moden

Neben den longitudinalen Moden, die stehenden Wellen entlang der z-Achse des Resonators entsprechen, kann sich auch eine transversale Modenstruktur in einem Resonator ausbilden. Da diese Felder senkrecht zu der Resonatorachse stehen, spricht man auch von TEM_{mn} -Moden⁶. Die Frequenzen für diese Moden höherer Ordnung sind gegeben durch [40]:

$$\nu_{(qmn)} = \frac{c}{2d} \left[q + 1 + (m + n + 1) \frac{1}{\pi} \arccos \sqrt{g_1 g_2} \right] \quad (2.15)$$

q gibt den Index der Longitudinalmode, die Indizes m und n geben die Ordnung der Transversalmode an. Die zusätzlichen Transversalmoden verringern die Frequenzabstände und erhöhen dadurch das Nachweisspektrum im optischen Resonator. Dadurch lassen sich auch Übergänge von Absorbern detektieren, deren Linienbreite schmaler ist als der Frequenzabstand der longitudinalen Moden.

Ein Kontinuum bei der Modenstruktur in einem Resonator kann erzeugt werden, wenn das Verhältnis transversaler zu longitudinaler Modenabstände irrational ist. Experimentell wird ein solches Kontinuum einfach realisiert, indem man folgende Bedingungen erfüllt: Erstens darf keine spezielle, so genannte *mode matching*-Optik für die Lichteinkopplung in die Cavity verwendet werden. Zweitens müssen die Stabilitätsbedingungen

⁶ TEM_{mn} : Transversale Elektrische und Magnetische Mode mit den Indizes (m,n), die die Anzahl der Knotenebenen in x- bzw. y-Richtung angeben [29].

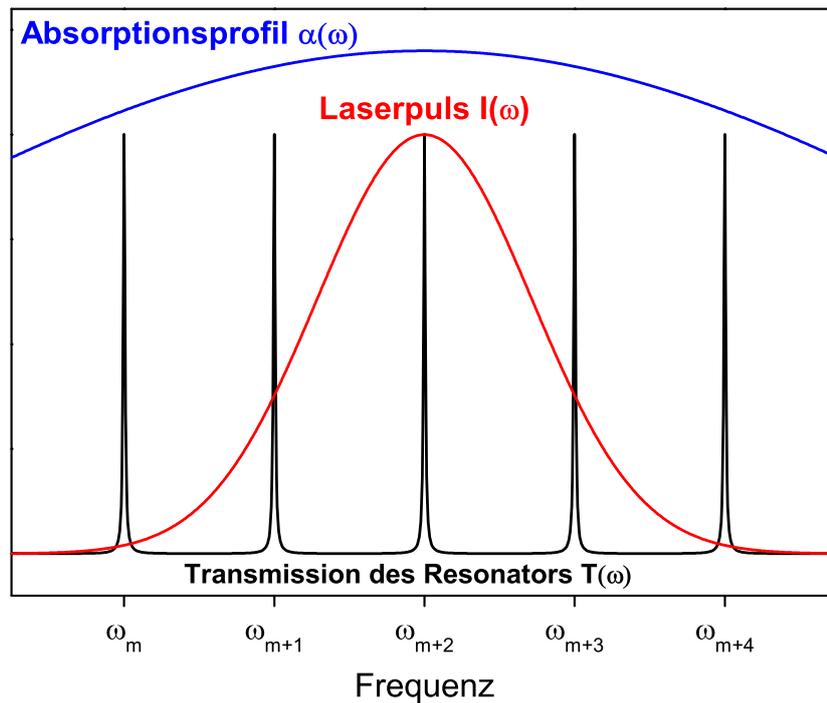


Abb. 2.9: Linienprofile des Absorbers, des Laserpulses und der longitudinalen Moden des Resonators. Die Absorptionslinie ist breit im Vergleich zum Abstand der Frequenzen der longitudinalen Resonatormoden.

eines Resonators erfüllt sein, und drittens darf das Verhältnis von Spiegeldurchmesser zu Resonatorlänge nicht zu gering sein, um sicherzustellen, dass die transversalen Moden auch in der Cavity verbleiben. Schließlich muss noch gewährleistet werden, dass alle angeregten Moden im Resonator mit der gleichen Effizienz detektiert werden, da die transversalen Moden räumlich weiter ausgedehnt sind⁷.

Durch dieses Kontinuum an Moden – auch "weiße Cavity" genannt – ergibt sich die Möglichkeit, auch Absorptionsübergänge zu detektieren, die sonst zwischen zwei longitudinalen Moden fallen würden. Aufgrund der räumlich ausgedehnten transversalen Moden ist allerdings die Ortsauflösung reduziert, so dass in inhomogenen Untersuchungsobjekten wie Plasmen oder Flammen die räumliche Verteilung molekularer Spezies nicht genau ermittelt werden kann. Darüber hinaus können die Abklingkurven auch einen multiexponentiellen Verlauf aufweisen, der die Interpretation erschweren kann. Ein streng monoexponentielles Abklingen der Lichtintensität wird idealerweise nur beobachtet, wenn eine einzelne longitudinale Mode in dem Resonator abklingt⁸.

⁷Sind die effektiven Detektionsflächen zu gering, sollte das Licht auf den Detektor fokussiert werden.

⁸Die Anregung einer einzelnen longitudinalen Mode in Verbindung mit einer höheren Intensität auf dem Detektor ist auch der Grund für die nochmals höhere Sensitivität der cw-CRDS gegenüber der CRDS (vgl. Kap. 2.4).

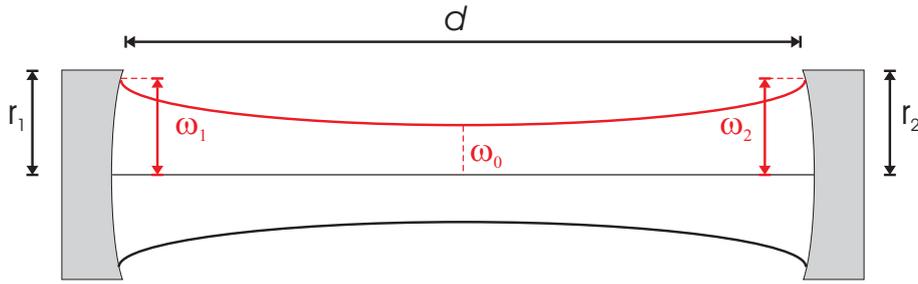


Abb. 2.10: Strahlverlauf eines gaußförmigen Laserstrahls in einem symmetrischen Resonator mit Strahltaillen im Zentrum (ω_0) und auf den Spiegeln (ω_1, ω_2).

Die Beobachtung eines monoexponentiellen Signals garantiert aber noch nicht, dass auch wirklich nur eine einzelne Mode in den Resonator eingekoppelt ist, da dies auch durch die Anregung (mehrerer) transversaler Moden und/oder durch einen langsamen Detektor hervorgerufen werden kann. Eine bessere Kontrolle liefert hier die Visualisierung der Modenstruktur mittels einer CCD-Kamera⁹ hinter dem Auskoppelspiegel des Resonators [36, 41] (vgl. Kap. 3.1.4).

Für eine weitergehende Diskussion der Modenstruktur in einem Ring-down Resonator und die damit verbundenen Effekte sei auf die Arbeiten von Zalicki und Zare [33], Martin *et al.* [34], Lehmann und Romanini [35], Hodges *et al.* [36] bzw. Scherer *et al.* [37] verwiesen.

Ortsauflösung

Für die Untersuchung von inhomogenen Objekten (z.B. der Reaktionszone einer Flamme – vgl. Abb. 5.4) ist die räumliche Auflösung bei den Messungen von großer Bedeutung. Die Ortsauflösung wird durch den Strahlverlauf im Resonator bestimmt, der für einen gaußförmigen Laserstrahl in einem symmetrischen Resonator in Abb. 2.10 schematisch dargestellt ist. Die maximale räumliche Auflösung wird durch das Einkoppeln der Transversalmode niedrigster Ordnung – der TEM₀₀ Mode – erreicht. Die Radien des Laserstrahls¹⁰ sind für einen TEM₀₀-Strahl im Zentrum des Resonators durch ω_0 bzw. auf den Resonatorspiegeln durch ω_1 und ω_2 gegeben [42]:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda d}{\pi} \sqrt{\frac{g_1 g_2 (1 - g_1 g_2)}{(g_1 + g_2 - 2g_1 g_2)^2}}} \quad (2.16)$$

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\lambda d}{\pi} \sqrt{\frac{g_2}{g_1 (1 - g_1 g_2)}}} \quad \text{und} \quad \omega_2 = \sqrt{\frac{\lambda d}{\pi} \sqrt{\frac{g_1}{g_2 (1 - g_1 g_2)}}} \quad (2.17)$$

⁹CCD: charged-coupled device

¹⁰Als Maß für diese Radien gilt der Abstand vom Maximalwert bis zu dem Punkt, an dem die Intensität auf $(1/e)^2 \approx 0.13$ des Maximalwertes abgefallen ist.



Für einen typischen Resonator mit einer Länge von 70 cm und einer Spiegelkrümmung von 1 m betragen beispielsweise bei einer Wellenlänge von $\lambda = 620$ nm die (theoretischen) Radien des Laserstrahls $\omega_0 = 0.31$ mm bzw. $\omega_{1/2} = 0.38$ mm. Bei Verwendung kürzerer Wellenlängen werden die Strahlradien geringer, d.h. die Ortsauflösung steigt.

Der Laserstrahl wird durch spezielle Optiken vor der Einkopplung in die Cavity räumlich gefiltert, so dass sich neben der TEM₀₀ keine weiteren Moden in der Cavity ausbilden, die eine Vergrößerung des Strahlradius bewirken würden. Darüber hinaus erschwert die Verwendung von Resonatorspiegeln mit einem geringen Durchmesser [43] bzw. die Einbringung einer oder mehrerer Lochblenden [36, 44] die Ausbildung transversaler Moden höherer Ordnung. Mit diesen Maßnahmen lassen sich Strahldurchmesser im Bereich von ≤ 0.5 mm erzielen, die eine ausreichend hohe Ortsauflösung, z.B. für die Untersuchung von Flammen, gewährleisten.

2.3.4 Sensitivität der CRDS

Die Sensitivität wird durch den minimal detektierbaren Absorptionskoeffizienten α_{min} definiert. Für die Bestimmung von α aus einem CRD-Spektrum ist bei bekanntem Spiegelabstand d und Absorptionsweg l die Bestimmung zweier Abklingzeiten erforderlich: die Ring-down Zeit der leeren Cavity τ_{leer} , sowie die Ring-down Zeit bei zusätzlicher Absorption τ_{abs} :

$$\alpha(\nu) \frac{l}{d} = \frac{1}{c\tau_{abs}} - \frac{1}{c\tau_{leer}} = \frac{\tau_{leer} - \tau_{abs}}{c\tau_{leer}\tau_{abs}} \quad (2.18)$$

In der Regel erfolgt die Bestimmung von τ_{leer} aus der Basislinie des aufgenommenen Spektrums, die in einem Linienspektrum einfach anhand des nicht-resonanten Bereichs zu ermitteln ist. Die hieraus resultierende Ring-down Zeit ist aufgrund von eventuell vorhandener Untergrundabsorption in der Regel etwas geringer als die Ring-down Zeit der leeren Cavity.

Die minimal detektierbare Absorption, d.h. die Sensitivität einer CRDS-Messung, hängt damit neben der Reflektivität der Spiegel nur von der Genauigkeit ($(\Delta\tau/\tau)_{min}$) ab, mit der die Ring-down Zeit bestimmt werden kann [33]:

$$(\alpha(\nu)l)_{min} = (1 - R) \left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right)_{min} \quad (2.19)$$

Die Genauigkeit bei der Bestimmung von τ wird durch viele experimentelle Faktoren beeinflusst, z.B. durch das Lasersystem (Linienbreite, Moden und Leistung), den Resonator (Spiegelreflektivität und Moden), den Detektor, sowie die Datenspeicherung, Digitalisierung und Auswertung. In den meisten CRDS-Experimenten liegt die erzielbare Genauigkeit in der Größenordnung von einem Prozent. Der Absorptionskoeffizient, der unter diesen Bedingungen noch detektiert werden kann, ist in Tab. 2.1 für eine Resonatorlänge von 1 m für verschiedene Spiegelreflektivitäten berechnet. Für eine hohe



| Spiegelreflektivität | Ring-down Zeit | effektiver Absorptionsweg | min. detektierbarer Absorptionskoeffizient |
|----------------------|----------------|------------------------------|--|
| R = 99 % | 333.6 ns | 100 m | $\alpha_{min} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ |
| R = 99.6 % | 833.9 ns | 250 m | $\alpha_{min} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ |
| R = 99.9 % | 3335.6 ns | 1 km | $\alpha_{min} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ |
| R = 99.97 % | 11118.8 ns | 3.333 km | $\alpha_{min} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ |
| R = 99.99 % | 33356.4 ns | 10 km | $\alpha_{min} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ |
| R = 99.999 % | 333564 ns | 100 km | $\alpha_{min} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ |

Tab. 2.1: Zusammenhang zwischen der Spiegelreflektivität, der Ring-down Zeit, dem effektiven Absorptionsweg sowie dem minimal detektierbaren Absorptionskoeffizienten. Die Werte wurden für einen Spiegelabstand von $d = 1 \text{ m}$ und eine Ungenauigkeit von 1 % in der Bestimmung der Ring-down Zeit berechnet.

Sensitivität der CRDS ist demnach nur eine geringe Genauigkeit von ca. 1 % in der Bestimmung der Cavity Ring-down Zeit notwendig. Da sich der Absorptionskoeffizient aus der Teilchenzahl und dem Absorptionsquerschnitt zusammensetzt (vgl. Gl. 2.3), lassen sich Spezies mit einem großen Absorptionsquerschnitt, wie z.B. Quecksilber, noch in extrem kleinen Konzentrationen bis in den ppt-Bereich nachweisen [45, 46].

2.4 Continuous-wave CRDS (cw-CRDS)

Gepulste Lasersysteme bilden in der Regel breitbandige Laserpulse aus¹¹, d.h. es werden immer gleichzeitig mehrere Moden angeregt, was zur Limitierung der Sensitivität führt. Eine Alternative bietet die Verwendung von kontinuierlich strahlenden Lasern (cw-Laser) als Lichtquelle für die CRDS, wie sie von Lehmann 1994 [47] vorgeschlagen und von Romanini 1997 experimentell umgesetzt wurde [48–50]. In der cw-CRDS¹² wird ein cw-Laserstrahl in einen Resonator eingekoppelt (Abb. 2.11). Im Gegensatz zur gepulsten CRDS wird allerdings zunächst ein Anstieg der Lichtintensität in der Cavity bis auf ein konstantes Niveau beobachtet (*Build-up*), d.h. es wird Energie in dem Resonator "gespeichert". Wird nun der Laserstrahl kurzzeitig unterbrochen, so beginnt der eigentliche Ring-down Prozess. Diese An- und Abschaltung des Lasers kann beispielsweise mechanisch durch ein so genanntes Chopperwheel [52, 53] oder optoelektronisch durch eine Pockelszelle bzw. einen akusto-optischen Modulator (AOM) [54] erfolgen.

¹¹Aufgrund der Fourier-Limitierung liegt die Grenze der Laserbandbreite bei einigen 100 MHz. Der in dieser Arbeit für hochaufgelöste CRDS-Messungen eingesetzte single-mode, tunable Laser (STL) weist beispielsweise eine Laserlinienbreite von 200 MHz auf (vgl. Kapitel 4.3).

¹²In der Literatur hat sich für die Cavity Ring-down Spektroskopie mit einem cw-Laser der Begriff cw-CRDS etabliert, auch wenn es sich hierbei nicht um eine klassische cw-Technik handelt. Gelegentlich wird auch die Bezeichnung Cavity Leak-out Spektroskopie (CALOS) verwendet [51].

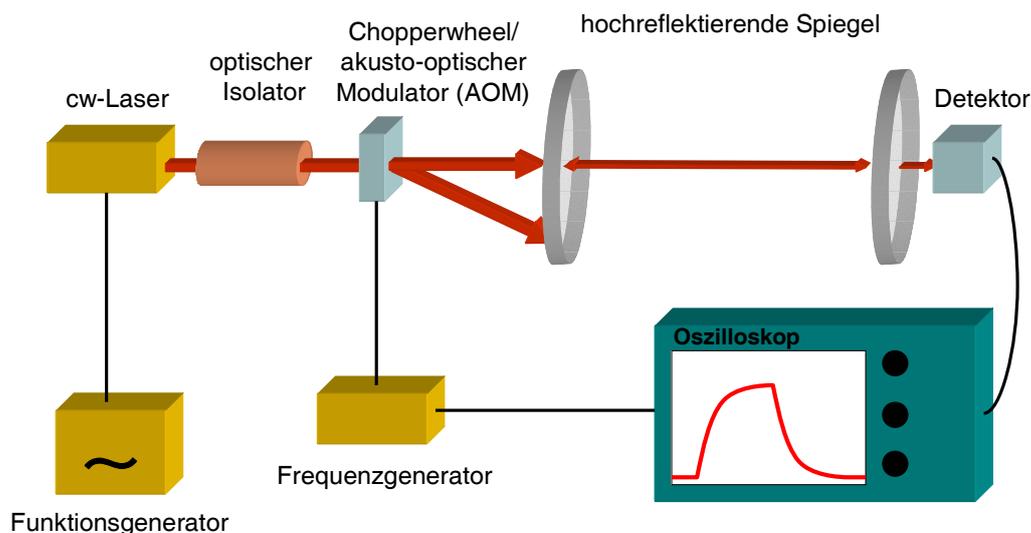


Abb. 2.11: Schematischer Aufbau eines continuous-wave CRDS Experiments: Durch die Einkopplung eines cw-Laserstrahls in den Resonator steigt die Lichtenergie auf ein konstantes Niveau an. Wenn nun der Laserstrahl mittels eines Modulators für einige μs abgeschaltet wird, lässt sich der Ring-down Prozess beobachten.

Da eine hohe Lichtintensität im Resonator aufgebaut wird, ist nur eine geringere Laserenergie erforderlich, und Diodenlaser mit nur einigen Milliwatt Leistung können sehr gut als Lichtquelle eingesetzt werden. Die Linienbreite dieser Diodenlaser ist sehr gering – typischerweise einige wenige MHz – und ermöglicht damit auch die gezielte Anregung einer einzelnen longitudinalen Mode im Resonator. Aufgrund der hohen Lichtintensität im Resonator eignen sich zur Detektion des Signals an Stelle von Photomultipliern auch Photodioden, die zwar weniger sensitiv sind, aber ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen. Insgesamt resultiert daraus eine höhere Anpassungsgenauigkeit der Exponentialkurve, d.h. eine höhere Genauigkeit bei der Bestimmung von τ , woraus letztlich eine höhere Sensitivität resultiert (vgl. Kap. 2.3.4).

Ein weiterer Vorteil der cw-CRDS sind die schnellen Messzyklen. Im Gegensatz zur gepulsten CRDS, bei der die Datenaufnahme der Ring-down Kurven durch die extern vorgegebene Repetitionsrate des Lasers bestimmt wird, sind bei der cw-CRDS Intensitätsaufbau- und Abklingzyklen bis in den kHz-Bereich möglich. Damit kann in vergleichbarer Messzeit über mehrere tausend Ring-down Kurven gemittelt werden bzw. können die Intervalle zwischen zwei Messung erheblich verkürzt werden.

Der Einsatz von schmalbandigen, kontinuierlich strahlenden Lasern führt allerdings zu einer höheren Komplexität des experimentellen Aufbaus. So ist z.B. zum Schutz des cw-Lasers vor optischen Rückkopplungen durch den Rückreflex des ersten Resonatorspiegels ein optischer Isolator (Faraday Isolator) erforderlich. Weiterhin ist eine spektrale Überlappung zwischen der Laserfrequenz und der Frequenz der Resonatormoden nicht mehr direkt gegeben, wie es in Abb. 2.12 verdeutlicht ist, da die Linienbreite des

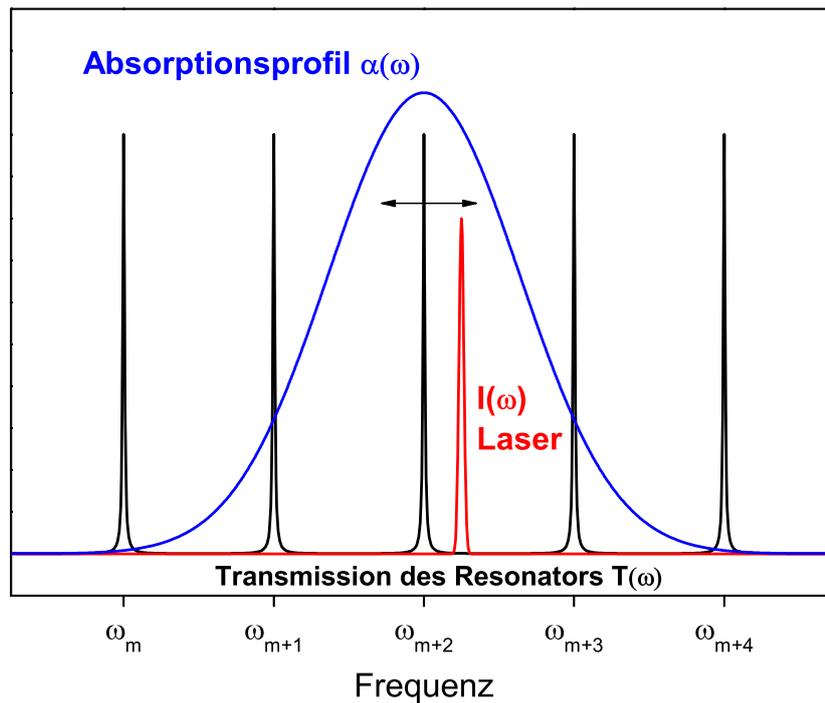


Abb. 2.12: Linienprofile eines Absorbers, des Laserpulses und der longitudinalen Moden des Resonators bei einem cw-CRDS Experiment (vgl. Abb. 2.9).

Lasers (einige 10 MHz) im Vergleich zu den Modenbreiten (einigen Hz) und Abständen der Moden (einige 100 MHz) gering ist. Um einen Energieaufbau in der Cavity zu erreichen, müssen daher Laserfrequenz und Cavity-Mode in Resonanz gebracht werden. Dies kann auf mehreren Wegen erfolgen: Einerseits kann die Resonatorlänge bei konstanter Laserwellenlänge mittels eines piezoelektrischen Motors moduliert werden, so dass eine Resonatormode um die Laserlinien oszilliert [48]. Andererseits kann auch die Laserfrequenz moduliert werden, so dass die Laserlinie um die Resonatormode oszilliert [49, 55]. In beiden Fällen wird bei Erreichen eines Schwellenwertes der Laserstrahl unterbrochen und die Ring-down Kurve beobachtet.

Ob der gepulsten CRDS oder der cw-CRDS den Vorzug gegeben wird, ist letztlich eine Frage der Applikation. Die cw-CRDS bietet eine höhere spektrale Auflösung und Repetitionsraten bis in den 10 kHz Bereich. Diodenlaser als Lichtquelle sind günstig und eignen sich aufgrund ihrer geringen Größe auch für CRDS-Applikation im mobilen Betrieb. Dem gegenüber steht allerdings ein höherer experimenteller Aufwand als bei der gepulsten CRDS. Darüber hinaus können gepulste Farbstofflaser oder Optisch Parametrische Oszillatoren (OPO's) über einen großen Wellenlängenbereich durchgestimmt werden und liefern hohe Pulsenergien, so dass nichtlineare Konversionstechniken (z.B. Frequenzverdopplung, Frequenz-Mischung, stimulierte Raman Streuung) genutzt werden können, um den Wellenlängenbereich in das Ultraviolette bzw. Infrarote zu erweitern.



2.4.1 Methodische Weiterentwicklungen der CRDS

Neben der gepulsten und continuous-wave Cavity Ring-down Spektroskopie sind – teilweise erst in den letzten Jahren – weitere Modifikationen dieser Technik (oftmals als Cavity-enhanced Spektroskopie bezeichnet) entwickelt worden, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Für detailliertere Beschreibungen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.

Intra-Cavity Laser Absorptionsspektroskopie (ICLAS)

Bei der Intra-Cavity Laser Absorptionsspektroskopie wird das absorbierende Medium direkt im Resonator eines breitbandigen Lasers positioniert, der mit langen Laserpulsdauern bei hohen Repetitionsraten betrieben wird (z.B. einige $10\ \mu\text{s}$ bei $\approx 1\ \text{kHz}$) [30, 56]. Der aus dem Resonator austretende Laserstrahl wird mit einem Monochromator spektral aufgespalten und mit einer CCD-Kamera detektiert. Ohne Absorber beobachtet man zunächst die breite Intensitätsverteilung der Laseremission. Durch die Präsenz eines schmalbandigen Absorbers im Resonator wird die Verstärkung bestimmter Frequenzanteile verhindert, d.h. in dem Emissionsspektrum entstehen verschiedene "Löcher". Bereits kleinste Verluste im Resonator führen dabei zu großen Intensitätsunterschieden in der Laseremission. Durch die spektrale Analyse dieses ausgekoppelten Laser-Emissionsspektrums lässt sich ein entsprechendes Absorptionsspektrum rekonstruieren. Im Gegensatz zur CRDS wird die Sensitivität, d.h. der effektive Absorptionsweg, bei der ICLAS nicht von der Spiegelreflektivität bestimmt, sondern von der Generationszeit, d.h. von der Zeit in der sich die Laseraktivität aufbaut. Zwischen dem Absorptionsweg und der Generationszeit besteht dabei ein linearer Zusammenhang, wobei die maximale Generationszeit auf einige $10\ \mu\text{s}$ beschränkt ist. Der Vorteil dieser Technik ist die Aufnahme eines vollständigen Absorptionsspektrums innerhalb einer einzigen Messung, der allerdings eine sehr aufwendige Auswertung der ICLAS-Spektren gegenübersteht. Die größte Einschränkung der ICLAS ist aber sicherlich der limitierte Anwendungsbereich auf Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich – auf Grund der langen Pulsdauern bedient man sich vorzugsweise cw-Lasern, die eine Ausweitung der ICLAS auf spektrale Bereiche im UV und Infraroten nur sehr schwer ermöglichen.

Fourier-Transformations CRDS (Fourier Transform CRDS = FT-CRDS)

Die Linienbreite des Lasers ist ein entscheidender Faktor für die Genauigkeit bei der CRDS (vgl. Kap. 2.4 und Kap. 4) und sollte deutlich schmaler sein als die des Absorptionsüberganges. Bei der Fourier-Transformierten CRDS geht man den umgekehrten Weg und koppelt polychromatisches Licht in den Resonator ein. Das austretende – ebenfalls polychromatische – Licht wird in einem Michelson-Interferometer analysiert. Die Zeitabhängigkeit der Ring-down Kurve pro Frequenzintervall erhält man durch eine Fourier Transformation der gemessenen zeitabhängigen (und spektral integrierten) Ring-down Kurven, die für definierte Positionen des Interferometers aufgenommen wer-



den [57, 58]. Die Vorteile der FT-CRDS zeigen sich insbesondere im nahen IR, wo die verwendeten Detektoren gegenüber dem Sichtbaren und UV üblicherweise ein höheres Hintergrundrauschen aufweisen und Michelson-Interferometer aufgrund der größeren Wellenlängen präziser funktionieren.

Polarisation-abhängige CRDS (Polarization-dependent CRDS = PD-CRDS)

Durch den Einsatz entsprechender Optiken ist es auch möglich, die durch einen Absorber in der Cavity hervorgerufene Drehung der Polarisationssebene zu verfolgen. In der PD-CRDS wird linear polarisiertes Laserlicht in den Resonator eingekoppelt [59]. Das austretende Laserlicht wird durch ein Glan-Thompson Polarisator in die vertikale und horizontale Komponente aufgespalten und auf zwei verschiedene Detektoren gelenkt, so dass die Ring-down Zeiten beider Polarisationsanteile synchron gemessen werden können. Mit der PD-CRDS Technik lässt sich beispielsweise die optische Rotation von chiralen Verbindungen (Dichroismus) messen.

Evanescent-wave CRDS (ew-CRDS)

Die CRDS mit evaneszenten Wellen ist eine Anwendung zur Untersuchung von Grenzflächenphänomenen [60, 61]. Bei dieser Modifikation nutzt man den Effekt der totalen internen Reflexion (TIR) an einer Oberfläche, z.B. zwischen einem (Dove)-Prisma und einem Medium an dessen Oberfläche. Die evaneszente Welle, die sich während einer totalen Reflexion senkrecht zur Oberfläche ausbildet, kann mit Molekülen wechselwirken, die sich im Medium mit dem niedrigeren Brechungsindex befinden. Als Folge verändert sich die Lichtintensität gegenüber einer leeren Oberfläche. Damit lassen sich auf der Grenzfläche des Prismas, das sich in einer speziellen Anordnung in dem Resonator befindet, verschiedene Substanzen nachweisen, wie z.B. Flüssigkeiten bzw. in Flüssigkeiten gelöste Verbindungen [62].

Noise-Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy (NICE-OHMS)

Zur Konzentrationsbestimmung ist bei der CRDS neben der Intensität der Absorptionsbande eine separate Messung der Basislinie erforderlich. In beiden Messungen entsteht dabei auch ein unabhängiges, zufälliges Rauschen. In der Verbrennungsdiagnostik sind hauptsächlich zwei Faktoren für das Rauschen verantwortlich, die sich unabhängig von der Wellenlänge im CRD-Spektrum wiederfinden: Einerseits wird der Laserstrahl durch Partikel gestreut, die während des Verbrennungsprozesses entstehen, andererseits entsteht eine leichte Ablenkung des Laserstrahls (*beam steering*) aufgrund von Temperatur- und Dichtegradienten in der Flamme (vgl. auch Kap. 5.7).

In der *Noise-Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy* (NICE-OHMS) werden die Vorteile der CRDS mit denen der Frequenzmodulationsspektroskopie kombiniert, d.h. es handelt sich um eine differentielle Absorptionstechnik, die das oben beschriebene Rauschen auf ein Minimum reduziert [63]. Bei dieser Methode wird ein



cw-Laser mit einer Mode einer stabilen Cavity in Resonanz gebracht. Durch Frequenzmodulation des cw-Lasers entstehen nun Seitenbanden, die mit den nächsten $\pm n$ Moden des Resonators phasengekoppelt werden. Da sich das resultierende Signal aus der Differenz von zwei Seitenbanden zusammensetzt, wird das *shot noise limit* erreicht.

2.5 Applikationen der CRDS

2.5.1 CRDS in der Verbrennungsdiagnostik

Die meisten Experimente mit der Cavity Ring-down Spektroskopie sind bisher zur Detektion von Spezies in der Gasphase, d.h. in statischen Gaszellen bzw. Hochtemperaturprozessen und Plasmen, durchgeführt worden. Hierbei handelt es sich fast immer um statische Systeme, in denen die Konzentration konstant bleibt, z.B. laminare Flammen [2, 37, 42, 56].

In Verbrennungssystemen und Hochtemperaturprozessen konnten in den letzten Jahren mit Hilfe der CRDS erstmals einige Spezies und Intermediate qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden. Hierzu zählen insbesondere die Detektion von HCO, $^1\text{CH}_2$, und CH_3 , deren Nachweis mit anderen optischen Methoden bisher entweder nur qualitativ oder nur mit umständlichen Kalibrationsverfahren bzw. sondenbasierten Techniken (MS, ESR) quantitativ möglich war.

Darüber hinaus wurde die CRDS auch vermehrt mit anderen Techniken kombiniert und für die Kalibration dieser optischen Methoden eingesetzt: Für das OH- und CH-Radikal wurde beispielsweise der simultane Nachweis mit der LIF demonstriert und so die Vorteile der CRDS (Bestimmung einer absoluten Konzentration) und der LIF (hohe Ortsauflösung) kombiniert [64–67]. In der Rußdiagnostik wurde die CRDS für den empfindlichen Nachweis von Rußteilchen genutzt, um laserinduzierte Inkandeszenz Messungen (LII) zu kalibrieren [68, 69]. Erst kürzlich wurde ein Zweifarben CRDS-Experiment vorgestellt, bei dem sich durch Messungen bei den Wellenlängen von 1064 nm und 532 nm die Konzentrationen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Ruß ermitteln ließen [70].

Auch für den Nachweis von Radikalen, die sich mit anderen spektroskopischen Techniken nachweisen lassen, bietet die CRDS den zusätzlichen Vorteil einer quantitativen Bestimmung ohne aufwendige Kalibrationen. Einen Überblick der verschiedenen Anwendungen der CRDS in der Verbrennungs- bzw. Hochtemperaturdiagnostik mit den bisher nachgewiesenen Molekülen ist in Tab. 2.2 zusammengestellt.



| Wellenlänge (nm) | Spezies | spektroskopischer Übergang | Flammenumgebung | Referenz |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|---|
| 214 | CH ₃ | $B^2A_1' - X^2A_2''$ | Hot-filament Reaktor | Wahl <i>et al.</i> [71, 72] (1996) |
| 216 | CH ₃ | | Hot-filament Reaktor | Zalicki <i>et al.</i> [44, 73] (1995) |
| 226 | NO | $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ | Abgas eines Dieselmotors | Evertsen <i>et al.</i> [74] (2002) |
| 234 | NO | | Niederdruck CH ₄ /Luft-Flamme + (NO Dotierung) | Pillier <i>et al.</i> [75] (2002) |
| 245-253 | OH | $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ | atmosphärische laminare CH ₄ /Luft-Flamme | Spaanjaars <i>et al.</i> [76] (1997) |
| 298 | OH | | atmosphärische laminare CH ₄ /Luft-Flamme | Meijer <i>et al.</i> [77] (1994) |
| 302.5 | OH | | atmosphärische laminare CH ₄ /Luft-Flamme | Dreyer <i>et al.</i> [64] (2002) |
| 308 | OH | | Niederdruck CH ₄ /Luft-Flamme | Cheski <i>et al.</i> [78] (1998) |
| 308 | OH | | atmosphärische CH ₄ /Luft- und H ₂ /Luft-Flamme | Mercier <i>et al.</i> [79] (1999) |
| 312 | OH | | Niederdruck CH ₄ /Luft-Flamme | Lozovsky <i>et al.</i> [80] (1998) |
| 315-319 | OH | | atmosphärische CH ₄ /Luft-Flamme | Schocker <i>et al.</i> [81], Kap. 4 (2003) |
| 315 | CH | $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ | atmosphärische CH ₄ /O ₂ /N ₂ -Flamme | Mercier <i>et al.</i> [82] (1999) |
| 315 | CH | | Niederdruck CH ₄ /Luft-Flamme + (NO Dotierung) | Derzy <i>et al.</i> [83, 84] (1999) |
| 317 | CH | | Niederdruck CH ₄ /Luft-Flamme | Mercier <i>et al.</i> [85] (2001) |
| 334 | NH | $A^3\Pi_i - X^3\Sigma^-$ | Niederdruck CH ₄ /NO/Luft-Flamme | Derzy <i>et al.</i> [84, 86] (1999) |
| 358 | CN | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | Diamant abscheidende Flamme (C ₂ H ₂ /O ₂) | Stolk und ter Meulen [87] (2002) |
| 360 | C ₂ | $C^1\Pi_g - A^1\Pi_u$ | atmosphärische C ₂ H ₂ /O ₂ -Flamme | Staicu <i>et al.</i> [88] (2002) |
| 368-373 | CH ₂ O | $A^1A_2 - X^1A_1 4^0 1$ | Niederdruck CH ₄ /N ₂ /O ₂ -Flamme | Luque <i>et al.</i> [65] (2001) |
| 384.8 | CN | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | CH ₄ /O ₂ -Flamme + (NO Dotierung) | Mercier <i>et al.</i> [89] (2001) |
| 387 | CH | $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_r$ | Niederdruck CH ₄ /Luft-Flamme | Mercier <i>et al.</i> [85] (2001) |
| 388.3 | CH | | CH ₄ /O ₂ /N ₂ -Flamme | Luque <i>et al.</i> [66] (2001) |
| 388.3 | CN | $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ | CH ₄ /O ₂ /N ₂ -Flamme | Luque <i>et al.</i> [66] (2001) |
| 391 | N ₂ ⁺ | $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ | Bestimmung der Elektronendichte im Plasma | Yalin <i>et al.</i> [90, 91] (2002) |
| 430 | CH | $A^2\Delta - X^2\Pi_r$ | atmosphärische Flamme | Evertsen <i>et al.</i> [92] (1999) |
| 430 | CH | | Diamant abscheidende Flamme | Stolk und ter Meulen [93] (1999) |
| 430 | CH | | Niederdruck CH ₄ /O ₂ /Ar-Flamme | Thoman und McIlroy [41] (2000) |
| 438-450 | NO ₂ | | Abgas eines Dieselmotors | Evertsen <i>et al.</i> [74] (2002) |
| 516.65 | C ₂ | $d^3\Pi - a^3\Pi$ | rußende und nichtrußende CH ₄ /O ₂ /N ₂ -Flamme | atmosphärische Mercier <i>et al.</i> [67] (2004) |

Fortsetzung nächste Seite



| Wellenlänge (nm) | Spezies | spektroskopischer Übergang | Flammenumgebung | Referenz |
|------------------|--|-------------------------------------|---|--|
| 532 | Ruß | | CH ₄ /Luft-Flamme | Vander Wal und Tichich [68, 69] (1998,1999) |
| 532 | PAH, Ruß | | CH ₄ /O ₂ /N ₂ -Flamme | Schoemaeker-Moreau <i>et al.</i> [70] (2004) |
| 590 | Na | D-Linien | CH ₄ /Luft-Flamme + (NaCl Dotierung) | Kap. 6 (2004) |
| 605-615 | CrO | B ⁵ Π - X ² Π | Niederdruck H ₂ /O ₂ /Ar-Flamme + (Cr(CO) ₆ Dotierung) | Wilcox <i>et al.</i> [94] (2003) |
| 615 | HCO | $\tilde{A}^2 A'' - \tilde{X}^2 A'$ | Niederdruck CH ₄ /N ₂ /O ₂ -Flamme | Scherer und Rakestraw [95] (1997) |
| 615 | HCO | | Niederdruck CH ₄ /O ₂ /Ar-Flamme | McIlroy [96] (1999) |
| 615 | HCO | | Niederdruck C ₃ H ₆ /O ₂ /Ar-Flamme | Kobse-Höinghaus <i>et al.</i> [97] (2001) |
| 615 | HCO | | atmosphärische CH ₄ /Luft-Flamme | Evertsen <i>et al.</i> [98] (2003) |
| 622 | ¹ CH ₂ | $\tilde{b}^1 B_1 - \tilde{a}^1 A_1$ | Niederdruck CH ₄ /O ₂ /Ar-Flamme | McIlroy [96,99] (1998) |
| 622 | ¹ CH ₂ | | Niederdruck C ₃ H ₆ /O ₂ /Ar-Flamme | Schocker <i>et al.</i> [100] (2000) |
| 812-819 | H ₂ O | | atmosphärische CH ₄ /Luft-Flamme | Xie <i>et al.</i> [101] (1998) |
| 1064 | Ruß | | CH ₄ /O ₂ /N ₂ -Flamme | Schoemaeker-Moreau <i>et al.</i> [70] (2004) |
| 1509 | OH, H ₂ O | | Niederdruck H ₂ /O ₂ -Flamme | Scherer <i>et al.</i> [102] (1997) |
| 1515 | OH | | laminare + Schweißbrenner-Flamme | Peeters <i>et al.</i> [103] (2001) |
| 3100-3170 | CH ₃ | ν_3 Bande | Niederdruck CH ₄ /Luft-Flamme | Scherer <i>et al.</i> [104] (1997) |
| 3161 | CH ₄ , C ₂ H ₂ , H ₂ O | | verschiedene Niederdruckflammen (C ₂ H ₂ , CH ₄ , H ₂) | Scherer <i>et al.</i> [102] (1997) |

Tab. 2.2: Übersicht der mit Cavity Ring-down Spektroskopie in verschiedenen Flammen- bzw. Hochtemperaturprozessen nachgewiesenen Spezies (sortiert nach Anregungswellenlänge) (Stand: September 2004).



Kinetische Messungen

Auch für kinetische Untersuchung von Reaktionen in der Gasphase wird die CRDS eingesetzt. Die ersten derartigen Messungen wurde 1993 von Yu und Lin für lichtinduzierte Reaktionen (Photolyse) vorgestellt [105, 106]. Dabei wurde die CRDS zunächst nur in kinetischen Untersuchungen von Reaktionen angewandt, bei denen die Lebenszeiten der detektieren Spezies (z.B. Intermediate) deutlich länger sind als die Abklingrate einer Ring-down Kurve. Da in diesem Fall die Konzentration der Spezies weitestgehend konstant während einer CRD-Periode ist, konnten Zeit-Konzentrations-Profile durch Variation der zeitlichen Verzögerung zwischen der Ring-down Detektion und dem Laserpuls, der die Reaktion initiiert, aufgenommen werden. Für schnelle Reaktionen, die auf einer gleichen Zeitskala wie der Ring-down Prozess stattfinden, ist erst kürzlich von Brown *et al.* ein *SKaR*-Modell¹³ [107] und von Guo *et al.* ein weiterentwickeltes *extended-SKaR*-Modell [108] vorgestellt worden. In beiden Modellen bedient man sich gezielt der Abweichung vom idealen monoexponentiellen Verlauf einer Abklingkurve, d.h. einer multiexponentiellen Cavity Ring-down Kurve, um die kinetischen Größen zu ermitteln¹⁴.

2.5.2 CRDS an Oberflächen, Festkörpern und Flüssigkeiten

Darüber hinaus sind in den letzten Jahren die ersten Entwicklungen vorgestellt worden, die den Anwendungsbereich der CRDS nun auch für andere Applikationen (und Aggregatzustände) erweitern. Hierzu zählen z.B. die Messung des Dichroismus an optischen Elementen [109], die Absorption an Festkörpern [3, 4] und an dünnen Schichten [61, 110]. Die Ausweitung der CRDS auf flüssige Systeme wurde erst im letzten Jahr (2003) vorgestellt [5–7, 111]. In diesen Experimenten wurde die Flüssigkeit direkt in einen speziellen optischen Resonator gefüllt und bei starken Absorbern ein Nachweis von Konzentrationen bis in den pikomolaren-Bereich demonstriert [5]. Sofern die Probe nur in sehr kleinen Mengen vorliegt (z.B. bei der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie, HPLC), kann man die Flüssigkeit auch durch eine in den Resonator eingebrachte, im Brewsterwinkel angeordnete, Mikroliter-Flusszelle einbringen bzw. fließen lassen [7].

Auch ein kommerzieller Einsatz in der Landwirtschaft (z.B. der Nachweis von Ethylen) und bei der Detektion von Sprengstoffen (z.B. Sicherheitskontrollen an Flughäfen) ist denkbar, wie der erst kürzlich erschienene Artikel "*Bananas, Explosives and the Future of Cavity Ring-Down Spectroscopy*" [112] dokumentiert.

¹³Simultaneous Kinetics and Ringdown model.

¹⁴Daneben gibt es noch weitere Gründe für Abweichungen vom monoexponentiellen Verlauf einer Cavity Ring-down Kurve wie beispielsweise eine große Linienbreite des Lasers im Vergleich zur Absorptionslinie oder ein ASE-Anteil im Laserlicht. Auf diese Aspekte wird in den Kapiteln 4.1 und 6 näher eingegangen.



2.6 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Eine weitere, sehr häufig verwendete optische Untersuchungsmethode zur Bestimmung von Temperaturen und Konzentrationen in Verbrennungsprozessen ist die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) [16–18]. Hierbei wird mit einem Laserpuls ein Molekül in ein elektronisch höheres Niveau angeregt und die entstehende Lichtemission (Fluoreszenz) beim Rückfall in ein energetisch tieferliegendes Niveau beobachtet. Im allgemeinen werden (in der Verbrennungsdiagnostik) Fluoreszenzmessungen mit gepulsten Lasern durchgeführt, da so eine hohe Signalintensität in einem kurzen Zeitraum erreicht werden kann. Das Fluoreszenz-Signal S_F ist in diesem Fall allgemein gegeben durch:

$$S_F = \underbrace{\underbrace{N}_{\text{Konzentration}} \underbrace{f_B \frac{B}{c} E_{\text{Laser}} \frac{\Gamma}{\Delta\nu}}_{\text{Anregung}}}_{\text{Absorption}} \underbrace{\underbrace{\Phi}_{\text{Quantenausbeute}} \underbrace{\frac{\Omega}{4\pi} \kappa \eta l}_{\text{Detektion}}}_{\text{Emission}} \quad (2.20)$$

- N : Anzahl der Moleküle im elektronischen Grundzustand
- f_B : Boltzmann Faktor
- B : Einstein-Koeffizient der Absorption
- c : Lichtgeschwindigkeit
- E_{Laser} : Laserenergie
- Γ : Überlappungsintegral zwischen Laser- und Absorptionslinie
- $\Delta\nu$: Laserbandbreite
- Φ : Quantenausbeute
- Ω : Raumwinkel der Fluoreszenzdetektion
- κ : Transmissionseffizienz der Detektionsoptik
- η : Photoelektroneneffizienz des Detektors
- l : effektive optische Länge

Voraussetzung für eine Detektion mit LIF ist – insbesondere beim Nachweis sehr kleiner Konzentrationen – eine ausreichend hohe Quantenausbeute der nachzuweisenden Spezies, d.h. eine möglichst hohe Intensität der Fluoreszenz im Verhältnis zum Anregungslicht. Diese Voraussetzung wird jedoch nicht von allen Molekülen bzw. Radikalen erfüllt. Zusätzlich können auch Wechselwirkungen mit anderen Molekülen oder der Zerfall eines angeregten Moleküls zur Verringerung bzw. zur vollständigen Deaktivierung der Fluoreszenz führen.

Problematisch bei der Quantifizierung des Fluoreszenzsignals nach Gleichung 2.20 ist die Bestimmung der Quantenausbeute Φ , die entscheidend von den Wechselwirkungen des Moleküls mit seiner Umgebung bestimmt wird. Hierzu zählen insbesondere stoßinduzierte Energietransferprozesse, wie z.B. Rotationsenergietransfer (RET), Vibrationsenergietransfer (VET) oder Fluoreszenzlöschung (Quenching). Diese Prozesse sind dabei von einer Vielzahl an Faktoren, wie der Temperatur, des Quantenzustandes, der Stoßpartner, etc., abhängig und damit schwer und oftmals überhaupt nicht zu quantifizieren. Den Schwierigkeiten in der Bestimmung von quantitativen Informationen bei der LIF

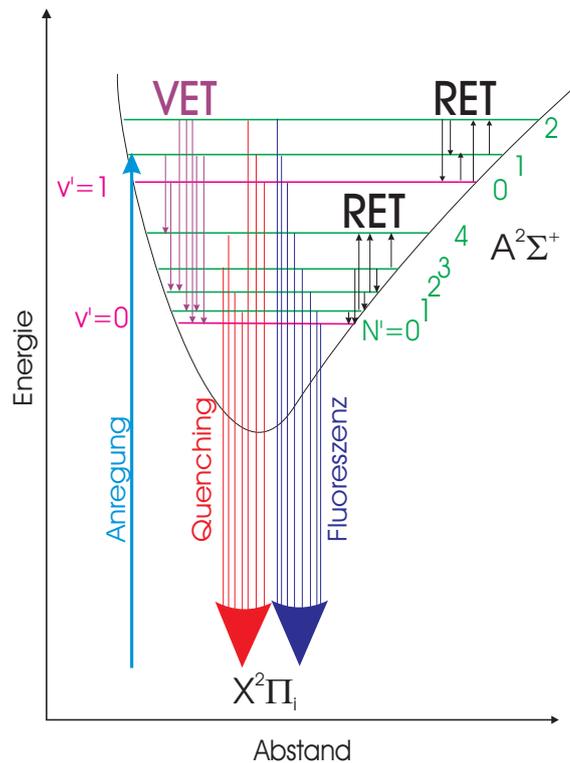


Abb. 2.13: Schematische Darstellung der Prozesse nach gezielter Anregung des $A^2\Sigma^+$ -Zustandes des OH-Radikals. Fluoreszenzlöschung (Quenching) sowie Energietransferprozesse (Rotationsenergetransfer (RET), Vibrationsenergetransfer (VET)) erschweren die Bestimmung von quantitativen Informationen aus dem Fluoreszenzsignal.

steht allerdings der Vorteil einer hohen Ortsauflösung gegenüber. Aus diesem Grunde wird die LIF oftmals mit anderen Techniken zur Kalibration (z.B. die CRDS) kombiniert [64–67].

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau und Datenanalyse

Die grundlegenden Komponenten eines Cavity Ring-down Experimentes sind eine gepulste, durchstimmbare Laserquelle, zwei hochreflektierende Spiegel, die den Resonator (Cavity) formen und eine Detektionseinheit. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Messapparatur ist schematisch in Abb. 3.1 gezeigt und wird im Folgenden mit ihren spezifischen Eigenschaften, d.h. Lasersystem, Resonator, Detektion und Datenerfassung sowie der Auswertung im Detail vorgestellt.

Für die Untersuchungen wird als Lasersystem vorrangig ein Nd:YAG bzw. Excimer betriebener Farbstofflaser eingesetzt. Weitere Lasersysteme, die in speziellen Versuchsanordnungen Verwendung finden, werden erst später in den entsprechenden Kap. 4, 6 und 7 vorgestellt.

Zusätzlich wurde der CRDS-Aufbau mit einer Einheit zur Messung der Fluoreszenz kombiniert, die simultane CRDS- und LIF-Messungen ermöglicht (Kap. 3.1.5).

Im Fokus der Untersuchungen steht der qualitative und quantitative Nachweis radikalischer Zwischenprodukte in Flammen. Speziell für die Untersuchung von laminaren, brennstoffreichen Flammen wurde hierfür ein Niederdruckbrenner konstruiert, der auch zweidimensionale Messungen, d.h. tomographische Untersuchungen, ermöglicht (Kap. 3.2).

Auf die Datenanalyse, insbesondere die entwickelte Software *Cavity Ring-down Control* zur Datenerfassung und *WIN-CRDEval* zur Anpassung der Cavity Ring-down Kurven, wird zum Abschluss (Kap. 3.4) ausführlich eingegangen.

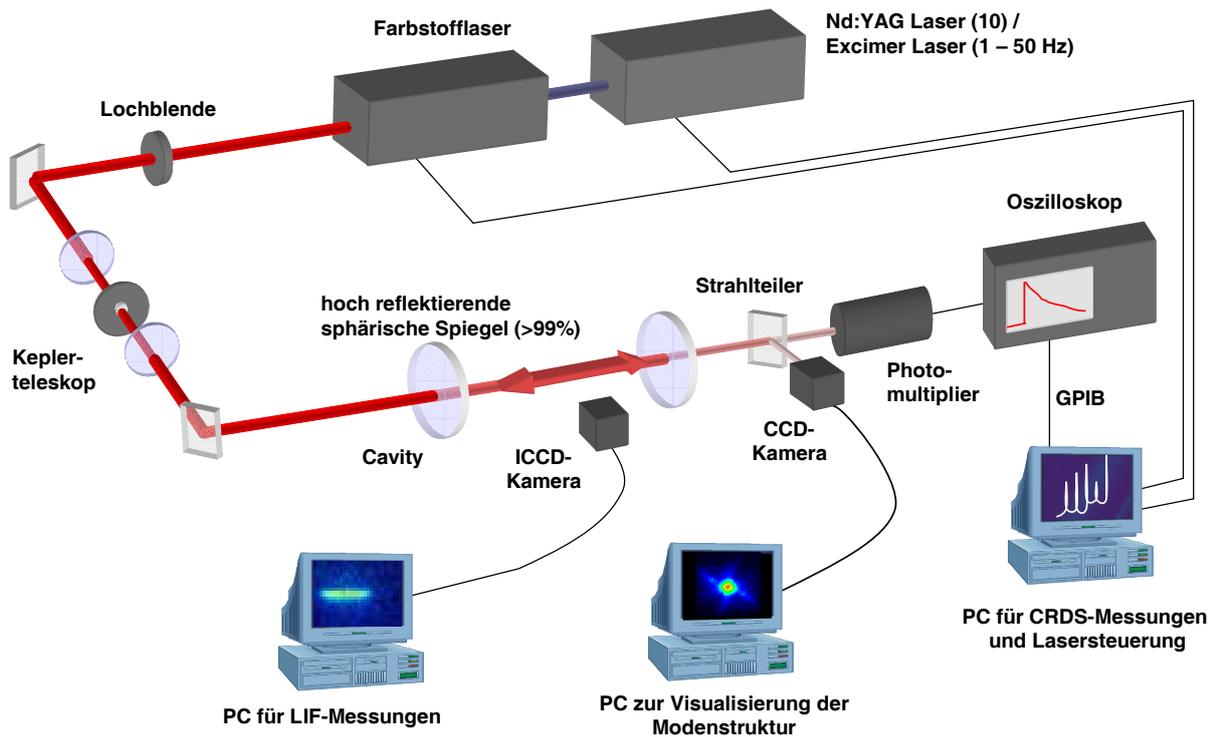


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines Cavity Ring-down Experiments mit zusätzlicher LIF-Breitband-Detektion.

3.1 Experimenteller Aufbau

3.1.1 Lasersystem

Als durchstimmbare Strahlungsquelle dient ein Farbstofflaser, der wahlweise von zwei verschiedenen Lasern gepumpt werden kann – einem Excimerlaser und einem Nd:YAG-Laser.

Excimerlaser

Der Excimerlaser (COMPex 150T, Lambda Physik) wird mit zwei Röhren betrieben, die als Oszillator und *single-pass* Verstärker arbeiten. Als laseraktives Medium dient Xenon-Fluorid (XeF), das im Breitbandmodus bei einer variablen Repetitionsrate von 1 – 50 Hz Laserpulse der Wellenlänge 351 nm emittiert mit einer Leistung von bis zu 200 mJ/Puls bei einer Pulsdauer von 15 – 20 ns. Zwischen der Oszillator- und der Verstärkerröhre befindet sich ein Dünnschichtpolarisator (Laser Optik, Garbsen) im Winkel von 57°, der sicherstellt, dass nur eine Polarisationskomponente im Verstärker intensiviert und letztlich zum Pumpen des Farbstofflasers verwendet wird. Der vertikale Pumpstrahl wird nach Verlassen des Excimerlasers durch ein Periskop um 90° gedreht, durch ein Teleskop ($f = 200$ mm und $f = -100$ mm) zusätzlich kollimiert, bevor er in den Farbstofflaser eingekoppelt wird. Ein zusätzlicher dielektrischer Abschwächer (Laser Optik, Garbsen) im



Strahlengang ermöglicht die variable Reduzierung der Pulsenergie und damit ein schonenderes Pumpen des Farbstofflasers.

Der Excimerlaser wird durch einen PC (Software - Excimer Laser Control, Version 2.4) gesteuert und kann entweder intern (durch den Steuerungsrechner des Excimerlasers) oder über einen externen Signalgeber getriggert werden (vgl. Kap. 3.1.5 und 3.3).

Nd:YAG Laser

Der frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser¹ (DCR 2A, Spectra Physics) liefert bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Repetitionsrate von 10 Hz eine Pumpleistung von max. 230 mJ/Puls bei einer Pulslänge von ≈ 7 ns. Durch einen teildurchlässigen Spiegel wird die Intensität der Pumpstrahlung vor dem Einkoppeln in den Farbstofflaser auf ca. 30 % der Ausgangsleistung reduziert.

Farbstofflaser

Der Farbstofflaser (LDL-205, LAS) ist mit einer dichroitischen Pumpoptik für die Wellenlängen $\lambda=532$ nm und $\lambda=355$ nm ausgestattet, die der zweiten Harmonischen bzw. der dritten Harmonischen eines Nd:YAG Lasers entsprechen. Der mit XeF betriebene Excimerlaser liegt mit seiner Emissionswellenlänge von 351 nm sehr nahe an der Wellenlänge der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers, so dass sich mit der vorhandenen dichroitischen Pumpoptik auch der Excimerlaser zum Betrieb des Farbstofflasers nutzen lässt. Abhängig vom gewünschten Spektralbereich kommen verschiedene Farbstoffe im Laser zum Einsatz [113], die mit Konzentration und Durchstimmbereich in Tab. 3.1 aufgeführt sind. Die experimentell bestimmten Emissionsspektren einiger Laserfarbstoffe sind im Anhang A.1 zusammengestellt. Durch eine interne Frequenzverdopplung des Farbstofflasers mittels eines BBO-Kristalls² kann die zweite Harmonische und damit Strahlung im ultravioletten Spektralbereich erzeugt werden, die durch einen Separator – bestehend aus vier Pellin-Broca-Prismen – von der Fundamentalen abgetrennt wird.

Die Steuerung des Farbstofflasers erfolgt mit einem PC und dem Computerprogramm LDL (Version 3.10), mit dem das wellenlängenselektierende Gitter eingestellt und der Frequenzverdoppler bzw. -separator synchronisiert werden. Im Scan-Modus ermöglicht das Programm die Aufnahme eines Spektrums durch eine intern oder extern getriggerte inkrementelle Änderung der Laserfrequenz in einem vorgegebenen Intervall.

Charakterisierung der Laserstrahlung

Die spektrale Analyse von Wellenlänge und Laserbandbreite des Farbstofflasers erfolgt mit einem 2-Bereichs Wavemeter (UV-pulsed Wavemeter WA-5500, Burleigh). Die Energie der einzelnen Laserpulse wird mit zwei Energiemessköpfen (Gentec ED100A, ED500) und einem digitalen Auslesegerät (Gentec Solo PE) gemessen.

¹Nd:YAG: mit Nd³⁺-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat.

²BBO: beta-Bariumborat (β -BaB₂O₄), Durchstimmbereich: 265 – 335 nm.



| Farbstoff | | Konzentration | | Pump- wellenlänge | Emissions- wellenlänge |
|--------------|-----------|------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|
| | | Oszillator/ Vorverstärker | Haupt- verstärker | | |
| Stilben 3 | (LC 4200) | 0.25 g/l | 0.08 g/l | 351 nm | 427 – 447 nm |
| Coumarin 120 | (LC 4400) | 0.25 g/l | 0.08 g/l | 351 nm | 425 – 457 nm |
| Rhodamin 6G | (LC 5900) | 1.2 g/l | 0.4 g/l | 351 nm | 573 – 600 nm |
| Rhodamin B | (LC 6100) | 1.8 g/l | 0.6 g/l | 351 nm | 603 – 640 nm |
| Rhodamin B | (LC 6100) | 0.22 g/l | 0.07 g/l | 532 nm | 584 – 619 nm |
| Rhodamin 101 | (LC 6400) | 2.3 g/l | 0.75 g/l | 351 nm | 627 – 668 nm |
| Rhodamin 101 | (LC 6400) | 0.50 g/l | 0.18 g/l | 532 nm | 611 – 662 nm |
| DCM | (LC 6500) | 0.75 g/l | 0.25 g/l | 351 nm | 615 – 650 nm |

Tab. 3.1: Übersicht der verwendeten *Lambdachrome* Laserfarbstoffe (Lambda Physik); es wird ausschließlich Methanol als Lösungsmittel eingesetzt (Ausnahme Ethanol bei DCM); im Anhang A.1 finden sich für einige Laserfarbstoffe die experimentell bestimmten Emissionsspektren.

3.1.2 Ring-down Resonator

Der Ring-down Resonator wird aus zwei hochreflektierenden, sphärischen Spiegeln geformt, die sich je nach Wellenlänge und Experiment im Abstand von 0.38 m bis 0.90 m befinden. Der leichte Krümmungsradius der Spiegel ermöglicht den Aufbau einer stabilen Cavity und damit auch eine hohe Zahl von Umläufen (*round trips*) in der Cavity (vgl. Kap. 2.3.1 und Kap. 2.3.4).

Der Wellenlängenbereich mit maximaler Reflektivität der Resonatorspiegel ist meist auf einen kleinen Bereich von 5 – 10 % der zentralen Wellenlänge beschränkt. Um einen größeren Spektralbereich abzudecken, sind daher eine Reihe verschiedener hochreflektierender Resonatorspiegel notwendig, die mit ihren Eigenschaften in Tab. 3.2 zusammengestellt sind. Für einige Spiegelsätze finden sich die experimentell bestimmten Reflektivitätskurven im Anhang A.2.

| Hersteller | Wellenlänge | Reflektivität | Krümmung |
|--|--------------|---------------|----------|
| Laser Optik HR 283 nm | 283 nm | 99.1 % | 500 mm |
| Laser Optik HR 308 nm ³ | 308 nm | 99.6 % | 500 mm |
| Laser Optik HR 430 nm | 430 nm | 99.7 % | 500 mm |
| Newport (Ultra Low-loss Super Mirrors) | 583 – 663 nm | 99.97 % | 1000 mm |
| Los Gatos Research | 610 nm | 99.99 % | 6000 mm |

Tab. 3.2: Übersicht der eingesetzten Cavity Ring-down Spiegel.

³Messungen der Spiegelreflektivitäten ergaben, dass diese Spiegel abweichend von den Angaben des Herstellers eine maximale Reflektivität bei einer Wellenlänge von 328 nm aufweisen (vgl. Anhang A.2).

3.1.3 Detektion

Die Detektion der Cavity Ring-down Kurven erfolgt hinter dem zweiten Resonatorspiegel durch einen Photomultiplier (PMT) (Philips XP2020-Q). Der PMT hat einen sensitiven Detektionsbereich von $\lambda = 180 - 650 \text{ nm}$ mit einer maximalen Verstärkungseffizienz bei $\lambda = 400 \pm 30 \text{ nm}$ und einer zeitlichen Auflösung von 2.3 ns (vgl. die Detektionskurve in Abb. A.6 im Anhang) [114]. Die stabile Spannungsversorgung des PMT wird durch ein digital gesteuertes Netzteil (PS 350, Stanford Research Systems) bereitgestellt.

Im Strahlengang zwischen Resonatorspiegel und PMT befindet sich eine speziell konstruierte Halterung für weitere optischen Elemente, die gegen Umgebungs- und Streulicht abgeschirmt sind (vgl. Abb. 3.2).

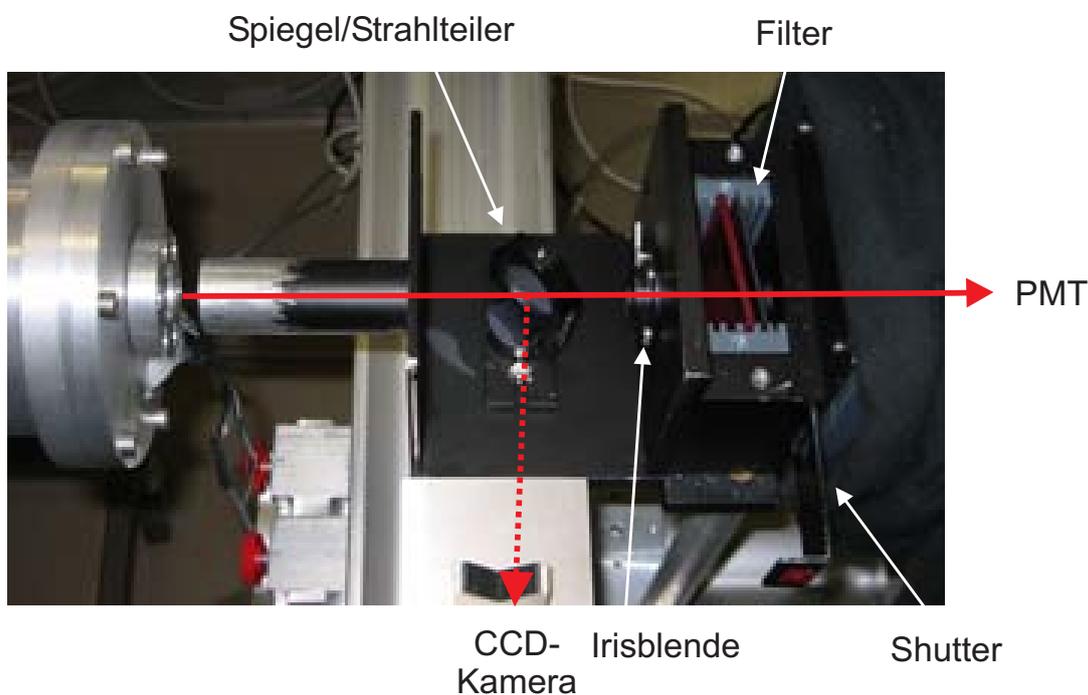


Abb. 3.2: Foto mit Strahlverlauf zwischen dem hinteren Resonatorspiegel und der Detektionseinheit (PMT).

Über einen Strahlteiler bzw. Spiegel kann das aus dem Resonator austretende Laserlicht teilweise bzw. vollständig mit einer CCD-Kamera zur Cavity-Justage abgebildet werden (vgl. Kapitel 3.1.4).

Eine Irisblende hinter dem Umlenkspiegel stellt sicher, dass der Strahl vor etwaigem Umgebungslicht abgeschirmt wird. Direkt dahinter befindet sich ein Filterhalter, in dem mehrere Farbglasfilter (Schott Glaswerke) und Neutraldichtefilter (L.O.T. Oriol) platziert werden können, die als Bandpassfilter wirken und den Detektionsbereich auf bestimmte Wellenlängenbereiche beschränken. Für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen ist eine Vielzahl an Filterkombinationen möglich, von denen die am häufigsten verwendeten in Tab. 3.3 aufgeführt sind. Ein Shutter ermöglicht zudem, den PMT vollständig vor Lichteinfall zu schützen.



| Anregungswellenlänge | Filterkombinationen |
|----------------------|---------------------|
| 283 nm | UG 11 |
| 300 nm – 315 nm | UG 11 + WG280/WG300 |
| 430 nm | GG 400 + BG3 |
| 590 nm | OG 570 |
| 615 nm – 622 nm | OG 590 + ND |
| 632 nm | OG 610 + ND |

Tab. 3.3: Übersicht über die verwendeten Filterkombinationen vor dem Photomultiplier bei den Detektion des Cavity Ring-down Signals.

Das Signal des Photomultipliers wird von einem digitalen Speicheroszilloskop (Tektronix TDS 220, 100 MHz, 1 GS/s) aufgezeichnet. Durch eine interne Routine bietet das Oszilloskop die Möglichkeit, über eine vorgegebene Anzahl von Messungen (1, 4, 16, 64 oder 128) zu mitteln, um statistische Schwankungen des Signals zu reduzieren. Die digitalisierte Kurve des vollständigen Zeitfensters des Oszilloskops besteht aus 2500 Datenpunkten. Über eine GPIB-Schnittstelle (National Instruments, IEEE 488.2) ist das Oszilloskop mit einem Rechner verbunden, der sowohl die Datenaufnahme als auch den Laser während der Messung steuert und die gespeicherten Kurven von dem Oszilloskop auf einen Rechner transferiert.

3.1.4 Visualisierung der Modenstruktur

Eine zusätzliche Hilfe für eine optimale Justage der Cavity bietet die Visualisierung der Modenstruktur des Resonators. Hierzu kann durch einen Umlenkspiegel bzw. Strahlteiler, der sich zwischen dem hinteren Resonatorspiegel und dem Photomultiplier befindet, das Laserlicht vollständig oder teilweise auf eine CCD-Kamera (Pulnix TM-6CN) abgebildet werden. Das Auslesen und die Darstellung erfolgt mittels eines Computers und der Software *BeamView Analyzer 3.1* (Coherent). Die Modenstruktur im Resonator lässt sich damit während einer Justage direkt verfolgen.

Optimierung der Cavity-Justage

Abbildung 3.3 zeigt die transversale Modenstruktur für verschiedene Cavity Justagen des Resonators. Die gewünschte Anregung der TEM_{00} -Mode in dem Resonator, durch die sich eine hohe Ortsauflösung bei der CRDS erzielen lässt, ist in der linken oberen Abbildung gezeigt. Die anderen drei Abbildungen resultieren aus dejustierten Resonatoren und zeigen eine TEM_{mn} -Modenstruktur höherer Ordnung. Bei der optimalen Cavity-Justage ist der Strahldurchmesser auf den Spiegeln deutlich geringer als 1 mm. Im Zentrum des Resonators lässt sich damit ein Strahldurchmesser und somit eine Ortsauflösung von ≤ 0.5 mm abschätzen.

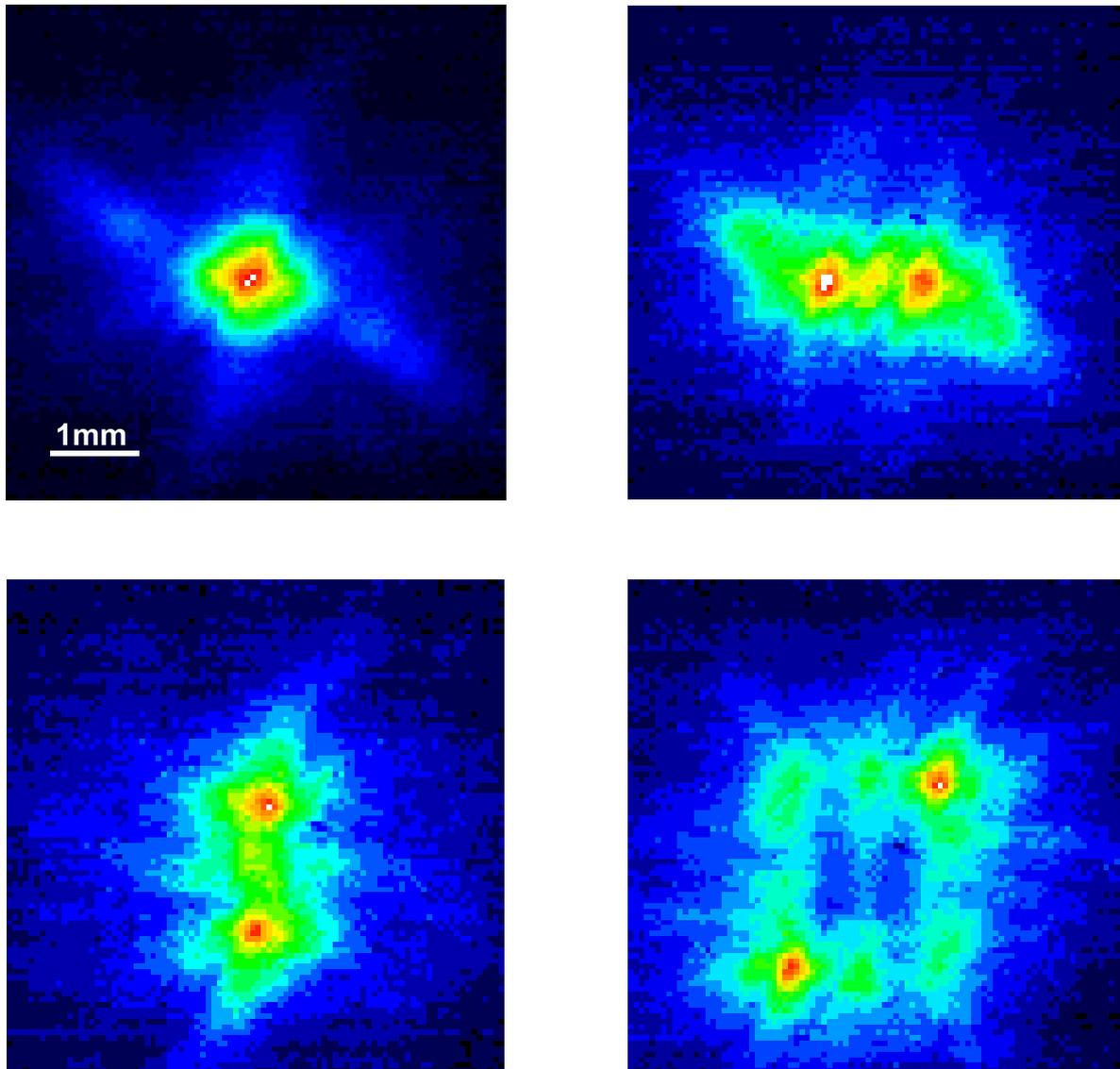


Abb. 3.3: Detektion der transversalen Modenstruktur in der Cavity mit einer CCD-Kamera. Die Abbildung links oben zeigt die bei einer optimierten Justage angeregte TEM_{00} -Mode, durch die sich eine hohe räumliche Auflösung erzielen lässt. Die drei anderen Abbildungen zeigen einen dejustierten Resonator mit TEM_{mn} -Moden höherer Ordnung.

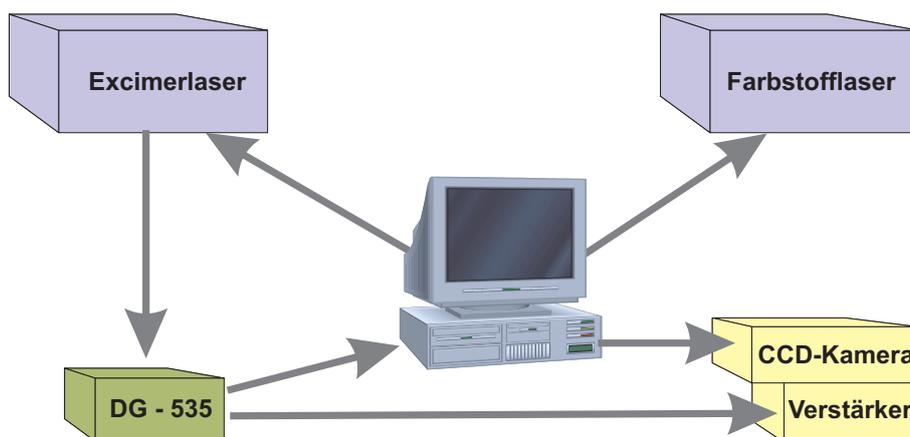


Abb. 3.4: Triggerschema für die Detektion der Breitband-Fluoreszenz.

3.1.5 Detektion der Breitband-Fluoreszenz

Der CRDS-Aufbau wird zusätzlich mit einer Fluoreszenzdetektion kombiniert, damit parallel zu den Cavity Ring-down Messungen gleichzeitig auch die Breitband-Fluoreszenz bzw. Chemilumineszenz detektiert werden kann. Das Fluoreszenzlicht wird dabei in einem 90° Winkel zur Laserstrahlung mit einem sphärischen Hohlspiegel ($f = 152\text{ mm}$, $d = 152\text{ mm}$) bzw. einer Abbildungsoptik ($f = 150\text{ mm}$ und $f = -200\text{ mm}$) gesammelt und auf einer Photokathode abgebildet. Der Nachweis der Fluoreszenz erfolgt mit einer intensivierten CCD-Kamera (Flamestar II, 384×286 Bildpunkte), deren Bilder mit einem Computer ausgelesen und in einer Falschfarbenskala dargestellt werden. Zur Minimierung von Dunkelströmen und zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wird die Kamera durch ein Peltier-Element auf 0°C gekühlt.

Synchronisation

Die zeitliche Synchronisation zwischen der Erzeugung der Laserpulse und der Aufnahme der Bilder mit der CCD-Kamera erfolgt durch eine Kombination zwischen dem Steuercomputer der CCD-Kamera und einem digitalen Vierkanal Trigger- und Delaygenerator (DG-535, Stanford Research Systems) und ist schematisch in Abb. 3.4 gezeigt. Zu Beginn einer Messung wird durch den Steuercomputer ein Trigger-Signal an den Excimer-Laser gegeben. Dieser emittiert einen Laserpuls und sendet gleichzeitig wieder ein Trigger-Signal aus, das als Referenz ($t = 0$) für die Triggerung der Kamera durch den DG-535 verwendet wird. Zu diesem Zeitpunkt öffnet der Steuercomputer die Kamera und schaltet $2.365\ \mu\text{s}$ später durch ein Signal des DG-535 zusätzlich den Bildverstärker der CCD-Kamera über eine vorgegebene Dauer von 100 ns zu.

Optional kann auch die Wellenlänge des Farbstoff-Lasers durch den Steuercomputer geändert werden, so dass die Aufnahme eines Fluoreszenzspektrums möglich ist.

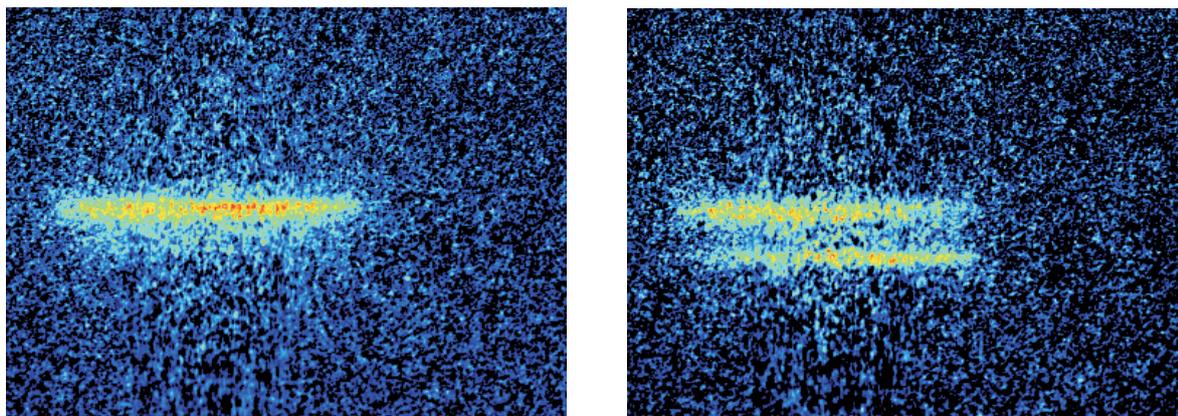


Abb. 3.5: LIF-Breitband-Detektion zur Bestimmung der Ortsauflösung und des Absorptionsweges in der Cavity. Gezeigt ist die breitbandig detektierte Fluoreszenz des OH-Radikals nach Anregung der $Q_1(8)$ (0-0) Linie für eine optimierte (links) und eine leicht dejustierte Cavity (rechts).

Optimierung der Cavity-Justage

Der Einsatz der laserinduzierten Fluoreszenz parallel zu den CRDS-Messungen ermöglicht die Bestimmung des Absorptionsweges, der räumlichen Inhomogenitäten der Flamme sowie der Ortsauflösung im Resonator. Insbesondere vorgemischte, laminare Flammen zeichnen sich unter Niederdruckbedingungen durch große Temperatur- und Konzentrationsgradienten in vertikaler Richtung aus und erfordern eine hohe Ortsauflösung bei den Messungen. Abbildung 3.5 zeigt die detektierte Breitbandfluoreszenz des OH-Radikals nach gezielter Anregung der $Q_1(8)$ (0-0) Linie für zwei verschiedene Justagen des Resonators. Die rechte Abbildung zeigt eine leicht dejustierte Cavity. Anhand der vertikal versetzten Fluoreszenzstreifen ist eine deutliche Auffächerung des Laserstrahls im Resonator zu erkennen, d.h. die erzielte Ortsauflösung in der Flamme ist geringer, da der Laserstrahl bei jedem Umlauf unterschiedliche Zonen in der Flamme passiert. Eine optimierte Justage ist in der linken Abbildung dargestellt, bei der der Laserstrahl in sich selbst zurückläuft, so dass die gewünschte hohe räumliche Auflösung erzielt wird.

3.2 Modellbrenner

3.2.1 McKenna-Brenner

Zur Untersuchung von Verbrennungsprozessen können im Resonator verschiedene Brenner positioniert werden. Im Fokus dieser Untersuchungen stehen laminare, vorgemischte Flammen, und daher wird in dieser Arbeit hauptsächlich ein Matrixbrenner vom McKenna-Typ verwendet, wie er schematisch in Abb. 3.6 dargestellt ist. In diesem Brenner werden Brennstoff und Oxidator in einer Vormischkammer zusammengeführt und

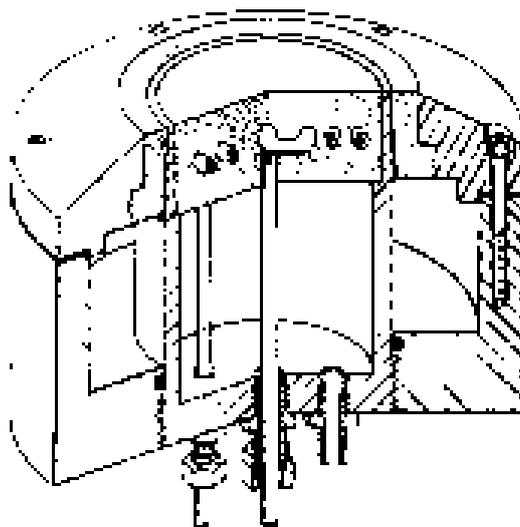


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau eines McKenna-Brenners.

strömen dann aus einer mit Wasser gekühlten bzw. temperierten Bronze-Sinterplatte. Je nach verwendetem Brenner und Experiment beträgt der Durchmesser dieser Matrix zwischen 30 mm und 67 mm. Der McKenna-Brenner hat den großen Vorteil, dass er mit verschiedensten Brennstoffen und in einem sehr weiten Bereich von Stöchiometrien betrieben werden kann. Die Flammenfront bildet sich dabei in den meisten Fällen nahe der Sinterplatte aus und ist annähernd flach. Bei atmosphärischen Bedingungen ist somit im Allgemeinen nur das Abgas des Brenners zugänglich, das jedoch über einen weiten Bereich sehr homogen ist. Der McKenna-Brenner eignet sich daher besonders gut als Referenzobjekt [115].

Die Brenn-, Oxidator und Inertgasströme werden in allen Messungen mit kalibrierten Massendurchflussreglern (Mykrolis Tylan FC 2900/2910) dosiert.

3.2.2 Niederdruckbrenner für zweidimensionale Messungen

Für detaillierte Untersuchungen der Flammenchemie innerhalb der Reaktionszone sind Niederdruckbedingungen erforderlich. Im Niederdruck hebt sich die Flammenfront in Abhängigkeit von Brennstoff, Stöchiometrie und Gaseschwindigkeit von der Sinterplatte ab und wird gleichzeitig auseinander gezogen (vgl. auch Abb. 5.4). Damit sind für detaillierte Untersuchungen der Flammenchemie die Transport- und Reaktionszone der laminaren Flammen, in denen sich wichtige radikalische Intermediate bilden, optisch zugänglich.

Für die Untersuchungen im Niederdruckbereich wurde zu Beginn der Arbeit ein neuer Niederdruckbrenner mit einem optisch zugänglichen Gehäuse konstruiert, der in den Abb. 3.7 und 3.8 gezeigt ist. Dieser Brenner ermöglicht eine vertikale Verstellung (Höhenverstellung) der Brennermatrix im Bezug zur Detektionsachse und damit die Aufnahme



von axialen Temperatur- und Konzentrationsprofilen. Darüber hinaus kann die Brennermatrix auch horizontal verschoben werden, so dass auch Messungen im Randbereich der Flamme, d.h. tomographische Messungen, möglich sind.

Die Niederdruckkammer ist in Abb. 3.7 rechts oben gezeigt und besteht aus einem 30 cm breiten Gehäuse, in dem sich auf einem zweidimensionalen Verschiebetisch ein Matrixbrenner (*McKenna-Brenner*) befindet. In das Gehäuse sind vier große Öffnungen eingelassen (Durchmesser 80 mm und 100 mm), die den optischen Zugang für die Messungen herstellen. Die beiden größeren Öffnungen sind mit Suprasil-Quarzfenstern verschlossen und ermöglichen die Messungen der Fluoreszenz bzw. Chemilumineszenz. An die beiden anderen Öffnungen sind entsprechende Rohre angebracht, die über eine spezielle Vorrichtung zur Befestigung von Haltern für die Resonatorspiegel (Typ 8807, New Focus) verfügen. Die Spiegelhalterungen sind mit jeweils zwei piezogesteuerten Pikomotoren (Typ 8701, New Focus) für die Verstellung in x/y-Position ausgestattet, die sich von außen elektronisch ansteuern lassen (Switch-Unit Typ 8610, New Focus) und damit auch eine Justage der Cavity bei Niederdruck ermöglichen.

Mit zusätzlichen Verlängerungsrohren zwischen Brennergehäuse und Spiegelhalterung lässt sich die Resonatorlänge flexibel einstellen. Durch zwei 20 cm lange Verlängerungsrohre wird bei diesen Untersuchungen ein Spiegelabstand von $d = 700$ mm realisiert.

Zum Schutz der Resonatorspiegel vor den Abgasen der Flamme (z.B. Rußablagerungen) wird über eine Zuleitung hinter den Spiegelhalterungen N_2 als Inertgas eingeleitet. An der Übergangsstelle zwischen den Verlängerungsrohren und der Brennerkammer befinden sich auf beiden Seiten je eine zusätzliche Lochblende (vgl. Abb. 3.8), die die Ausbildung einer transversalen Modenstruktur weitestgehend unterbinden und eine optimale Justage des Resonators gewährleisten.

Die Matrix des McKenna-Brenners (vgl. Abb. 3.7) besteht aus einer gekühlten Bronze-Sinterplatte von 67 mm Durchmesser, die über einen Thermostaten (Haake N3) temperiert wird, um eine konstante Temperatur des ausströmenden Brenngasgemisches und damit die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Die Brenngasmenge wird über kalibrierte Massendurchflussregler (Mykrolis Tylan FC/DFC 2900/2910) kontrolliert. Die Flammenabgase und Inertgase werden über eine Vakuumpumpe abgesaugt, wobei der Druck in der Brennerkammer mit zwei Manometern (MKS-Baratron Typ 626A - 1000 mbar und MKS PR-2000 / Messkopf: Baratron Typ 127 - 100 mbar) kontrolliert wird.

Zusätzlich ist der Niederdruckbrenner noch mit einem Flammenwächter (UV-Detektor) ausgestattet, der bei unerwartetem Erlöschen der Flamme sofort die Brenngaszufuhr vollständig unterbricht.

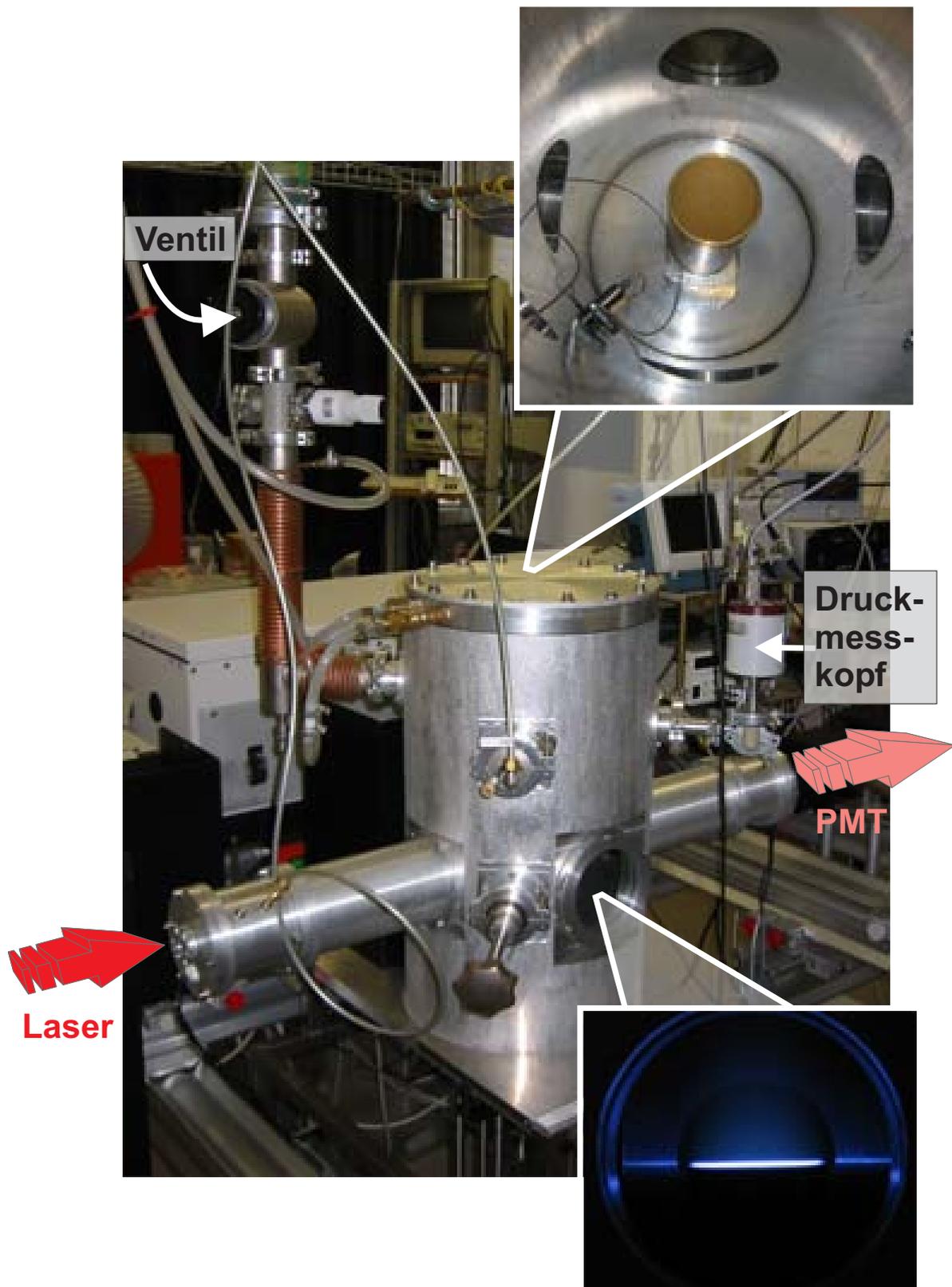


Abb. 3.7: Foto des Niederdruckbrenners; rechts oben: Blick von oben in die Brennerkammer, in der Mitte befindet sich der Brenner mit den vier optische "Zugängen". Weiterhin ist ein Zündmechanismus per Piezoschalter zu erkennen; rechts unten: Blick durch das Quarzfenster auf eine laminare Flamme unter Niederdruckbedingungen.

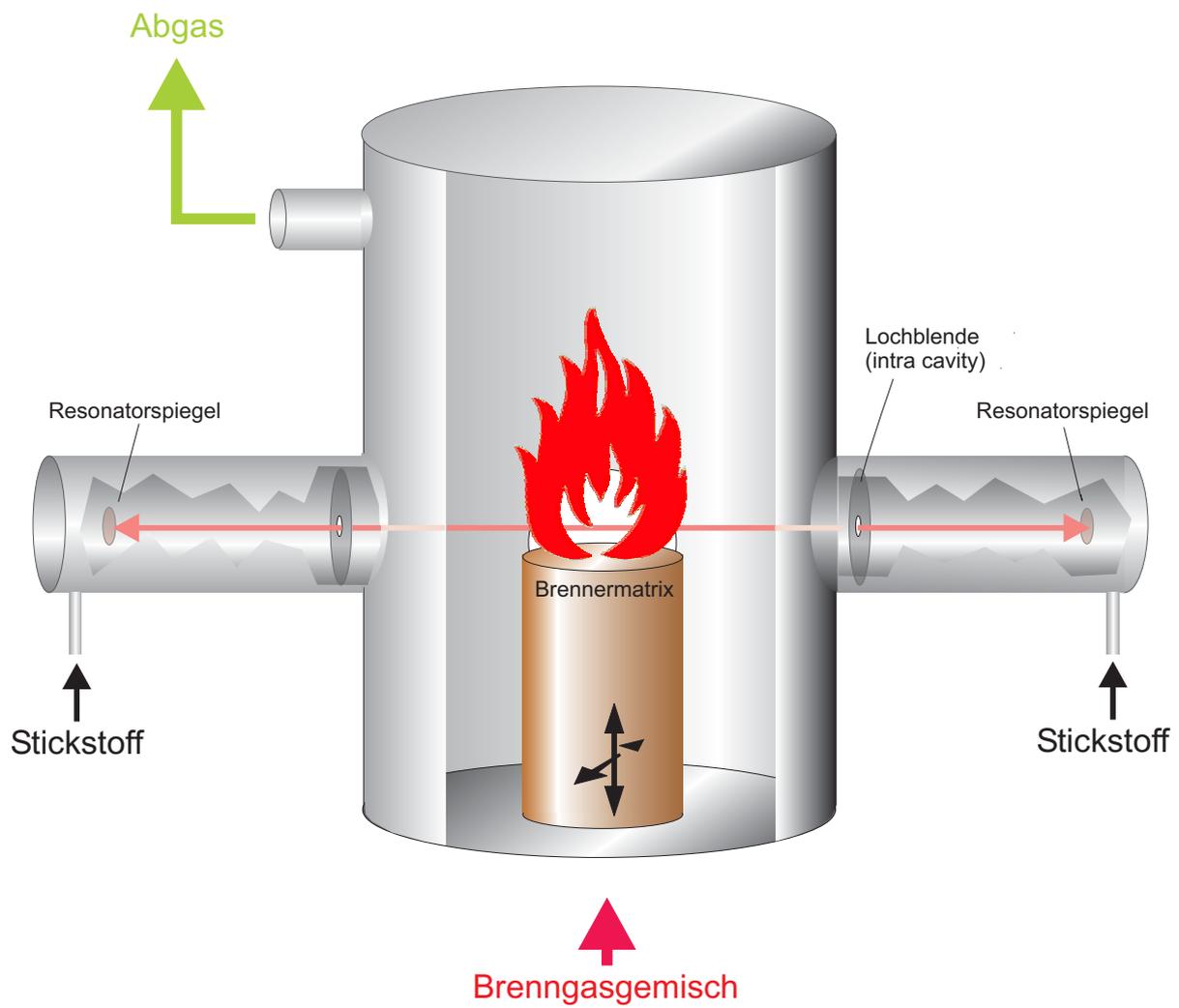


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau des Niederdruckbrenners mit den einzelnen Elementen.

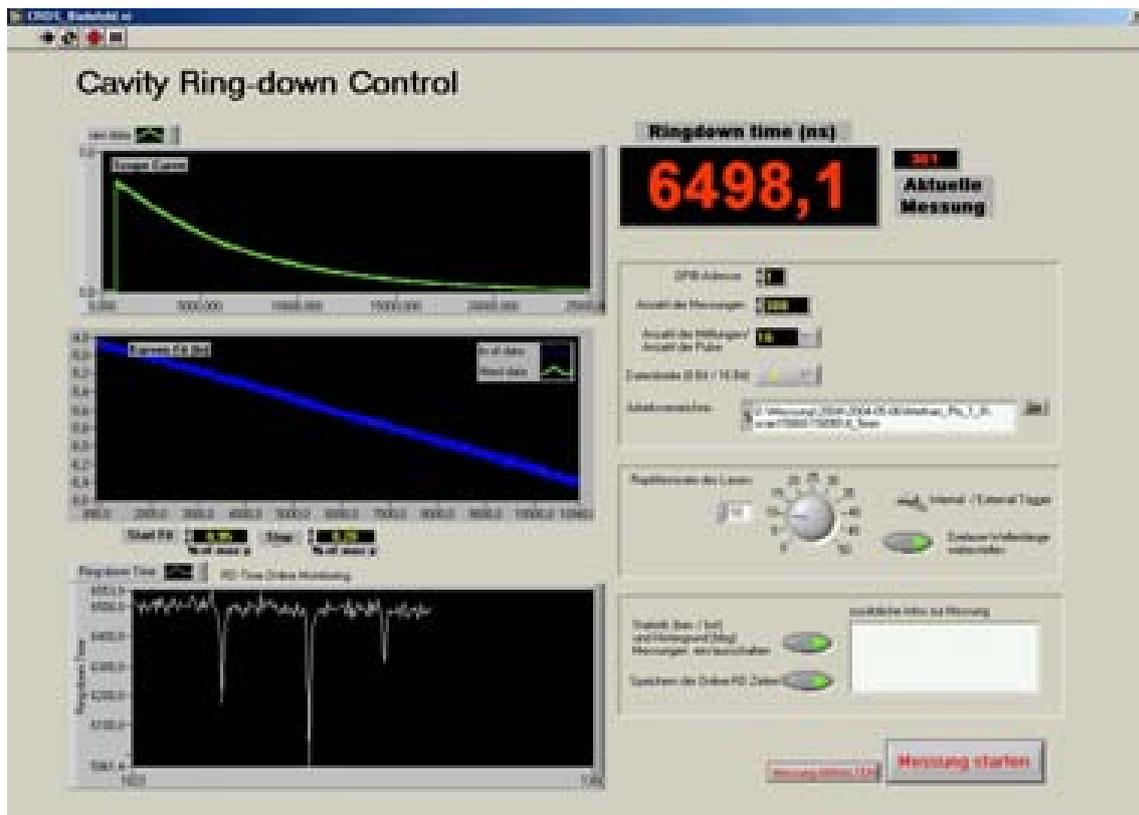


Abb. 3.9: Unter *LabView 6i* entwickeltes Steuerprogramm für die komfortable und effiziente Steuerung von Excimerlaser, Farbstofflaser sowie der Datenaufnahme. Gleichzeitig ermöglicht das Programm durch eine Anpassung der Ring-down Kurve eine Kontrolle der Messungen in Echtzeit.

3.3 Experimentsteuerung und Datenerfassung mit *LabView*

Für die benutzerfreundliche Bedienung und effiziente Kontrolle der Experimente wurde ein Steuerprogramm unter der graphischen Entwicklungsumgebung *LabView 6i* entwickelt. Abbildung 3.9 zeigt die graphische Oberfläche dieses *LabView*-Programms *Cavity Ring-down Control*. Das *LabView*-Programm kontrolliert sowohl den Excimerlaser als auch den Farbstofflaser, sowie das Oszilloskop und den Datentransfer zwischen Oszilloskop und Computer. Bereits während der Datenaufnahme ermöglicht das Programm eine Kontrolle der Messung in Echtzeit, indem es die gemessenen Ring-down Kurven und die daraus bestimmten Abklingzeiten graphisch darstellt.

Zusätzlich zum Start/Stop einer Messungen lassen sich eine Reihe von Parametern für die Messung vorgeben:



- *Anzahl der Messungen*
- *Anzahl der Mittelungen*: Anzahl der Laserpulse, über die bei einer Messung gemittelt werden soll (1=Einzelimpuls, 4, 16, 64, 128).
- *Datenbreite*: Digitalisierungsrate der binären Daten 8-Bit/16-Bit⁴.
- *Arbeitsverzeichnis*: Verzeichnis, in dem alle Dateien abgespeichert werden.
- *Triggerung der Lasers*:
intern: Die zeitliche Triggerung der Laserpulse erfolgt über eine interne A/D-Karte im PC, die durch das *LabView*-Programm angesteuert wird.
extern: das Oszilloskop/PC erwartet einen externen Trigger des Lasers.
- *Repetitionsrate*: nur bei interner Lasertriggerung; kann zwischen 1 – 50 Hz für den Excimerlaser variiert werden.
- *Wellenlänge des Farbstofflasers*: optional wird nach jeder Messung ein TTL-Signal zum Farbstofflaser gesendet, um die Wellenlänge ein Inkrement weiterzustellen; das Programm wartet bei dieser Option mit dem Beginn der nächsten Messung einige Millisekunden.
- *Statistikmessungen*: zusätzliche Messungen für eine Einzelimpulsstatistik, die für eine Auswertung mit *Win-CRDEval* (vgl. Kap. 3.4.1) teilweise erforderlich sind.

Die Ausgabe der Triggersignale kann sowohl über den Parallelport des PC's bei kleinen Repetitionsraten als auch über eine interne A/D-Karte (BMC PC20TR) für höhere Repetitionsraten erfolgen. Gleichzeitig dient das *LabView*-Programm auch zur Kontrolle einer Messung in Echtzeit, indem es die gemessenen Daten direkt in mehreren Ausgabefenstern darstellt und auswertet (vgl. Abb. 3.9). Im oberen Ausgabefenster wird die zuletzt gemessene Ring-down Kurve angezeigt, im mittleren erfolgt eine logarithmische Auftragung dieser Ring-down Kurve zusammen mit einer (linearen) Anpassung, durch die evtl. Abweichungen vom monoexponentiellen Verlauf sofort sichtbar werden. Das Programm ermöglicht die individuelle Wahl des Anpassungsbereich zwischen 95 % bis 5 % der maximalen Intensität. Die Ring-down Zeit aus dieser linearen Bestimmung wird außerdem direkt angezeigt und zusammen mit den letzten fünfhundert Messungen auch im unteren Fenster graphisch dargestellt. Damit kann die Aufnahme eines längeren Absorptionsspektrums bereits während der Messung verfolgt werden. Die vom *LabView*-Programm bestimmten Ring-down Zeiten können auch optional in eine Textdatei (*Ringdown-times.dat*) abgespeichert werden. Für eine detaillierte Analyse werden jedoch die individuellen Ring-down Kurven im Binärdatenformat für eine spätere Auswertung mit dem Programm *WinCRD-Eval* abgespeichert, das im folgenden Kap. 3.4.1 näher

⁴Die 16-Bit Option ist bei dem verwendeten Oszilloskop (Tektronix TDS220) nicht verfügbar.



| Dateiname | Beschreibung |
|-------------------------|--|
| curvinfo.dat * | Information zu den vom Oszilloskop gespeicherten Ring-down Kurven (Skalierung, Auflösung, etc.) |
| xxxxxxxx.brd * | individuelle Ring-down Kurven (im Binärdatenformat) |
| 00000001.bbg * | Untergrundmessung (ohne Laserstrahl) |
| 00000001.bec * | gemittelte Ring-down Kurve der leeren Cavity |
| 00000xxx.bst * | Einzelpuls Messungen von 10/100 Ring-down Kurven für Initialisierung des Fehlerarrays (teilweise erforderlich für die Anpassung mit <i>Win-CRDEval</i>) |
| measurement_details.dat | zusätzliche Informationen zu den Einstellungen des Oszilloskops, die nicht automatisch in <i>curvinfo.dat</i> gespeichert werden |
| measurement_info.dat | Spezifische Informationen des Benutzers zur Messung (optional) |
| Ringdown-times.dat | Ring-down Zeiten resultierend aus einer linearen Anpassung für die Echtzeit Kontrolle (optional) |

Tab. 3.4: Übersicht der mit LabView erzeugten Dateien während einer Messung. Die mit (*) gekennzeichneten Dateien sind für die Auswertung der Cavity Ring-down Kurven mit dem Programm *Win-CRDEval* erforderlich.

beschrieben wird. Eine Übersicht der mit *Cavity Ring-down Control* erzeugten Dateien und deren Beschreibung gibt Tab. 3.4.

3.4 Datenanalyse und Auswertung

Nach der Aufnahme eines CRDS-Spektrums liegt ein Datensatz von digitalisierten Cavity Ring-down Kurven im Binärdatenformat vor (vgl. Tab. 3.4). Zur Quantifizierung von Ergebnissen besteht die weitere Auswertung aus den folgenden Schritten:

- Bestimmung der Ring-down Zeit durch die Anpassung einer (mono-)exponentiellen Abklingkurve an jede experimentelle Ring-down Kurve.
- Berechnung der Absorption für jeden Punkt im Spektrum durch τ_{Abs} und τ_{leer} gemäß Gleichung 2.10.
- Bestimmung des integralen Absorptionskoeffizienten α (durch die Fläche unter der Absorptionskurve), der im Weiteren für die quantitative Auswertung von Temperatur und Konzentration notwendig ist (vgl. Kap. 3.4.3 und Kap. 3.4.4).

Für eine effiziente Durchführung der ersten beiden Schritte wurde im Rahmen dieser Arbeit die Software *Win-CRDEval* entwickelt.



3.4.1 Auswertungsprogramm *Win-CRDEval*

Die unter C++ entwickelte Software *Win-CRDEval* ermöglicht mit ihrer graphischen Benutzeroberfläche eine automatisierte und komfortable Anpassung von Exponentialfunktionen an die experimentell aufgenommen und digitalisierten Cavity Ring-down Kurven. Die Funktionsweise und der Umfang des Programms sollen dabei im Folgenden beschrieben werden.

Die Auswertung der gemessenen Ring-down Kurven kann durch eine Anpassung an eine allgemeine mono- bzw. biexponentiell abklingende Funktion erfolgen:

$$y(t) = y_0 + A_1 e^{-(t-t_0)/\tau} \quad (3.1)$$

$$y(t) = y_0 + A_1 e^{-(t-t_0)/\tau_1} + A_2 e^{-(t-t_0)/\tau_2} \quad (3.2)$$

Das Programm greift bei allen Anpassungen auf eine Levenberg-Marquardt-Optimierungsroutine [116] zurück und minimiert die gewichtete Fehlerquadratsumme:

$$\chi^2 \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(y_0, A_1, t_0, t)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.3)$$

Für die Berechnung des relativen Gewichts eines jeden Punktes σ_i der Abklingkurve stehen folgende Optionen zur Verfügung:

- Standardabweichung aus 100 Einzelmessungen des leeren Resonators (Dateien: 000000xx.bst) addiert zur mittleren Laserpulschwankung von 5%.
- Wurzel aus der Intensität eines jeden Punktes, zu dem noch ein minimal erwarteter Rauschlevel von 2-Bit addiert wird (z.B. $0.05 \cdot \sqrt{A} + 0.006$). Diese Parameter lassen sich individuell ändern.
- Gleichgewichtung aller Punkte mit einem konstanten Wert (diese Option ist nur sinnvoll für simulierte, rauschfreie Abklingkurven – vgl. Kap. 4.7)

Für eine stabile biexponentielle Anpassung wurde zudem eine parametrisierte biexponentielle Funktion in das Programm implementiert, die alternativ zur Auswertung angewendet werden kann.

$$y(t) = y_0 + A_1 e^{m \cdot (k + \Delta k)} + A_2 e^{m \cdot (k - \Delta k)} \quad (3.4)$$

$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (3.5)$$

$$\Delta k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) \quad (3.6)$$

Standardmäßig wird der Algorithmus zu Beginn einer mono- bzw. biexponentiellen Anpassung von der Software auf Basis der Ring-down Kurve eigenständig initialisiert. Alternativ kann aber auch der Benutzer direkt eingreifen und die Startwerte (Offset, Amplituden A_1 und A_2 , sowie die Abklingzeiten τ_1 und τ_2) vorgeben und gleichzeitig festlegen,

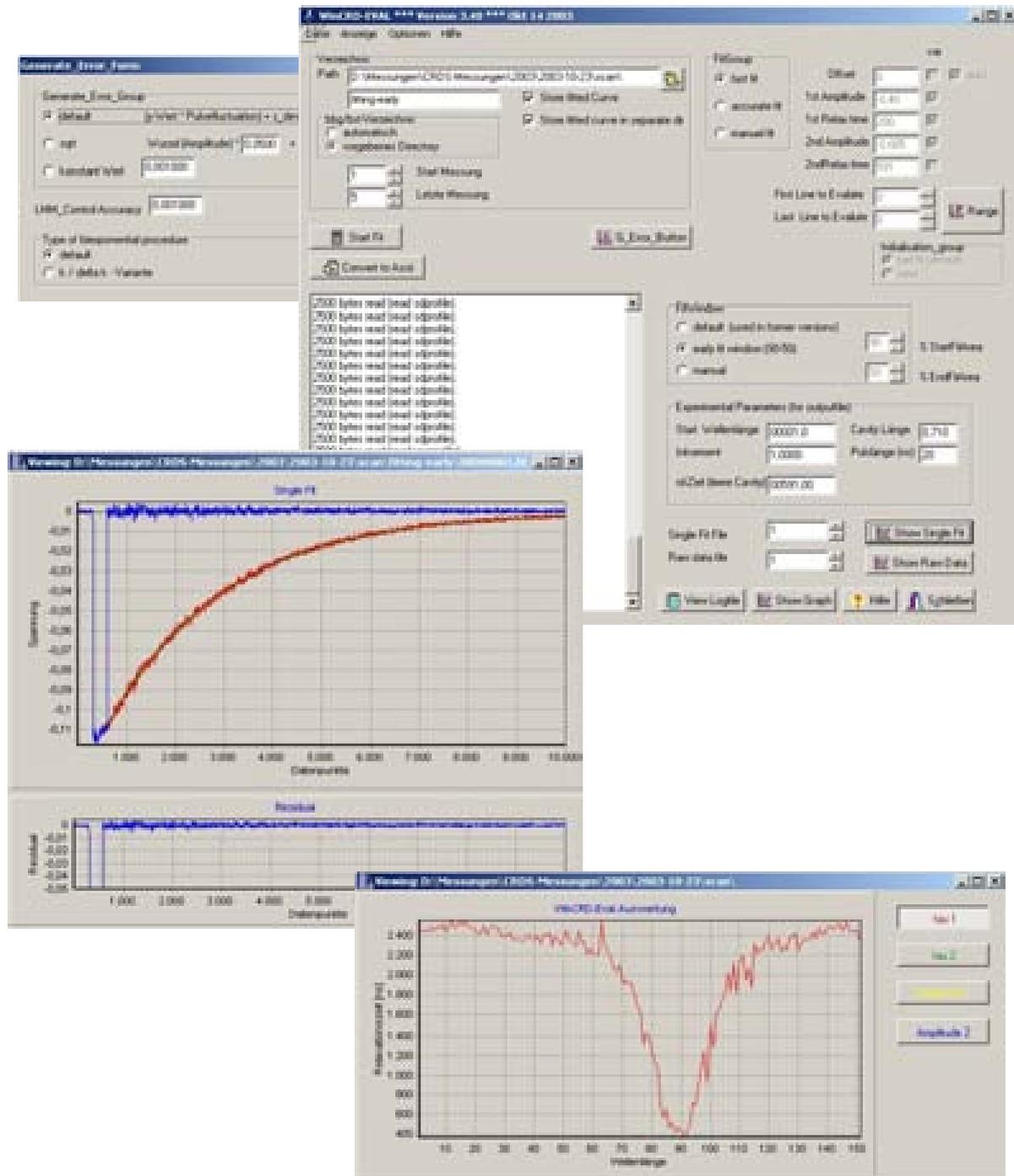


Abb. 3.10: Graphische Benutzeroberfläche des Programms *Win-CRDEval* Version 3.40 zur Analyse und Auswertung der Cavity Ring-down Kurven.



welche Parameter bei Anpassung variiert bzw. konstant gehalten werden sollen. Damit lässt sich z.B. die zweite Lebenszeit bei einer Anpassung mit der Ring-down Zeit der leeren Cavity festhalten (vgl. Kap. 6).

Anpassungsbereich

Um Effekte auszuschließen, die durch eine Überlagerung des Laserpulses mit dem beginnenden Abklingprozess auftreten können, lässt sich der Beginn des Anpassungsbereiches um ein konstantes zeitliches Intervall nach dem maximalen Wert der Amplitude verschieben. Dieser variiert je nach Pulslänge des verwendeten Lasersystems (z.B. 7 – 10 ns bei einem Nd:YAG-Laser bzw. 15 – 20 ns beim Excimerlaser).

Bei der Auswertung der Experimente zeigte sich, dass es nicht in allen Fällen ratsam ist, den vollständigen Bereich einer experimentellen Ring-down Kurve für die exponentielle Anpassung zu nutzen. Daher kann bei der Software der Anpassungsbereich individuell gewählt werden. Dieser umfasst entweder den vollständigen Bereich der aufgenommenen Ring-down Kurve, ein reduziertes Zeitfenster im beginnenden Teil der Abklingkurve (auch als *early time window/limit* bezeichnet [117]) oder einen frei definierten Bereich (%-Angaben der Intensität – vgl. Kap. 4 und insbesondere Kap. 4.7).

Kontrolle der Ergebnisse

Nach einer vollständigen Auswertung eines Datensatzes bietet das Programm verschiedene Möglichkeiten, die Ergebnisse der Anpassung direkt zu kontrollieren (vgl. Abb. 3.10). Durch die Darstellung eines *inversen Absorptionsspektrums*, d.h. die Auftragung der Ring-down Zeit gegen die Wellenlänge, kann die Qualität des Spektrums beurteilt werden. Ferner lässt sich jede einzelne Ring-down Kurve zusammen mit der exponentiellen Anpassungsfunktion sowie den Abweichungen (Residuum) graphisch darstellen. Die Parameter der Anpassungen sowie weitere wichtige Informationen werden in einer Protokolldatei festgehalten.

3.4.2 Linienverbreiterung bei molekularen Resonanzen

Das Absorptionsspektrum von Atomen und kleinen Molekülen besteht in der Regel aus einem charakteristischen Linienspektrum. Üblicherweise beobachtet man bei diesen atomaren und molekularen Resonanzen keine scharfen Linien, sondern eine Verbreiterung der Linienprofile, die durch verschiedene Prozesse hervorgerufen werden. Als Maß für die Verbreiterung dient die Halbwertsbreite $\Delta\nu$ (*FWHM = full width at half maximum*), die der Differenz der beiden Frequenzen (oder Wellenlängen) entspricht, an denen die Intensität auf die Hälfte ihres Maximalwertes abgefallen ist.

Form und Breite der Absorptionslinien werden dabei von den Lebensdauern der betreffenden Energieniveaus sowie durch die Wechselwirkungsprozesse der betrachteten Moleküle mit ihrer Umgebung bestimmt [40, 118, 119]:



Natürliche Linienbreite

Bereits die Strahlung eines von äußeren Störungen freien Moleküls oder Atoms weist eine natürliche Linienbreite auf, die durch die mittlere Lebensdauer τ des angeregten Zustands bestimmt wird. Aufgrund der Frequenz-Zeit-Unschärfebeziehung besteht zwischen der Linienbreite und der Lebensdauer folgende Beziehung: $\Delta\nu \approx 1/\tau$. Je kurzlebiger ein angeregter Zustand ist, desto größer ist die Frequenzunschärfe, d.h. desto breiter ist die Absorptionslinie. Die natürliche Linienbreite führt zu einem lorentzförmigen Absorptionsprofil. Die tatsächlich zu beobachteten Linienbreiten sind allerdings deutlich größer und durch weitere Verbreiterungsmechanismen bestimmt.

Doppler-Verbreiterung

In Gasen wird stets eine Doppler-Verbreiterung beobachtet, die durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der absorbierenden Teilchen verursacht wird. Aufgrund des Doppler-Effektes erscheinen einem Beobachter (oder Detektor) die Frequenzen um kleine Beiträge verschoben. Im thermischen Gleichgewicht resultiert aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung ein gaußförmiges Linienprofil, dessen Linienbreite durch folgende Beziehung berechnet werden kann [119]:

$$\Delta\nu_{Doppler} = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}} \quad (3.7)$$

- m : Masse eines Gasteilchens in au
- T : Temperatur des Gases
- k_B : Boltzmann-Konstante
- ν : Frequenz des resonanten Übergangs

Stoßverbreiterung (Druckverbreiterung)

Elastische Stöße der Gasteilchen untereinander oder mit Fremdmolekülen bzw. -atomen führen ebenfalls zu einer weiteren Linienverbreiterung. Die Folge davon ist eine lorentzförmige Verbreiterung der Linie, die proportional zur Dichte der stoßenden Teilchen und damit auch zum Druck ist. Man spricht daher sowohl von Stoß- als auch von Druckverbreiterung. Die Halbwertsbreite ergibt sich dabei durch die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen [118]:

$$\Delta\nu_{Stoß} = \frac{1}{\pi\tau_{Stoß}} = \sqrt{\frac{3}{4mk_B T}} d^2 p \quad (3.8)$$

- m : Masse eines Gasteilchens
- d : Durchmesser des Gasteilchens
- T : Temperatur des Gases
- k_B : Boltzmann-Konstante
- p : Gasdruck



Die Stoßverbreiterung ist normalerweise wesentlich größer als die natürliche Linienbreite. In gasförmigen Proben kann dieser Effekt aber entsprechend reduziert werden, indem man bei möglichst geringen Drücken arbeitet.

Voigtprofil - reale Linienverbreiterung

In einem realen Spektrum tragen alle Effekte zu einer Linienverbreiterung bei. Die Doppler-Verbreiterung ist schon bei niedrigen Temperaturen der dominierende Anteil und deutlich größer als die natürliche Linienbreite. Bei niedrigen Drücken kann daher die Linienform in guter Näherung durch ein Gauß-Profil wiedergegeben werden, während bei sehr hohen Drücken ein Lorentz-Profil die Linienform besser wiedergibt. Im Übergangsbereich müssen beide Beiträge zum Verbreiterungsmechanismus berücksichtigt werden. Hierfür eignet sich ein Voigtprofil, das der Faltung eines Lorentz-Profils mit einem Gauß-Profil entspricht [120, 121]:

$$g_{Voigt}(\tilde{\nu}) = g_{Lorentz} \otimes g_{Gau\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} g_{Lorentz}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}') g_{Gau\beta}(\tilde{\nu}') d\tilde{\nu}' \quad (3.9)$$

$$= \frac{\ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\omega_L}{\omega_G^2} * \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln 2} \frac{\omega_L}{\omega_G})^2 + (\sqrt{4 \ln 2} \frac{x-x_c}{\omega_G} - t)^2} dt \quad (3.10)$$

ω_G : Halbwertsbreite des Gauß-Profils

ω_L : Halbwertsbreite des Lorentz-Profils

Die Anpassung eines Voigtprofils liefert neben den Gauß- und Lorentz-Anteilen der Linienverbreiterung auch die Fläche unter der Absorptionskurve, die dem integrierten Absorptionskoeffizienten α entspricht.

3.4.3 Temperaturbestimmung

Die Flammentemperatur lässt sich aus den Intensitätsverhältnissen mehrerer Linien unterschiedlicher Rotationsquantenzahl in einem Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrum ermitteln (2-Linien Thermometrie). Sehr verbreitet ist in der Verbrennungsdiagnostik die Temperaturbestimmung mit Hilfe des fast ubiquitären OH-Radikals, die so genannte *OH-Thermometrie* (vgl. hierzu auch Kap. 4.6.1 und 5.4) [122]. Darüber hinaus bedient man sich auch weiterer temperatursensitiver Moleküle, die ggf. in die Flamme dotiert werden, wie z.B. des NO-Radikals.

Voraussetzung für diese Methode zur Temperaturbestimmung ist, dass die gemessene Intensität einer spektralen Linie proportional zur Besetzungsdichte der einzelnen Rotationsniveaus des elektronischen Grundzustandes ist. Dabei wird angenommen, dass sich die Rotationstemperatur T_{rot} im Equilibrium mit der Translationstemperatur T_{trans} befindet [122].

Aus den relativen Intensitäten verschiedener Rotationslinien zueinander kann unter der



Annahme einer Boltzmann-Verteilung die Rotationstemperatur T_{rot} bestimmt werden. Dies kann durch Anpassung eines simulierten Spektrums an das experimentell aufgenommene Spektrum erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Bestimmung des integralen Absorptionskoeffizienten α_{ij} für einen spektralen Übergang $i \rightarrow j$, der durch die Fläche unterhalb der Absorptionslinie, d.h. der Summe der einzelnen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\tilde{\nu})$, bestimmt wird:

$$\alpha_{ij} \equiv \int \alpha(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (3.11)$$

Für die Absorption α_{ij} eines spektralen Übergangs gilt allgemein:

$$\alpha_{ij} \propto B_{ij} N_i \quad (3.12)$$

α_{ij} : integrierter Absorptionskoeffizient
 B_{ij} : Einstein B Koeffizient der Absorption
 N_i : Teilchendichte im Niveau i

Die relative Besetzungsdichte N_i/N eines Zustandes i ist im Gleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Q_{int}} \quad (3.13)$$

g_{ij} : Entartungsgrad des Niveaus i
 Q_{int} : Zustandssumme der internen Bewegungsformen

Aus der Kombination von Gleichung 3.12 mit Gleichung 3.13 ergibt sich damit der folgende finale Zusammenhang für die Temperaturbestimmung:

$$e^{-\epsilon_i/k_B T_{rot}} \propto \frac{\alpha_{ij}}{B_{ij} g_i} \text{ bzw. in logarithmierter Form } -\frac{1}{k_B T_{rot}} \epsilon_i + konst = \ln \frac{\alpha_{ij}}{B_{ij} g_i} \quad (3.14)$$

ϵ_i : Termenergie des Grundzustandes
 k_B : Boltzmann-Konstante ($k_B = 0.695 \text{ cm}^{-1}$)

3.4.4 Bestimmung der absoluten Teilchendichte

Ein großer Vorteil der CRDS ist, dass sich aus dem gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten direkt und ohne weitere Kalibrationen eine Teilchendichte bzw. Konzentration ermitteln lässt. Der Absorptionskoeffizient α_{ij} einer spektralen Resonanz gibt aber zunächst nur die Teilchendichte eines spezifischen Zustandes i wieder. Die Bestimmung



einer Gesamtteilchendichte erfordert die Berechnung der Zustandssummen, die am Beispiel dreiatomiger, gewinkelter Moleküle im Folgenden erläutert werden.

Zustandssummen

Die Anzahl aller Moleküle N_ν , die sich im elektronischen Grundzustand im Schwingungsniveau (ν_1, ν_2, ν_3) befinden, wird dabei durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\frac{N_\nu}{N_{gesamt}} = \frac{e^{-hcG(\nu_1, \nu_2, \nu_3)/k_B T}}{Q_{vib} Q_e} \quad (3.15)$$

| | |
|--------------------------|--|
| N_{gesamt} | : Anzahl der Moleküle im elektronischen Grundzustand |
| k_B | : Boltzmann-Konstante |
| c | : Lichtgeschwindigkeit |
| h | : Planck'sche Konstante |
| $G(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ | : Schwingungsterm |
| Q_{vib} | : Zustandssumme der Vibration |
| Q_e | : elektronische Zustandssumme |

Die Vibrationszustandssumme Q_{vib} lässt sich deutlich vereinfachen, wenn Anharmonizitäten in erster Näherung vernachlässigt werden. Für den elektronischen Grundzustand eines gewinkelten dreiatomigen Moleküls sind alle drei Schwingungsmoden nicht entartet und die Vibrationszustandsfunktion Q_{vib} berechnet sich durch:

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_1/kT}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_2/kT}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}_3/kT}} \quad (3.16)$$

Innerhalb eines Schwingungsniveaus (ν) berechnet sich die Anzahl der Moleküle, die ein einzelnes Rotationsniveau (J, K) besetzen, durch:

$$\frac{N_{(J,K)}}{N_\nu} = \frac{g_{(J,K)} e^{-hcF(J,K)/k_B T}}{Q_{rot}} \quad (3.17)$$

| | |
|-------------|---|
| N_ν | : Anzahl der Moleküle im Schwingungsniveau ν |
| $g_{(J,K)}$ | : Entartungsgrad für das Rotationsniveau (J, K) |
| $F(J, K)$ | : Rotationsterm |
| Q_{rot} | : Zustandssumme der Rotation |

Der Entartungsgrad $g_{(J,K)}$ für ein Rotationsniveau J beträgt $2J + 1$. Wenn die K -Type-Verdopplung vernachlässigt werden kann, beträgt der Entartungsgrad $2(2J+1)$ für $K \neq 0$ [14]. Die Rotationszustandssumme Q_{rot} berechnet sich für einen nichtlinearen Rotator nach:



$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{1/2} \quad (3.18)$$

A, B, C : Rotationskonstanten
 σ : Symmetriezahl

Aus der Kombination der Gleichungen 3.15 und 3.17 ergibt sich damit für die Besetzungsdichte eines Rotationsniveaus (J,K) in einem Schwingungszustand (ν):

$$N_{(J,K)} = N_{gesamt} * \frac{g_{(J,K)} e^{-hcG(\nu_1, \nu_2, \nu_3)/k_B T} e^{-hcF(J,K)/k_B T}}{Q_{vib} Q_{rot} Q_e} \quad (3.19)$$

Durch die Aufnahme eines Absorptionsspektrums einer molekularen Resonanz lässt sich der integrale Absorptionskoeffizient α_{ij} bestimmen, d.h. die Fläche unter der Absorptionskurve. Der Absorptionskoeffizient α_{ij} entspricht dabei dem Produkt aus der Teilchendichte des angeregten Rotationsniveaus im Grundzustand $N_{(J,K)}$ sowie dem molekül- und wellenlängenspezifischen Absorptionsquerschnitt σ_{ij} . Die absolute Teilchendichte N der molekularen Spezies berechnet sich entsprechend nach folgender Beziehung:

$$N_{gesamt} = \frac{\alpha_{ij}}{l \sigma_{ij}} * \frac{Q_{vib} Q_{rot} Q_e}{g_{(J,K)} e^{-hcG(\nu_1, \nu_2, \nu_3)/k_B T} e^{-hcF(J,K)/k_B T}} \quad (3.20)$$

α_{ij} : Absorptionskoeffizient
 σ_{ij} : Absorptionsquerschnitt
 l : Absorptionsweg (z.B. Durchmesser der Flamme)

Voraussetzung für die Bestimmung einer absoluten Teilchendichte ist die genaue Kenntnis des Absorptionsquerschnittes σ_{ij} . Unter Vernachlässigung des Einflusses der Laserlinienbreite kann der integrierte Absorptionsquerschnitt σ_{ij} einer spektralen Resonanz aus den entsprechenden Einstein-Koeffizienten für die stimulierte Absorption bzw. für die spontanen Emission berechnet werden [123]. Während für einige Moleküle (z.B. das OH-Radikal) diese Werte bereits sehr genau bestimmt wurden, sind die Absorptionsquerschnitte vieler andere Radikale bisher nur unzureichend bekannt.

Kapitel 4

Untersuchung des Einflusses der Laserlinienbreite auf das CRDS-Signal

Die spektrale Bandbreite eines Lasers hat einen entscheidenden Einfluss auf die Cavity Ring-down Kurven und damit auch auf die gemessene Linienform einzelner Absorptionsübergänge. Im Folgenden soll der Einfluss der Laserlinienbreite mit zwei verschiedenen Lasersystemen systematisch untersucht werden. Neben dem bereits in Kap. 3.1 vorgestellten Lasersystem wird hierfür in einer Kooperation mit Prof. Dr. Paul Ewart und Karen Bultitude vom *Institut für Laserscience der Oxford University* ein neuartiges sehr schmalbandiges Lasersystem (*single-mode, tunable laser, STL*) eingesetzt.

In diesem Kapitel wird zunächst der Einfluss der Bandbreite des Lasers im Zusammenwirken mit der Linienbreite des absorbierenden Mediums auf das CRD-Signal beschrieben (Kap. 4.1). Dann folgt ein experimenteller Vergleich zwischen dem STL-System und dem Farbstofflaser, bei dem sowohl die Komponenten des Aufbaus (Kap. 4.3) als auch die Ergebnisse aus Messungen unter identischen Bedingungen gegenübergestellt und diskutiert werden (Kap. 4.5).

Aus diesen Resultaten werden in Kap. 4.6 die Bedingungen und Auswertungsmethoden vorgestellt, die unter Berücksichtigung der Laserbandbreite eine präzise Bestimmung von Temperatur und Konzentration ermöglichen. Weiterhin werden die daraus gewonnenen Erkenntnisse für eine theoretische Betrachtung herangezogen (Kap. 4.7) und mit Hilfe eines entwickelten Simulationsprogrammes verschiedene Auswertungsstrategien auf ihre Anwendbarkeit getestet und bewertet.



4.1 Einfluss der Laserlinienbreite

Die spektrale Bandbreite eines Lasers kann einen entscheidenden Einfluss auf die Cavity Ring-down Kurven ausüben und damit letztlich die Genauigkeit einer CRDS-Messung beeinträchtigen. Größere Fehler bei der Analyse des Ring-down Signals können insbesondere bei stärkeren Absorptionslinien auftreten, wenn die Linienbreite des Lasers annähernd der Linienbreite des Absorptionsüberganges der untersuchten Spezies entspricht [33, 45, 124]. Abbildung 4.1 zeigt die bei der Aufnahme eines Absorptionsspektrums entstehende spektrale Überlappung zwischen einem typischen Laserpuls und einer molekularen Resonanz für verschiedene Einstellungen der Laserwellenlänge. Für diesen Vergleich wird eine typische Linienbreite eines Lasers von 0.15 cm^{-1} sowie der Resonanz von 0.22 cm^{-1} angenommen.

Entspricht die zentrale Laserwellenlänge genau dem Maximum der Absorption, wird ein monoexponentiell abklingendes Cavity Ring-down Signal beobachtet. Wird hingegen die Laserwellenlänge auf die Seitenbereiche der Resonanz abgestimmt, wird nur ein Teil des Laserpulses absorbiert, so dass der nicht mit der Resonanz überlappende Anteil mit der Ring-down Zeit der leeren Cavity abklingt. Da keine spektrale Aufspaltung des Lichtes vor dem Detektor erfolgt, kann zwischen den verschiedenen Wellenlängenanteilen nicht unterschieden werden. Dementsprechend setzt sich die resultierende Ring-down Kurve aus den Abklingraten verschiedener Wellenlängenanteile zusammen – eine multiexponentielle anstelle einer monoexponentiellen Kurve wird beobachtet. Die Annahme einer monoexponentiellen Kurve würde in diesem Falle bei der Auswertung zu einer Unterschätzung der realen Absorption und unter Umständen zu einer Verzerrung des Absorptionsspektrums führen [45, 125]. Eine bi- bzw. multiexponentielle Kurve liefert eine bessere Anpassung an diese Ring-down Kurven. Allerdings sind zwei oder mehr Ring-down Zeiten aus einer Anpassung an eine multiexponentiell abklingende Ring-down Kurve nur schwer zu interpretieren und eine Berechnung der Absorption hieraus in den meisten Fällen nicht möglich (vgl. Gl. 2.10).

Ist im Gegensatz dazu die Linienbreite des Lasers deutlich schmaler als die Linienbreite der Resonanz, so ist die Intensität auf einen einzelnen Punkt im Absorptionsspektrum konzentriert und die Lichtintensität in dem Resonator klingt mit der gleichen Geschwindigkeit ab, d.h. es wird eine monoexponentielle Kurve beobachtet. Diese idealen, monoexponentiellen Kurven sind deutlich einfacher zu analysieren, da der vollständige Bereich einer Cavity Ring-down Kurve für eine Anpassung zur Verfügung steht, der durch die Digitalisierung mehrere 1000 Datenpunkte umfasst und damit folglich zu einer größeren Genauigkeit bei der Bestimmung der individuellen Ring-down Zeit führt.

Die Auswirkungen der Linienbreite des Lasers auf die CRD-Kurven wurde zuerst von Hodges *et al.* [124] qualitativ untersucht, die den ersten experimentellen Vergleich von Ring-down Kurven vorgestellt haben, die mit einem schmalbandigem bzw. einem breitbandigem Laser gemessen wurden. Auftragungen von $\ln(\text{Signal})$ gegen die Zeit zeigten dabei deutlich einen nichtlinearen Verlauf im Falle des breitbandigen Lasers, während

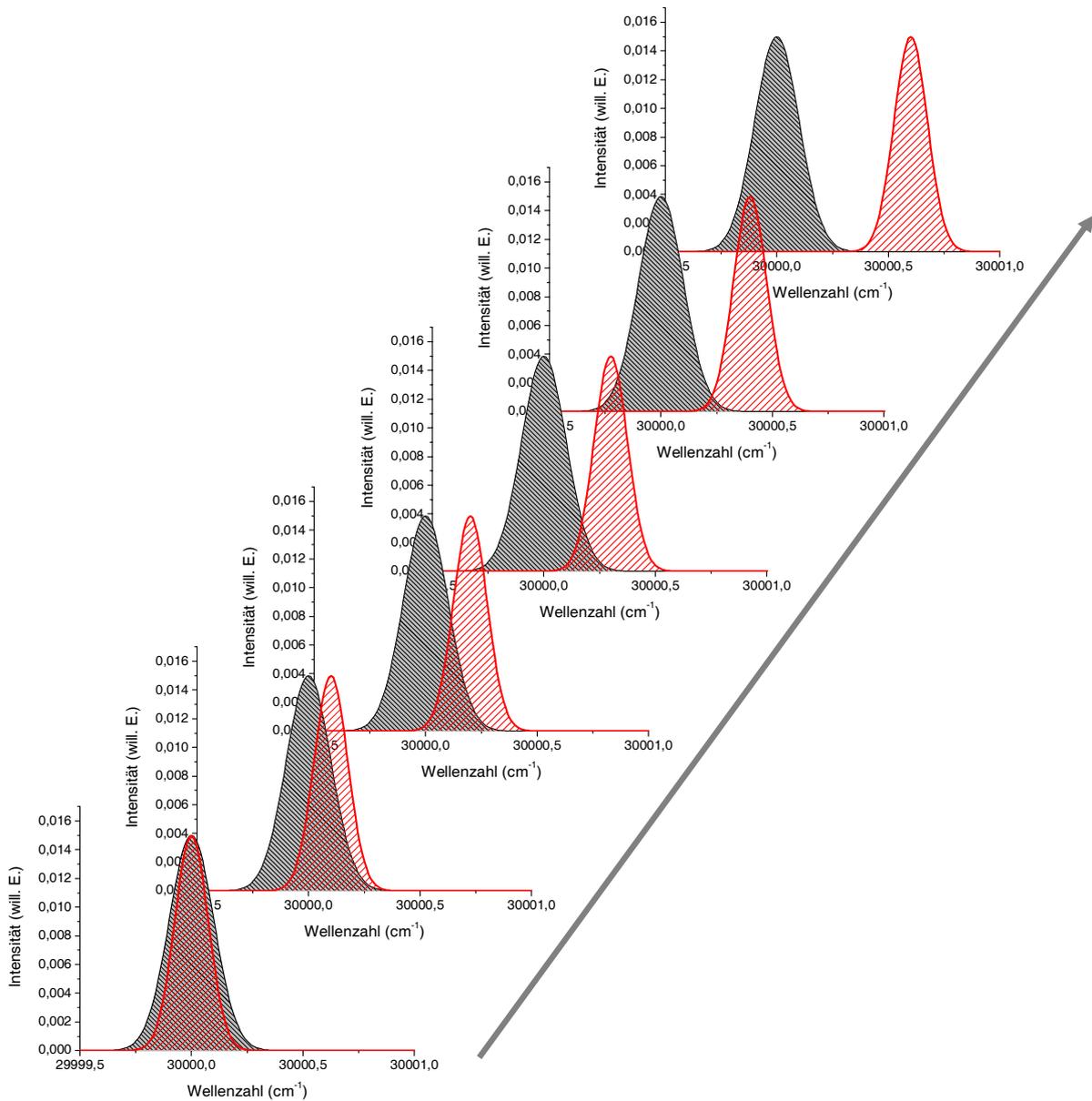


Abb. 4.1: Einfluss der Laserlinienbreite – die Abbildung zeigt für einen breitbandigen Laser die Überlappung zwischen Laserpuls und Absorptionslinie für verschiedene Wellenlängeneinstellungen des Lasers. Insbesondere bei der Abstimmung der Laserwellenlänge auf die Seitenbereiche der Absorptionslinie zeigt sich eine unvollständige Überlappung, die zu multiexponentiellen Ring-down Kurven führen kann. Bei einem schmalbandigen Laser hingegen werden diese Effekte nicht beobachtet.



der Verlauf mit einem schmalbandigen Laser eindeutig ein monoexponentielles Verhalten zeigte¹. Weitere theoretische Untersuchungen von Hodges *et al.* [36] zeigten, dass eine gute Übereinstimmung erzielt werden kann, wenn das Laserprofil genau bekannt ist und in die Auswertung mit einbezogen wird. Dies erfordert allerdings, dass sich das Laserprofil nicht mit der Wellenlänge ändert bzw. bei jedem Wellenlängeninkrement stets mitprotokolliert wird. Eine andere Möglichkeit der Auswertung multiexponentieller Kurven besteht in der Reduzierung des Anpassungsintervalls, indem z.B. nur am beginnenden Teil einer CRD-Kurve eine monoexponentielle Anpassung durchgeführt wird [126, 127]. Obgleich diese Methode eine gute Auswertungsstrategie für lange Ring-down Zeiten im μs -Bereich darstellt, muss sie mit Vorsicht bei signifikant kürzeren Abklingzeiten angewandt werden, da hier unter Umständen Digitalisierungsfehler zu einem Verlust an Informationen führen können.

Einige Autoren, wie Zalicki und Zare [33] sowie Jongma *et al.* [45] haben versucht die Fehler der Laserbandbreite abzuschätzen, während andere Autoren Prozeduren für eine Korrektur vorgestellt haben, die auf einer biexponentiellen [128] bzw. multiexponentiellen [85] Anpassung beruhen. Eine umfassende Studie über die Effekte der Laserbandbreite auf die quantitative Analyse von CRDS-Signalen ist 2002 von Yalin und Zare [117] vorgestellt worden.

4.2 Spektroskopie des OH-Radikals

Der Einfluss der Laserlinienbreite soll an verschiedenen Absorptionslinien des OH-Radikals untersucht werden, für dessen quantenmechanische Beschreibung zunächst die spektroskopische Notation eingeführt wird, die allgemein auch für alle weiteren in dieser Arbeit untersuchten Radikale gilt. Innerhalb dieser Notation wird der elektronische Grundzustand mit X bezeichnet; Zustände mit höherer Energie und gleicher Spinmultiplizität werden in energetisch aufsteigender Reihenfolge mit A, B, C, \dots bezeichnet. Die Unterscheidung der Rotationsquantenzahlen (J) und der Schwingungsquantenzahlen (v) erfolgt durch Kennzeichnung der jeweiligen Quantenzahlen mit (") für den elektronischen Grundzustand und (') für den angeregten Zustand.

Bedeutend für das OH-Radikal ist der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_t$ -Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten elektronischen Zustand, der im ultravioletten Spektralbereich liegt. Unter der Berücksichtigung der Hund'schen Kopplungsfälle [13] sowie der allgemeinen und speziellen Auswahlregeln [119] ergeben sich aus einem beliebigen vorgegebenen Energieniveau 12 mögliche Übergänge im OH-Radikal. Nach der Nomenklatur von Dieke und Crosswhite [129] werden dabei Übergänge mit gleichen Werten von $\Delta N = -2, -1, 0, 1, 2$

¹Daher wird im Zusammenhang mit der Cavity Ring-down Spektroskopie bei Abweichungen vom monoexponentiellen Verlauf auch von **Nichtlinearen Effekten** gesprochen. Dies ist nicht mit der nichtlinearen Absorption zu verwechseln, bei der als Folge einer hohen Laser-/Lichtintensität der Absorptionskoeffizient abnimmt, d.h. der Absorber "durchsichtiger" wird [40].

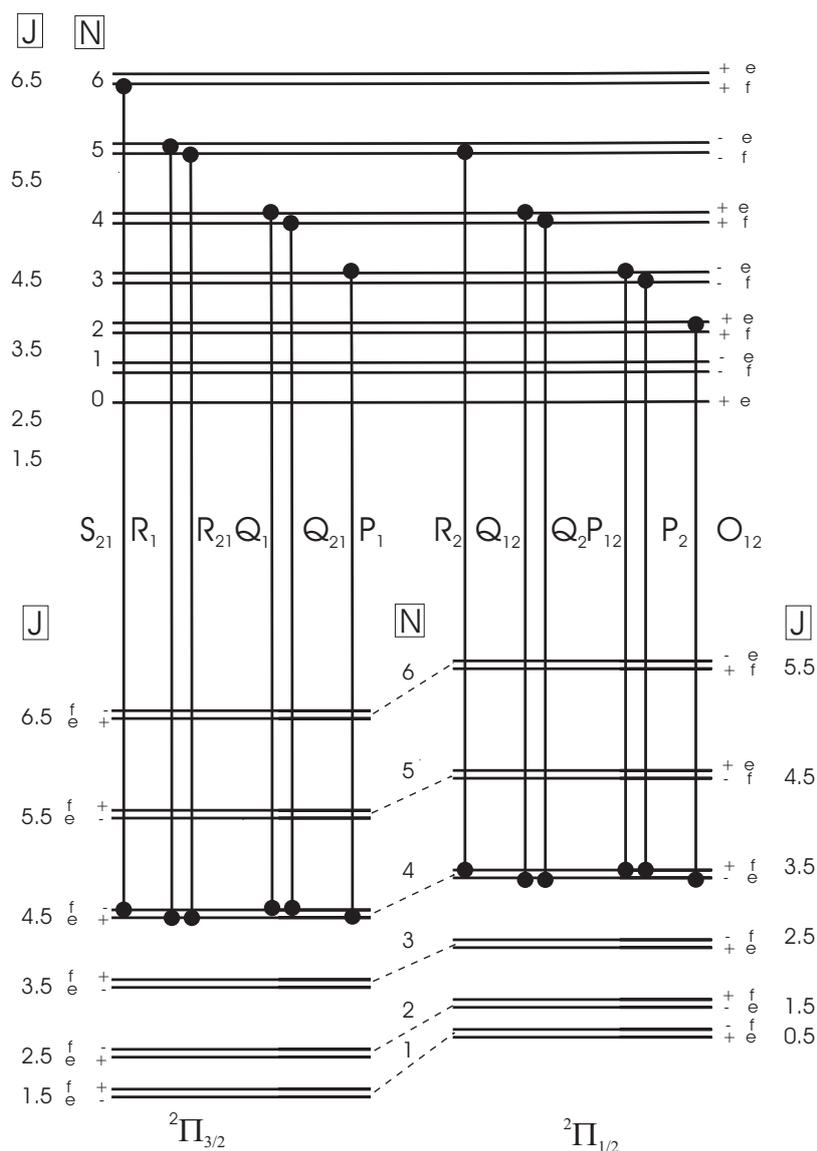


Abb. 4.2: Energieniveauschema des OH-Radikals für den $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$ -Übergang. Nach der Nomenklatur von Dieke und Crosswhite [129] werden die 12 möglichen Übergänge zu Zweigen zusammengefasst und mit den Buchstaben O, P, Q, R bzw. S gekennzeichnet, wobei zwischen Hauptzweigen (P_1 , P_2 , Q_1 , Q_2 , R_1 , R_2) und den so genannten intensitätsschwächeren Satelliten (O_{12} , P_{12} , Q_{21} , Q_{12} , R_{21} , S_{21}) unterschieden wird.

zu Zweigen zusammengefasst und durch die Buchstaben O, P, Q, R bzw. S bezeichnet. In Abb. 4.2 sind die entsprechenden Übergänge in einem Energieniveauschema für das OH-Radikal schematisch dargestellt. Man unterscheidet dabei zwischen Hauptzweigen (P_1 , P_2 , Q_1 , Q_2 , R_1 und R_2) und den so genannten intensitätsschwächeren Satelliten (O_{12} , P_{12} , Q_{21} , Q_{12} , R_{21} sowie S_{21}), die hier vor allem für die CRDS-Messungen genutzt werden.

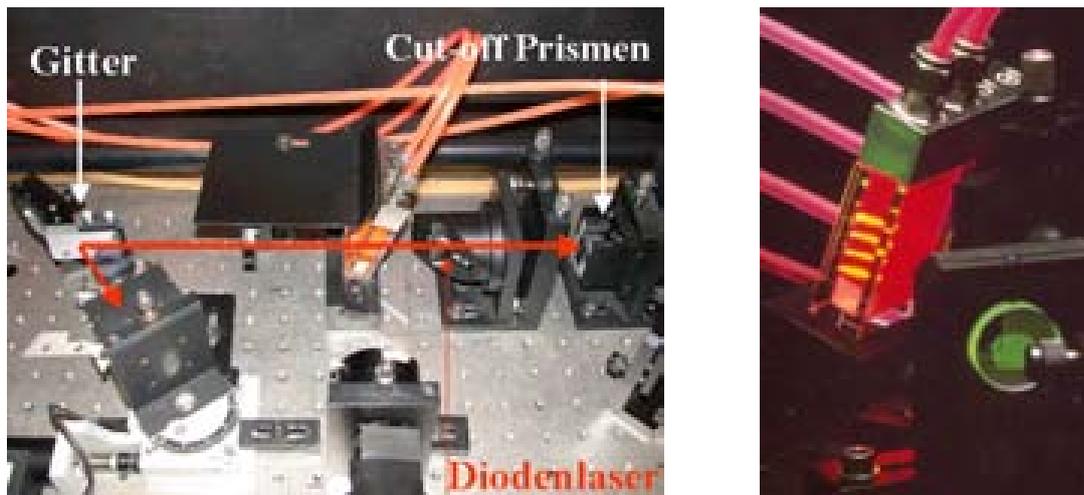


Abb. 4.3: Bilder vom *single-mode, tunable* Laser (STL) des *Instituts für Laserscience* der *Oxford University*. Rechts: 4 vertikale Pumpstrahlen in der Farbstoffküvette.

4.3 Der *single-mode, tunable* Laser (STL)

Die systematische Untersuchung der Effekte der Laserlinienbreite erfolgt mit einem neu-entwickelten *single-mode, tunable* Laser (STL), der mit seinen Spezifikationen im Folgenden vorgestellt wird. Beginnend mit dem grundlegenden Prinzip eines Farbstofflasers sollen dabei die wesentlichen Unterschiede und Vorteile des STL herausgestellt werden.

Kommerzieller Farbstofflaser

Ein *übliches* Farbstofflasersystem, das durch einen gepulsten Laser betrieben wird, besteht – wie schematisch in Abb. 4.4 gezeigt ist – im einfachsten Fall aus einem Resonator, der aus einem hochreflektierenden und einem teildurchlässigen Spiegel geformt wird, in dem ein laseraktives Medium (Farbstofflösung) eingebracht ist. In dieser Konfiguration emittiert der Laser zunächst Licht über einen größeren Wellenlängenbereich, d.h. der Laser arbeitet in einem Breitbandmodus. Die Selektion der Wellenlänge und der Bandbreite eines Laser wird durch zusätzliche optische Elemente (z.B. Gitter, Etalon) im Resonator erreicht. Dabei wird konstruktionsbedingt je nach verwendetem wellenlängenselektierenden Element nicht nur eine Mode im Resonator angeregt, sondern es schwingen auch benachbarte Moden mit vergleichbarer oder geringerer Intensität mit.

Modeless Laser

Das Prinzip des *modeless* Lasers wurde 1985 von Ewart erstmals vorgestellt [130] und basiert auf dem modifizierten Design eines Farbstofflasers, wie anhand der Abb. 4.3 und Abb. 4.5 ersichtlich ist. Im Gegensatz zu einem *üblichen* Farbstofflaser wird bei einem *modeless* Laser auf einen Resonator verzichtet und dafür eine Kaskade von vier Linearverstärkern verwendet. Anstelle der Resonatorspiegel werden hierzu zwei Prismen



eingesetzt, wobei eines der Prismen abgeflacht ist. Das laseraktive Medium besteht ebenfalls aus einer Farbstofflösung, die sich in einer Küvette befindet. Der Pumpstrahl wird allerdings durch einen Strahlteiler in vier horizontale Teilstrahlen aufgespalten, die die Farbstoffküvette transversal pumpen (vgl. Abb. 4.3).

Der Strahlverlauf innerhalb des *modeless* Lasers ist anhand von Abb. 4.5 verdeutlicht. Über einen Spiegel wird der *modeless* Laser im Pumpbereich #1 zum Anschwingen gebracht. Nach Verstärkung des Laserstrahls im Pumpbereich #1 der Küvette, trifft er schließlich in einem streifenden Einfallwinkel² auf ein Beugungsgitter (2400 Linien/mm). Der gebeugte Laserstrahl wird durch das Durchstimmprisma vertikal verschoben, zurückreflektiert und passiert den Pumpbereich #2 der Farbstoffküvette. Dieser Aufbau ermöglicht, dass nur eine ganz bestimmte Frequenz wieder zurück in die Farbstoffküvette reflektiert und damit weiter verstärkt wird. Nach einer Verstärkung im Pumpbereich #2 wird der Laserstrahl durch das abgeflachte Prisma wiederum vertikal verschoben reflektiert, um ein weiteres Mal (Pumpbereich #3) verstärkt zu werden. Der Laserstrahl erfährt nun wiederum eine zweimalige Beugung durch das Gitter bevor die vierte und letzte Verstärkung (Pumpbereich #4) in der Farbstoffküvette erfolgt und der Laserstrahl das System über das abgeflachte Prisma verlassen kann. Diese Konfiguration³ des *modeless* Lasers stellt dabei sicher, dass nur ein sehr kleiner Frequenzbereich in die Richtung der Verstärkungsbereiche gebeugt wird, während durch das mehrfache Passieren der Farbstoffküvette der ASE-Anteil (*Amplified Spontaneous Emission*) im Laserlicht minimiert wird, indem der verstärkte Strahl auf einem wohldefinierten Weg beschränkt ist. Die $\lambda/2$ -Platte zwischen Küvette und Beugungsgitter dreht die Polarisatonebene des verstärkten Laserstrahls von vertikal – für eine optimale Übereinstimmung mit dem Pumpstrahl – nach horizontal für die maximale Effizienz des Beugungsgitters und zurück. Die Wellenlänge des Verstärkungssystem lässt sich durch eine Winkelverstellung des Durchstimmprismas mittels eines Schrittmotors kontinuierlich ändern. Durch diese Anordnung der Prismen und die viermalige, vertikal versetzte Verstärkung in der Laserküvette wird eine vergleichbare Ausgangsleistung wie bei einem Oszillator erreicht, wobei jedoch aufgrund des fehlenden Resonators und der Verstärkung des Laserpulses bei seiner Ausbreitung⁴ longitudinale Modeneffekte unterdrückt werden, so dass ein schmalbandiges, kontinuierliches Laserspektrum erhalten wird.

²grazing angle of incidence

³grazing-incidence diffraction grating-Konfiguration

⁴travelling-wave amplification



single-mode, tunable Laser

Der *single-mode, tunable Laser* (STL) ist eine Weiterentwicklung des soeben vorgestellten *modeless* Lasers und wurde 1996 von New und Ewart vorgestellt [131] und von Bultitude weiter optimiert [132]. Das Prinzip des STL basiert auf einer Einzelmodenverstärkung des Laserlichtes eines kontinuierlich strahlenden (cw)-Diodenlasers in dem soeben beschriebenen schmalbandigen Verstärker (*modeless* Laser – vgl. Abb. 4.6). Damit werden im STL die Vorteile eines Diodenlasers (Schmalbandigkeit und eine modensprungfreie Durchstimmbarkeit) mit denen des *modeless* Farbstofflasers (hohe Ausgangsleistung) kombiniert.

Als cw-Lichtquelle dient ein *external-cavity* Diodenlaser (Modell 6202, New Focus), der über ein eingebautes Beugungsgitter zur Wellenlängenselektion verfügt und einen Durchstimmbereich von 632 – 639 nm aufweist. Die Wellenlängenselektion erfolgt durch eine Pikomotor-Schraube (Grobabstimmung) bzw. einen piezoelektronischen Versteller (Feinabstimmung). Zum Schutz des Diodenlasers vor schädlichen Rückreflexen passiert der Laserstrahl des Diodenlasers zunächst einen optischen Isolator (Faraday Isolator, Optics for Research Inc.) bevor er über mehrere Umlenkspiegel in das Lasersystem eingekoppelt wird (vgl. Abb. 4.7).

In Abstimmung mit dem Emissionsspektrum des Diodenlasers dient als Verstärkungsmedium im *modeless* Laser eine Farbstofflösung (DCM, $c = 0.5 \text{ g/l}$ in Ethanol) [113], die von einem frequenzverdoppelten single-mode Nd:YAG-Laser (Continuum Powerlite 8015) gepumpt wird. Der Nd:YAG-Laser liefert bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Repetitionsrate von 10 Hz eine Pumpleistung von 10 mJ/Puls bei einer Pulslänge von 5 – 7 ns.

Die synchrone Abstimmung der Wellenlänge zwischen dem Durchstimmprisma des *modeless* Verstärkers und der Wellenlänge des Diodenlasers erfolgt computergesteuert. Aufgrund des schmalbandigen aber kontinuierlichen Strahlprofils des *modeless* Lasers entfallen aufwendige Rückkopplungssysteme, die sonst erforderlich wären, um die Frequenz des Diodenlasers mit einer longitudinalen Mode eines üblichen, resonator-basierten Farbstofflasers in Resonanz zu bringen. Die einfache Durchstimmbarkeit ist damit eine der größten Stärken des Systems.

Nach der Verstärkung passiert der Laserstrahl zur weiteren Reduzierung des ASE-Anteils und der Verbesserung des Strahlprofils einen Ortsfrequenzfilter (vgl. Abb. 4.7). Ein weiterer transversal gepumpter Vorverstärker (Pumpenergie des Nd:YAG-Lasers $\approx 30 \text{ mJ/Puls}$) liefert schließlich eine Ausgangsleistung von 1 mJ/Puls⁵. Ein geringer, ausgekoppelter Teil der Laserenergie ($< 1\%$) dient zur spektralen Analyse mittels zweier Interferometer (einem *multiple-Fizeau* Interferometer System, Cluster Lambdameter LM-007 und einem Fabry-Perot Interferometer Analysator, TecOptics SA-2). Damit ist sowohl eine Kalibration des aufgenommenen Spektrums als auch die Kontrolle über evtl. auftretende

⁵Eine weitere Verstärkung ist möglich [132], allerdings für die CRDS-Experimente nicht notwendig.

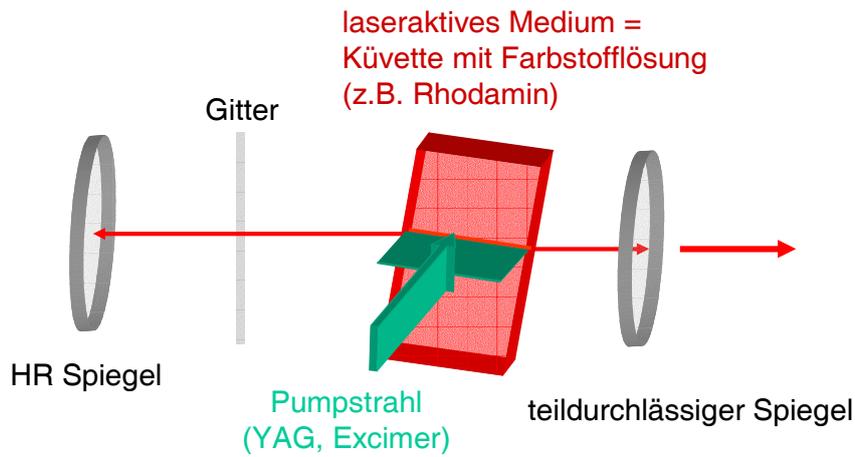


Abb. 4.4: Schematischer Aufbau und Prinzip eines typischen Farbstofflasers.

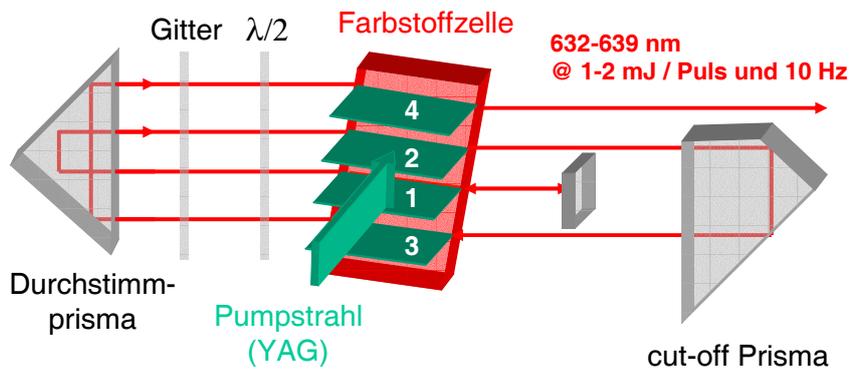


Abb. 4.5: Schematischer Aufbau und Prinzip des *modeless* Lasers.

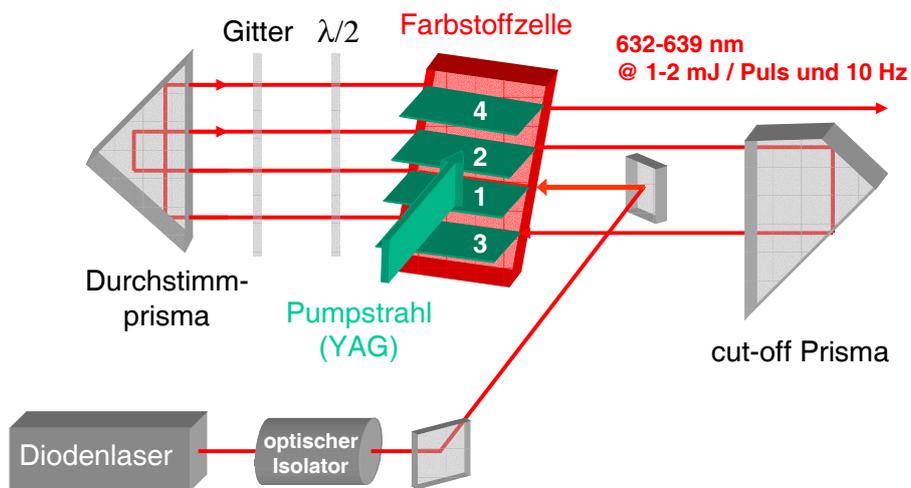


Abb. 4.6: Schematischer Aufbau und Prinzip des *single-mode, tunable* Lasers (STL).

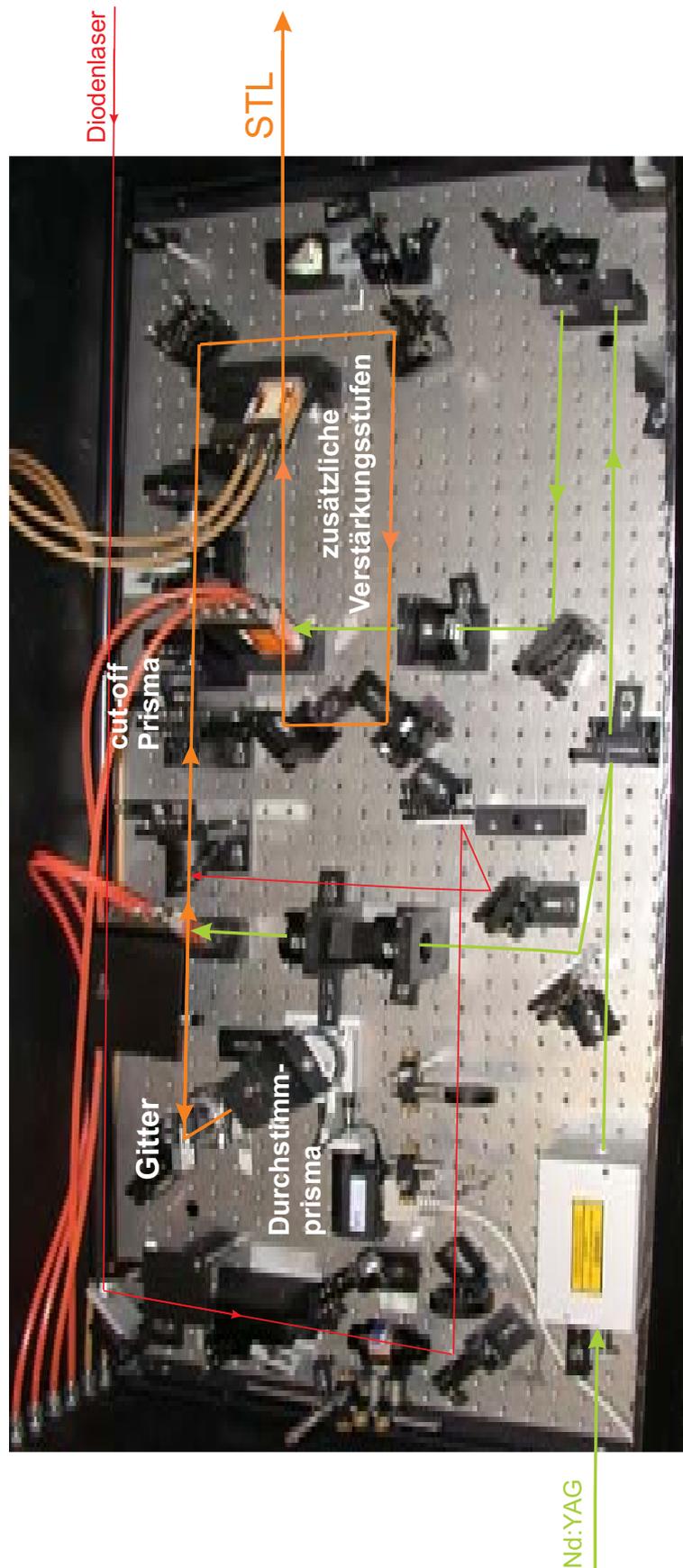


Abb. 4.7: Foto des *single-mode, tunable* Lasers (STL). Eingezeichnet sind die Strahlverläufe des Pump lasers (Nd:YAG), des Diodenlasers und dem resultierenden STL-Strahl.



Moden- oder Frequenzsprüngen in Echtzeit möglich.

Der Aufbau des STL ist modular angelegt, d.h. durch geeignete Wahl von Diodenlaser und Laserfarbstoff kann ein großer Wellenlängenbereich abgedeckt werden. Der Durchstimmbereich des gesamten Systems ist in der Regel nur vom Diodenlaser begrenzt. In der vorgestellten Konfiguration beträgt der modensprungfreie Durchstimmbereich des STL bzw. des Diodenlasers ca. 1 nm bei einer Laserbandbreite von ≈ 200 MHz ($\approx 0.006 \text{ cm}^{-1}$). Entsprechend dem Durchstimmbereich des Diodenlasers liefert die Frequenzverdopplung mittels eines KDP-Kristalls⁶ (in *Type II phase matching orientation*) Laserstrahlung im Bereich von 316 nm – 319.5 nm, die durch einen UG11-Filter von der Fundamentalen abgetrennt wird.

4.4 Besonderheiten des experimentellen Aufbaus

Die Untersuchung der Linienbreiteneffekte auf die CRDS-Kurven wird mit zwei verschiedenen Lasersystemen durchgeführt: dem soeben beschriebenen STL und einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser.

Setup Excimer/Farbstofflaser

Der experimentelle Aufbau mit dem Excimer-gepumpten Farbstofflaser wurde bereits in Kap. 3.1 ausführlich vorgestellt. Der Ring-down Resonator wird aus zwei identischen plankonkaven Spiegeln (HR 308, Laseroptik, Garbsen) geformt, die sich im Abstand von 71 cm befinden und bei einer Wellenlänge von 317 nm eine Reflektivität von $\approx 99.6\%$ aufweisen (vgl. Tab. 3.2).

Setup STL-Laser

Aufgrund der kürzeren Pulslänge des Nd:YAG-Lasers (5 – 7 ns) ist für diese Messungen eine Anpassung der Resonatorlänge erforderlich, um optimale Cavity Ring-down Kurven zu erhalten. Längere Resonatoren (im Verhältnis zur Pulslänge bzw. Umlaufzeit) verursachen Oszillationen auf den Ring-down Kurven und führen zu einem komplexeren Signal (vgl. Abb. 2.7). Kürzere Resonatoren führen zu kürzeren Ring-down Zeiten, die prinzipiell eine geringere Sensitivität zur Folge haben, sich aber präziser auswerten lassen. Als Konsequenz wird für die Messungen mit dem STL eine Resonatorlänge von 38.3 cm gewählt, gegenüber 71 cm beim Excimer/Farbstofflaser.

Die Detektion des Cavity Ring-down Signals erfolgt mit einem Photomultiplier (RCA IP28), dessen Detektionsbereich von einem UG11-Filter auf einen Spektralbereich im UV begrenzt wird. Aufgrund der Steuerung des STL mit einem separaten Computer, der in Echtzeit die Wellenlänge des STL kontrolliert und mitprotokolliert, sind für die Steuerung des Experiments Modifikationen an dem in Kap. 3.3 vorgestellten *LabView*-

⁶KDP = Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4)

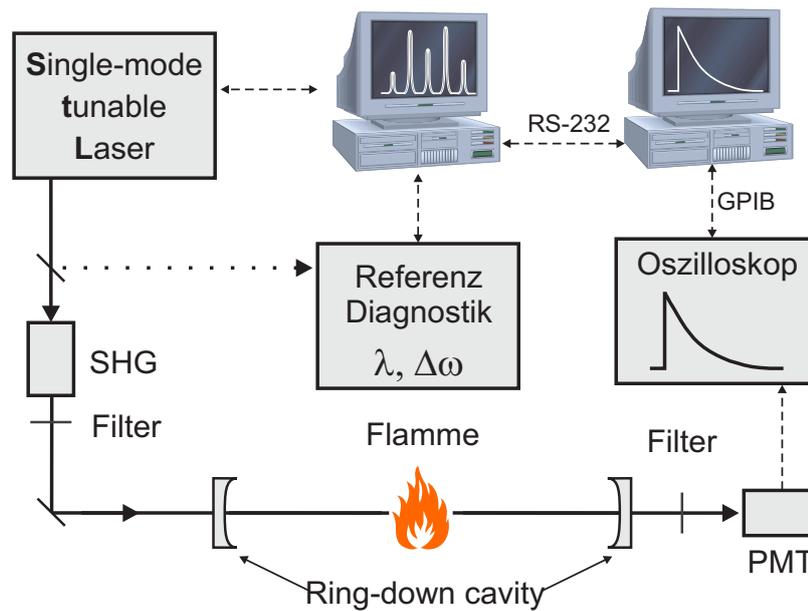


Abb. 4.8: Schematischer Aufbau des Cavity Ring-down Experiments für hochaufgelöste Messungen mit dem *single-mode, tunable Laser* (STL).

Programm erforderlich. Um die Wellenlängenabstimmung mit den CRDS-Messungen zu synchronisieren, werden der CRDS-Datenerfassungsrechner und der STL-Steuerrechner über eine RS232-Schnittstelle miteinander verbunden (vgl. Abb. 4.8). Nach erfolgreicher Abstimmung der Wellenlänge durch den STL-Steuerrechner sendet dieser ein Signal an den CRDS-Rechner zum Start der Messung. Nach erfolgreicher Aufnahme einer Ring-down Kurve sendet wiederum das *LabView*-Programm eine Bestätigung und wartet auf eine Rückmeldung, nachdem der STL durch den Steuerrechner um ein Wellenlängeninkrement weitergestellt wurde.

Referenzflamme

Die Experimente werden sowohl in Oxford (STL) als auch in Bielefeld (Excimer/Farbstofflaser) an einem McKenna-Brenner in einer vorgemischten, brennstoffarmen Wasserstoff/Luft-Flamme mit einer Stöchiometrie von $\Phi = 0.5$ durchgeführt. Um mögliche Effekte der Flammenrandzone auf das Ring-down Signal weitestgehend zu minimieren, wird eine Brennermatrix mit einem Durchmesser von 6 cm gewählt. Die Untersuchungen von Prucker *et al.*, die verschiedene Wasserstoff/Luft-Flammen mit CARS eingehend charakterisiert haben [115], dienen als Referenz bei diesen Experimenten. Das Brenngasgemisch wird entsprechend dieser Referenz mit Flussraten von 4.88 slm für Wasserstoff und 23.3 slm für Luft eingestellt, die mit kalibrierten Massendurchflussreglern (Mykrolis Tylan FC 2900) kontrolliert werden. Alle Messungen werden in einer Höhe von 5 mm über der Brenneroberfläche durchgeführt.

Für die Untersuchungen werden verschiedene Absorptionsübergänge des OH-Radikals in der $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Bande im Bereich von 316 – 319.5 nm gewählt. Diese

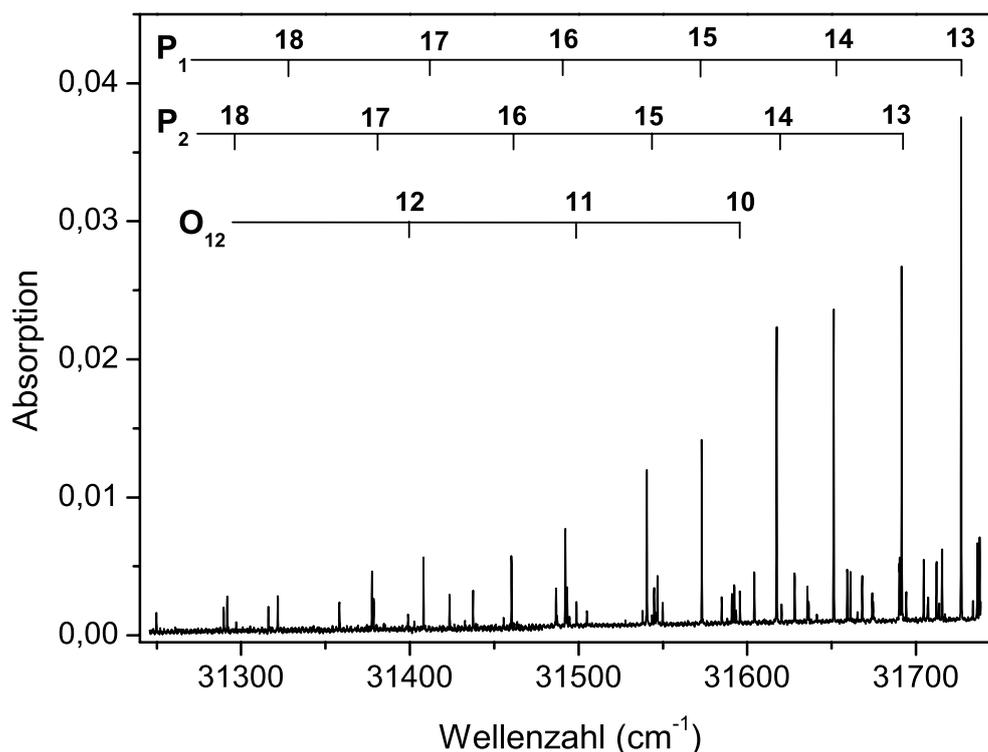


Abb. 4.9: Absorptionsspektrum des OH-Radikals mit Zuordnung zu einzelnen P_1/P_2 und O_{12} -Linien im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band im Bereich von 31250 – 31750 cm^{-1} . Die weiteren, nicht gekennzeichneten Linien resultieren aus anderen Schwingungsübergängen (z.B. (1-1)).

Übergänge wurden in der Vergangenheit bereits mehrfach mit verschiedenen Lasersystemen untersucht [45, 77–79], so dass prinzipiell ein (qualitativer) Vergleich der Ergebnisse dieser Lasersysteme mit dem schmalbandigem STL möglich ist.

4.5 Analyse der Linienform

4.5.1 Hochaufgelöste Messungen mit dem STL-System

Für eine geeignete Auswahl an Resonanzen wird zunächst ein Absorptionsspektrum im Emissionsbereich des STL-Lasers von 315 – 319.5 nm aufgenommen, das in Abb. 4.9 gezeigt ist. Das Spektrum zeigt verschiedene Absorptionsübergänge des OH-Radikals im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band, die sich eindeutig den stärkeren Absorptionsübergängen der P_1 - und P_2 -Linien mit den Rotationsquantenzahlen von $J = 13 - 18$ zuordnen lassen. Darüber hinaus sind noch eine Reihe schwächerer Übergänge zu erkennen, von denen die O_{12} -Resonanzen ebenfalls zugeordnet sind. Auch die weiteren Linien sind auf das OH-Radikal zurückzuführen und resultieren teilweise aus verschiedenen Übergängen des (1-1) Schwingungsbandes. Sie sind in Abb. 4.9 zur besseren Übersicht

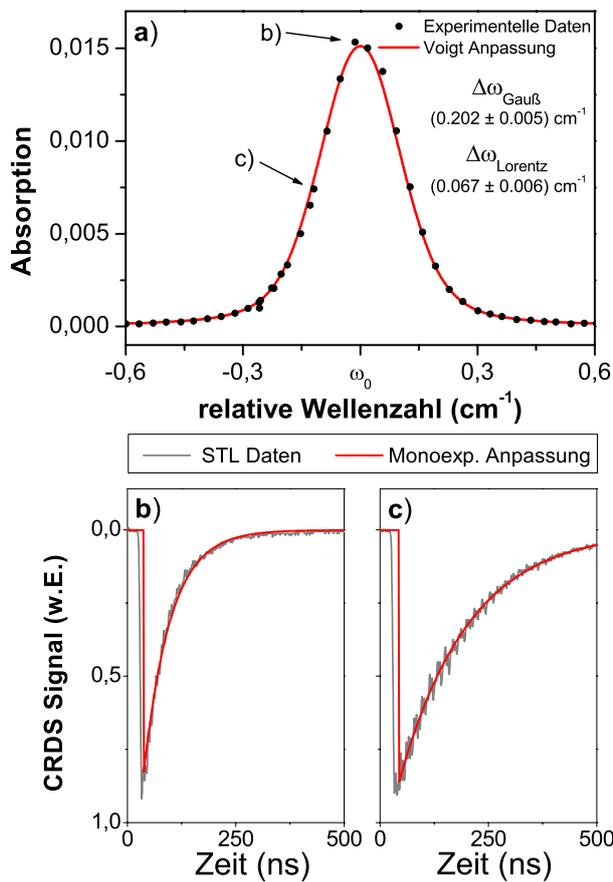


Abb. 4.10: Typisches Ergebnis einer hochauflösenden STL Messung: a) CRDS Absorptionsprofil der stärkeren A-X (0,0) P₁(15)-Linie des OH-Radikals. Abb b) und c) zeigen individuelle Ring-down Kurven an den in Abb. a) markierten Punkten im Spektrum, zusammen mit einer mono-exponentiellen Anpassung.

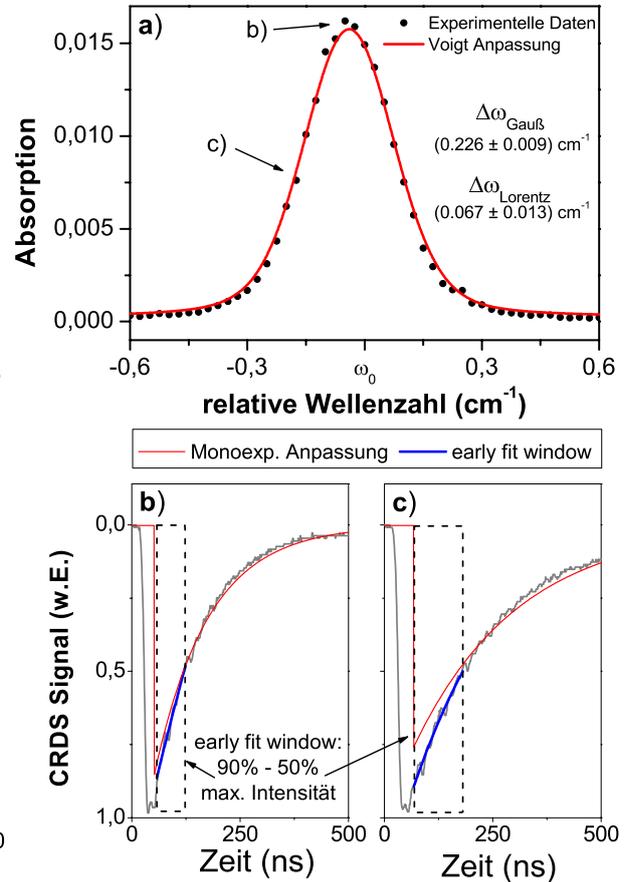


Abb. 4.11: Wie Abb. 4.10; gemessen mit dem Excimer/Farbstofflasersystem; die Abb. b) und c) zeigen neben einer monoexponentiellen Anpassung über den vollständigen Bereich (rote Kurve) auch eine Anpassung in einem frühen Zeitfenster (*early time window* – blaue Kurve).

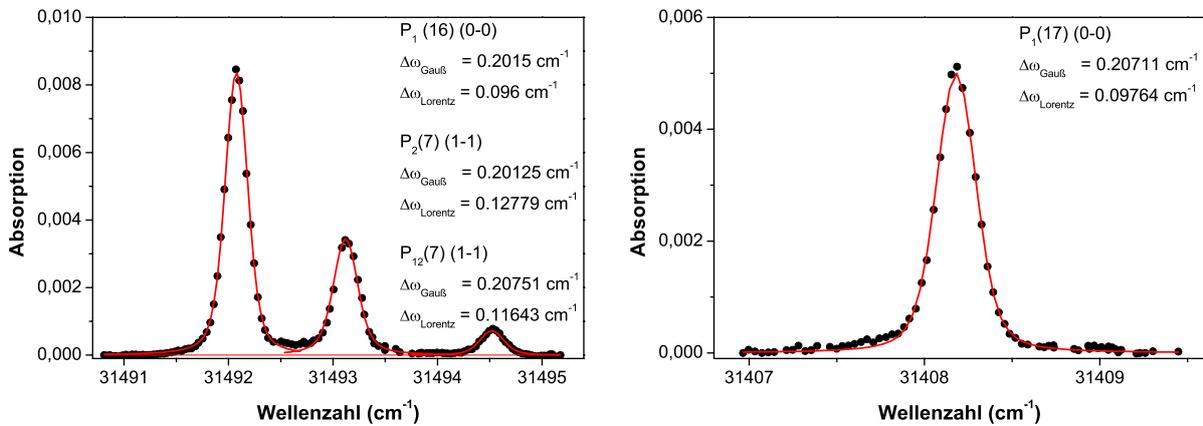


Abb. 4.12: Hochaufgelöstes Absorptionsspektrum der $P_1(16)$ - und $P_1(17)$ -Linie des OH-Radikals.

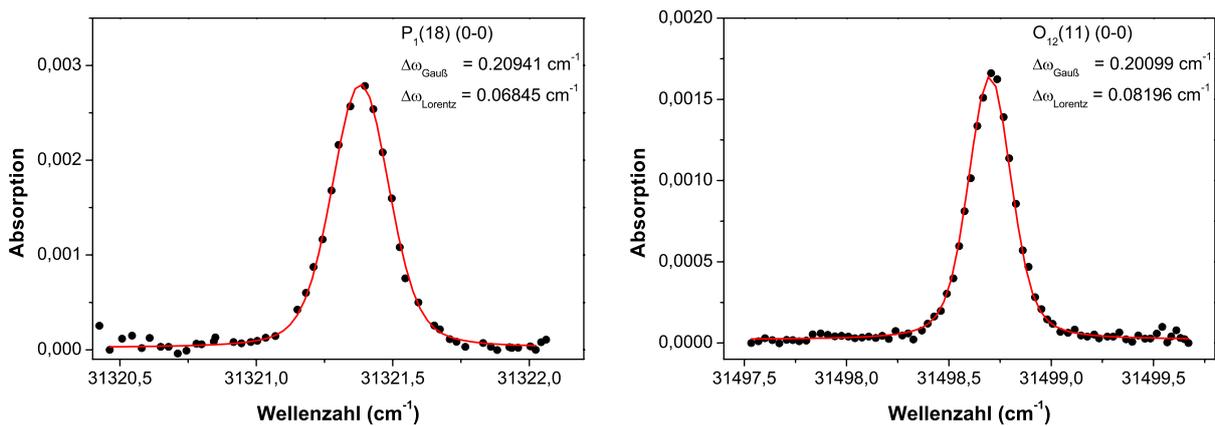


Abb. 4.13: Hochaufgelöstes Absorptionsspektrum der $P_1(18)$ - und $O_{12}(11)$ -Linie des OH-Radikals.

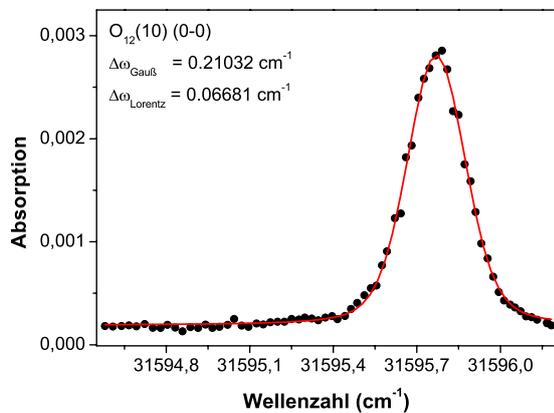


Abb. 4.14: Hochaufgelöstes Absorptionsspektrum der $O_{12}(10)$ -Linie des OH-Radikals.



aber nicht gekennzeichnet.

Mit dem STL-System werden nun ausgewählte, in ihrer Intensität unterschiedliche, Absorptionslinien genauer untersucht. Die Ergebnisse sollen hier exemplarisch am Beispiel der stärksten untersuchten Resonanz – der $P_1(15)$ -Linie – diskutiert werden, von der ein hochaufgelöstes Spektrum in Abb. 4.10 a) gezeigt ist. Weiterhin sind in Abb. 4.10 b) und c) einzelne Ring-down Kurven zusammen mit einer entsprechenden mono-exponentiellen Anpassung dargestellt, die am Intensitätsmaximum bzw. im Randbereich bei halber Intensität aufgenommen wurden. Die Ring-down Kurven sind in einem Zeitfenster von 2500 ns erfasst und ausgewertet worden; für eine übersichtlichere Darstellung werden jedoch lediglich die ersten 500 ns gezeigt. Die monoexponentiellen Anpassungen beginnen ≈ 7 ns nach dem Maximum der Amplitude, um überlagerte Einflüsse des Laserpulses und der Abklingkurve zu vermeiden. Anhand der Abb. 4.10 b) und c) ist deutlich erkennbar, dass sich alle Ring-down Kurven über den vollständigen Bereich der Abklingkurve sehr gut durch eine monoexponentielle Anpassung wiedergegeben lassen⁷. Das in Abb. 4.10 c) sichtbare Rauschen in den Abklingkurven ist vermutlich auf Oszillationen des Ring-down Signals zurückzuführen, die durch die Ähnlichkeit der Laserpulslänge zu der Resonatorumlaufzeit sowie einer unvollständigen Anregung/Detektion des *quasi-Kontinuums* der transversalen Moden bedingt sind. Die Genauigkeit der Anpassung wird dadurch jedoch nicht signifikant beeinflusst.

Die resultierende Absorptionskurve der $P_1(15)$ -Linie lässt sich sehr gut durch ein Voigtprofil mit einem Gaußanteil von $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.202 \pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$ und einem Lorentzanteil von $\Delta\omega_{\text{Lorentz}} = 0.067 \pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$ wiedergeben. Dieses Ergebnis steht sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert von $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.210 \text{ cm}^{-1}$ und dem bei dieser Stoßumgebung zu erwartenden Lorentzanteil von $\Delta\omega_{\text{Lorentz}} = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ [133] in Einklang (vgl. Tab. 4.1 und Kap. 4.5.2 für einen detaillierten Vergleich).

Weitere hochaufgelöste Messungen werden an den $P_1(16)$, $P_1(17)$ und $P_1(18)$ -Linien sowie den schwächeren $O_{12}(10)$ und $O_{12}(11)$ -Linien durchgeführt und sind in den Abb. 4.12 bis 4.14 gezeigt. In Abb. 4.12 sind zusätzlich zur $P_1(16)$ -Linie noch zwei weitere Übergänge zu erkennen, die sich der $P_2(7)$ sowie der $P_1(7)$ -Linie aus dem (1-1)-Schwingungsband zuordnen lassen. Für alle diese Absorptionslinien können die Ring-down Kurven ebenfalls über den vollständigen Bereich sehr gut durch eine monoexponentielle Anpassung wiedergegeben werden. Die Ergebnisse dieser Analyse der Linienform sind in Tab. 4.1 zusammengefasst und werden im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert.

⁷Bei näherer Betrachtung zeigen sich noch kleine Abweichungen bei einigen Kurven. Eine biexponentielle Anpassung liefert hier noch eine leicht bessere Anpassung und deutet auf die Anwesenheit einer zweiten Komponente im Ring-down Signal hin. Diese zweite Komponente kann auf den geringen ASE-Anteil des Lasers zurückgeführt werden (vgl. Kap. 6.4.4). Kapitel 6 beschäftigt sich eingehend mit diesem Effekt.

4.5.2 Vergleichende Messungen mit dem Excimer/Farbstoff-lasersystem

Für einen systematischen Vergleich mit den Ergebnissen der hochaufgelösten STL-Messungen werden die Experimente in Bielefeld mit dem Excimer-gepumpten Farbstofflaser-system (vgl. Kapitel 3.1.1) unter identischen Flammenbedingungen wiederholt.

Die Ergebnisse und Unterschiede sollen ebenfalls am Beispiel der $P_1(15)$ -Linie diskutiert werden, deren Spektrum in Abb. 4.11 a) gezeigt ist. Die Ring-down Zeiten sind aufgrund des längeren Resonators, der durch die längere Laserpulsdauer von 15 – 20 ns – gegenüber 7 ns beim STL – realisiert werden konnte, bei diesen Experimenten größer als bei den STL-Messungen.

Die Abb. 4.11 b) und c) zeigen einzelne Ring-down Kurven am Intensitätsmaximum der Absorption sowie im Randbereich bei der Hälfte der maximalen Intensität. In den nicht-resonanten Bereichen, d.h. bei leerer Cavity bzw. weit entfernt vom Maximum in den Flanken der Resonanz, lassen sich die Ring-down Kurven sehr gut durch eine monoexponentielle Anpassung über den gesamten Aufnahmebereich der Ring-down Kurve wiedergeben. Auch am Absorptionsmaximum der Resonanz gibt eine monoexponentielle Anpassung noch gute Ergebnisse, während bei einem deutlichen Abstand vom Maximum, wie z.B. bei der halben Intensität, größere Abweichungen zu erkennen sind.

Eine signifikante Verbesserung wird an diesen Punkten durch eine biexponentielle Anpassung erreicht, wobei sich allerdings aus den zwei resultierenden Ring-down Zeiten keine Absorption berechnen lässt (vgl. Gl. 2.10). Eine alternative Möglichkeit eröffnet eine monoexponentielle Anpassung in einem frühen Zeitfenster (*early time window*), bei der nur Datenpunkte im Bereich von 90 % – 50 % des Intensitätsabfalls berücksichtigt werden [117]. Die Grundidee hierbei besteht in der Annahme, dass bei einer bi-/multiexponentiellen Kurve die Absorptionsinformation in der kürzesten Ring-down Zeit enthalten ist, die vor allem im beginnenden Teil einer Abklingkurve dominiert (vgl. auch Kap. 4.7). In Abb. 4.11 b) und c) ist neben der monoexponentiellen Anpassung über den vollständigen Bereich auch die Anpassung in diesem *early time window* gezeigt (blaue Kurve). Man erkennt deutlich die bessere Beschreibung der Abklingkurve, so dass hiermit eine Grundlage für eine konsistente Analyse der Linienform gegeben ist. Das in Abb. 4.11 a) gezeigte Absorptionsprofil basiert dementsprechend auf dieser Analyse.

Die Beobachtung eines monoexponentiellen Verlaufs der Ring-down Kurve am Maximum des Absorptionsüberganges bestätigt, dass die Linienbreite des Laserpulses und des Absorptionsüberganges annähernd übereinstimmen. Wenn die Wellenlänge des Lasers mit dem Intensitätsmaximum der Absorptionslinie abgestimmt wird, ist eine vollständige Überlappung des Laserprofils mit dem Absorptionsprofil gegeben, so dass die einzelnen Frequenzanteile des Lasers mit nahezu der gleichen Rate abklingen. Entsprechend wird eine monoexponentielle Ring-down Kurve beobachtet. Unabhängige Messungen der Laserlinienbreite mit einem UV-Wavemeter (Burleigh WA-5500) ergeben einen Wert von $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.15 \text{ cm}^{-1}$ und bestätigen dieses Ergebnis.



| Übergang | STL | | Excimer/Farbstofflaser | | erwartete Werte | |
|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| | $\Delta\omega_{\text{Gauß}}$ | $\Delta\omega_{\text{Lorentz}}$ | $\Delta\omega_{\text{Gauß}}$ | $\Delta\omega_{\text{Lorentz}}$ | $\Delta\omega_{\text{Gauß}}$ | $\Delta\omega_{\text{Lorentz}}$ |
| P ₁ (15) | 0.202 ± 0.005 | 0.067 ± 0.006 | 0.226 ± 0.009 | 0.067 ± 0.013 | 0.210 | 0.08 |
| P ₁ (16) | 0.201 ± 0.008 | 0.096 ± 0.006 | 0.225 ± 0.006 | 0.079 ± 0.008 | 0.210 | 0.08 |
| P ₁ (17) | 0.207 ± 0.005 | 0.092 ± 0.006 | 0.236 ± 0.005 | 0.069 ± 0.006 | 0.209 | 0.08 |
| P ₁ (18) | 0.209 ± 0.009 | 0.068 ± 0.011 | 0.221 ± 0.006 | 0.051 ± 0.008 | 0.208 | 0.08 |
| O ₁₂ (10) | 0.210 ± 0.007 | 0.067 ± 0.009 | 0.225 ± 0.003 | 0.079 ± 0.004 | 0.210 | 0.08 |
| O ₁₂ (11) | 0.201 ± 0.011 | 0.082 ± 0.014 | — | — | 0.210 | 0.08 |
| P ₂ (7) (1-1) | 0.201 | 0.128 | — | — | 0.210 | 0.08 |
| P ₁₂ (7) (1-1) | 0.208 ± 0.046 | 0.116 ± 0.062 | — | — | 0.210 | 0.08 |
| Median | 0.205 ± 0.008 | 0.079 ± 0.009 | 0.227 ± 0.006 | 0.070 ± 0.008 | 0.210 | 0.08 |

Tab. 4.1: Gauß- und Lorentz-Anteile der Linienbreite zusammen mit den Fehlergrenzen resultierend aus einer Voigtanpassung an verschiedene Absorptionsübergänge im A-X (0,0) Band. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben. Die Analyse der STL-Daten erfolgte durch eine mono-exponentielle Anpassung an die gesamte Ring-down Kurve, während für Messungen mit dem Standardlaser ein *early time window* Modell (Intensitätsbereich 90%–50%) angewandt wurde. Die theoretischen Werte für $\Delta\omega_{\text{Gauß}}$ basieren auf unabhängigen Temperaturmessungen mittels CARS an dieser Flamme [115], die durch weitere Messungen bestätigt wurden (vgl. Kap. 4.6.1). Die erwartete Lorentzbreite wurde basierend auf Daten von Rea *et al.* [133] berechnet.

Mit dem Excimer/Farbstofflasersystem werden weitere Resonanzen analog zu den Messungen mit dem STL vermessen und die Linienform der einzelnen Absorptionsübergänge mit einer Voigtanpassung untersucht. Die daraus resultierenden Gauß- und Lorentzanteile sind in Tab. 4.1 den Ergebnissen der hochaufgelösten STL-Messung sowie den theoretisch zu erwartenden Werten gegenübergestellt.

Aufgrund der hohen Schmalbandigkeit des STL, die einen Einfluss auf die Linienform der Absorptionslinie nahezu ausschließt, sind diese Messungen besonders für eine akkurate Bestimmung der Gauß- und Lorentzbreite prädestiniert. Für den Vergleich wird die mittlere Linienbreite herangezogen, die aus den einzelnen Werten bestimmt wird. Die STL Messungen bestätigen demnach mit $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.205 \pm 0.008 \text{ cm}^{-1}$ den dominanten Anteil der Doppler-Verbreiterung an der gesamten Linienbreite. Ein Vergleich mit dem theoretisch berechneten Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, wobei die experimentellen Werte sogar geringfügig niedriger sind. Der angegebene theoretische Wert für den Gaußanteil basiert auf den Temperaturmessungen mittels CARS [115], die zudem durch unabhängige CRDS-Messungen bestätigt werden konnten (vgl. Kap. 4.6.1). Der Lorentzanteil fällt gegenüber dem Gaußanteil mit $\Delta\omega_{\text{Lorentz}} = 0.079 \pm 0.009 \text{ cm}^{-1}$ deutlich geringer aus und stimmt ebenfalls sehr gut mit dem bei dieser Stoßumgebung zu erwartenden Wert von 0.08 cm^{-1} überein, der basierend auf den Werten von Rea *et al.* berechnet wurde [133].



Ein Vergleich mit den Daten des Excimer/Farbstofflaser-Systems zeigt, dass hier für die Gaußanteile mit $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.227 \pm 0.006 \text{ cm}^{-1}$ systematisch höhere Werte beobachtet werden, sowohl im Vergleich zum STL als auch zu den theoretischen Daten. Dies entspricht den Erwartungen, da die Linienbreite der Absorptionslinien durch die Linienbreite des Excimer/Farbstofflasers beeinflusst wird. Für den Lorentzanteil (der Voigtanpassung) hingegen ist eine sehr gute Übereinstimmung mit theoretischen Werten und den STL-Daten zu verzeichnen. Diese Beobachtung legt nahe, dass das Strahlprofil des Excimer/Farbstofflasers sehr gut durch ein Gaußprofil approximiert werden kann, da sich die Linienverbreiterung ausschließlich im Anteil der Doppler-Verbreiterung widerspiegelt.

Da bei den hochaufgelösten STL-Messungen kein Einfluss der Laserbandbreite auf die Linienbreite der Absorption festgestellt werden konnte, wurde die Möglichkeit getestet, aus dem Gaußanteil, der über die Doppler-Verbreiterung nur durch die Temperatur bestimmt wird, eine Flammentemperatur zu ermitteln. Nach dieser Methode ergibt sich aus den STL-Messungen eine Flammentemperatur von $1440 \pm 60 \text{ K}$. Ein Vergleich mit den CARS-Messungen an der Referenzflamme, mit denen eine Temperatur von $1494 \pm 40 \text{ K}$ bestimmt wurde [115], zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Darüber hinaus ergeben unabhängige CRDS-Messungen, die im folgenden Kap. 4.6.1 vorgestellt werden, eine Flammentemperatur von $1513 \pm 34 \text{ K}$ und bestätigen ebenfalls diesen Wert. Die aus der Doppler-Verbreiterung ermittelte Temperatur stimmt demnach – innerhalb der Fehlergrenzen – sehr gut mit den Vergleichswerten überein. Die Bestimmung einer Flammentemperatur nach dieser Methode bietet somit die zusätzliche Möglichkeit, eine Temperaturinformation aus den Absorptionsspektren zu extrahieren. Allerdings sollte dabei bedacht werden, dass die Temperatur hier nur relativ insensitive in das Gaußprofil (durch die zu Grunde liegenden Quadratwurzel Beziehung) eingeht und eine Temperaturbestimmung mit der Methode der Zwei-Linien Thermometrie (vgl Kap. 4.6.1) deutlich empfindlicher ist.

Anhand dieser Untersuchungen konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass mit dem STL sowohl für schwache als auch für intensive Absorptionslinien ideale monoexponentielle Ring-down Kurven erhalten werden, mit denen eine akkurate Analyse der Linienform durchgeführt werden kann. Bei breitbandigen Lasern zeigen sich insbesondere für stärkere Absorptionslinien in den Ring-down Kurven deutliche Abweichungen vom monoexponentiellen Verlauf, die durch einen modifizierten Anpassungsbereich aber gut angenähert werden können. Für die hochaufgelösten STL-Messungen wurde ferner eine zusätzliche Methode aufgezeigt, die es ermöglicht, die Temperatur in einer Flamme aus dem Gaußanteil einer Voigtanpassung zu ermitteln, deren Ergebnis sehr gut durch anderen Methoden bestätigt wird.



| Übergang | g_i | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ [129] | $\varepsilon_i / \text{cm}^{-1}$ [134] | $B_{ij} / 10^8 \text{m}^2\text{J}^{-1}\text{s}^{-1}$ [135] |
|----------------------|-------|--------------------------------------|--|--|
| S ₂₁ (2) | 5 | 32694.57 | 83.924 | 2.097 |
| S ₂₁ (3) | 7 | 32744.62 | 202.379 | 1.817 |
| S ₂₁ (4) | 9 | 32792.77 | 355.914 | 1.494 |
| S ₂₁ (5) | 11 | 32838.43 | 544.829 | 1.214 |
| S ₂₁ (6) | 13 | 32881.14 | 769.240 | 0.9884 |
| S ₂₁ (7) | 15 | 32920.54 | 1029.118 | 0.8114 |
| S ₂₁ (8) | 17 | 32956.34 | 1324.317 | 0.6728 |
| S ₂₁ (9) | 19 | 32988.30 | 1654.600 | 0.5636 |
| S ₂₁ (10) | 21 | 33016.21 | 2019.650 | 0.4768 |
| S ₂₁ (11) | 23 | 33039.87 | 2419.089 | 0.4071 |
| S ₂₁ (12) | 25 | 33059.11 | 2852.480 | 0.3507 |
| S ₂₁ (13) | 27 | 33073.76 | 3319.336 | 0.3045 |

Tab. 4.2: Spektroskopische Daten zur Temperatur- und Konzentrationsbestimmung für ausgewählten Resonanzen des OH-Radikals im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band: Entartungsgrad (g_i); Lage des Übergangs ($\tilde{\nu}$); Energie des Ausgangsniveaus (ε_i); Einstein-Koeffizienten der stimulierten Absorption (B_{ij}).

4.6 Quantitative Messungen mit dem Excimer-/Farbstofflasersystem

In dem letzten Kapitel wurde der Einfluss der Laserbandbreite auf die resultierenden Cavity Ring-down Kurven eingehend untersucht. Prinzipiell sind demnach Laser mit einer geringen Bandbreite, wie z.B. der STL, für eine höchstmögliche Genauigkeit bei allen Messungen zu bevorzugen. Die in diesen Experimenten untersuchten Übergänge der P-Bande sind relativ starke Absorptionsübergänge, bei denen die Einflüsse der Laserbandbreite besonders ausgeprägt sind und sich daher sehr gut untersuchen lassen.

Dass sich auch ein übliches, kommerzielles Excimer/Farbstofflasersystem für akkurate CRDS-Messungen sehr gut eignet, wenn die für den Nachweis eingesetzten molekularen Resonanzen sorgfältig ausgewählt werden, soll in diesem Kapitel anhand von Temperatur- und Konzentrationsmessungen am OH-Radikal gezeigt werden. Als Untersuchungsobjekt dienen hier ebenfalls die Referenzflammen von Prucker *et al.* [115] (vgl. Kap. 4.4 und Tab. 4.3).

Für die Messungen mit dem Excimer/Farbstofflaser werden die schwächeren S₂₁-Linien im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band gewählt, die in ihrer Intensität 1 – 2 Größenordnungen schwächer sind als die P-Linien. Die S₂₁-Resonanzen liegen im Wellenlängenbereich von 302 – 306 nm und bieten gegenüber den ebenfalls schwachen O₁₂-Resonanzen den Vorteil, dass sie relativ isoliert sind.

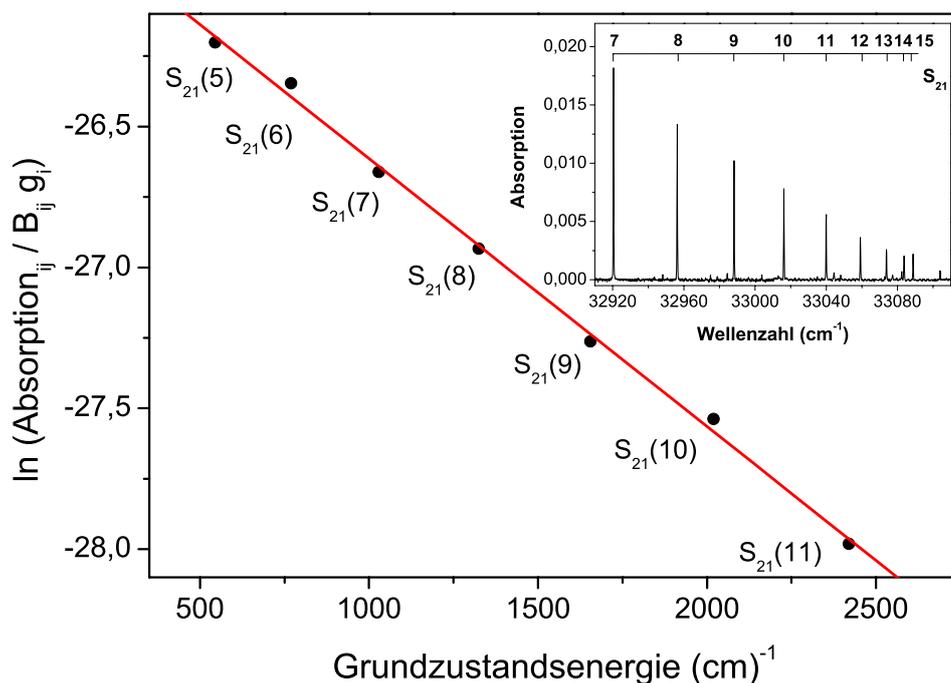


Abb. 4.15: Boltzmannauftragung zur Bestimmung der Flammentemperatur. Die Messungen wurden an einem McKenna-Brenner (6 cm Matrixdurchmesser) an einer H_2/Luft -Flamme ($\Phi = 0.5$) in einem Abstand von 5 mm über der Brenneroberfläche durchgeführt. Ein Absorptionsspektrum der S_{21} -Linien im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band ist in der rechten oberen Abbildung gezeigt.

4.6.1 Temperaturbestimmung

Aus einem Absorptionsspektrum lässt sich die Flammentemperatur gemäß Gleichung 3.14 aus den Intensitätsverhältnissen mehrerer Rotationslinien bestimmen. Für die Temperaturbestimmung werden im Folgenden die S_{21} -Resonanzen mit Quantenzahlen von $J'' = 5 - 12$ herangezogen. Die für die Auswertung erforderlichen Einstein-Koeffizienten sowie Termenergien des Grundzustandes der einzelnen Übergänge sind in der Literatur [129,134–136] tabelliert und mit weiteren Informationen in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Eine Boltzmannauftragung aus den Intensitätsverhältnissen verschiedener S_{21} -Linien zur Temperaturbestimmung in der mageren H_2/Luft -Flamme ($\Phi = 0.5$) ist in Abb. 4.15 gezeigt. Die lineare Korrelation der einzelnen Werte ist hervorragend und zeigt nur sehr geringe Abweichungen. Aus diesen Daten lässt sich eine Flammentemperatur von $T = 1513 \pm 34 \text{ K}$ ermitteln – ein Ergebnis, das sehr gut mit den über alternative Methoden bestimmten Temperaturen (CARS: $1494 \pm 40 \text{ K}$; Linienbreite: $1440 \pm 60 \text{ K}$) übereinstimmt. Die geringfügigen Abweichungen können einerseits auf leichte Unterschiede in den Flammenszusammensetzungen und andererseits auf Randeffekte in der Flamme zurückzuführen sein, da CRDS als eine *line-of-sight* Technik entlang des Absorptions-



| Stöchiometrie | Durchfluss (slm) | | Höhe über der Brennermatrix | | Referenz [115] |
|---------------|------------------|------|-----------------------------|--------|--------------------|
| | H ₂ | Luft | 2 mm | 5 mm | |
| $\Phi = 0.5$ | 4.88 | 23.3 | 1611 K | 1513 K | (1494, 1490, 1468) |
| $\Phi = 1.0$ | 9.85 | 23.4 | 1717 K | 1719 K | (1732, 1725, 1728) |

Tab. 4.3: Übersicht der verschiedenen Wasserstoff/Luft-Flammen zusammen mit den durch CRDS und CARS bestimmten Flammentemperaturen.

weges über kalte und warme Zonen in der Flamme mittelt.

Weitere Messungen werden in einer stöchiometrischen H₂/Luft-Flamme ($\Phi = 1.0$) durchgeführt, für die nach dieser Methode eine Flammentemperatur von 1719 K bestimmt wird. Hier kann eine exzellente Übereinstimmung mit der Referenzflamme festgestellt werden, in der eine Flammentemperaturen zwischen 1725 – 1732 K bestimmt wurde. Die zuvor erwähnten Randeefekte, die unter anderem auch auf eine Nachverbrennung in den Randzonen zurückzuführen ist, können bei der stöchiometrischen Zusammensetzung dieser Flamme nahezu ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der Temperaturmessungen sind zusammen mit den Flammenbedingungen in Tab. 4.3 zusammengefasst.

4.6.2 Konzentrationsbestimmung

Ferner lässt sich aus den gemessenen Absorptionen auch eine Konzentration des OH-Radikals in diesen Flammen berechnen und vergleichen. Die aus der Absorption der einzelnen Rotationslinien ermittelte Teilchendichte ist für verschiedene Stöchiometrien und Messhöhen über der Brenneroberfläche in Tab. 4.4 zusammengefasst. Für die brennstoffarme H₂/Luftflamme ($\Phi = 0.5$) ergibt sich damit bei einem Messpunkt von 5 mm über der Brenneroberfläche eine Teilchendichte des OH-Radikals von $(6.17 \pm 0.19) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, die aus den Mittelwerten aller S₂₁-Resonanzen ($J'' = 5 - 11$) berechnet wird. Die maximale Streuung zwischen den Teilchendichten der einzelnen Rotationslinien fällt gering aus und beträgt im ungünstigen Falle ca. 5%.

Die Ergebnisse für die stöchiometrische Flamme sind ebenfalls in Tab. 4.4 aufgeführt. Im Vergleich zu der brennstoffarmen Flamme wird hier mit $(8.96 \pm 0.76) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ eine größere Teilchendichte gemessen, die in erster Linie auf die höhere Flammentemperatur zurückzuführen ist.

Die Werte für die mittlere Teilchendichte lassen sich mit Gleichgewichtsberechnungen vergleichen, die mit dem CHEMKIN-Paket [137, 138] durchgeführt wurden. Für die magerste Flamme berechnet sich demnach eine Teilchendichte von $9.83 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, die geringfügig unter dem experimentellen Wert, aber in dem zu erwartenden Bereich liegt.



| Übergang | $\Phi = 0.5$ | | $\Phi = 1.0$ | |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 2 mm | 5 mm | 2 mm | 5 mm |
| S ₂₁ (5) | 1.06559 10 ¹⁵ | 6.1663 10 ¹⁴ | 1.27847 10 ¹⁵ | 8.91076 10 ¹⁴ |
| S ₂₁ (6) | 1.04594 10 ¹⁵ | 6.60983 10 ¹⁴ | 1.28522 10 ¹⁵ | 9.01986 10 ¹⁴ |
| S ₂₁ (7) | 1.03151 10 ¹⁵ | 6.17197 10 ¹⁴ | 1.29219 10 ¹⁵ | 9.57127 10 ¹⁴ |
| S ₂₁ (8) | 1.09425 10 ¹⁵ | 6.22476 10 ¹⁴ | 1.30018 10 ¹⁵ | 8.86519 10 ¹⁴ |
| S ₂₁ (9) | 1.13254 10 ¹⁵ | 6.1252 10 ¹⁴ | 1.15275 10 ¹⁵ | 9.3705 10 ¹⁴ |
| S ₂₁ (10) | 1.11784 10 ¹⁵ | 6.57162 10 ¹⁴ | 1.15716 10 ¹⁵ | 7.56332 10 ¹⁴ |
| S ₂₁ (11) | 1.14922 10 ¹⁵ | 6.1582 10 ¹⁴ | 1.40857 10 ¹⁵ | 8.26274 10 ¹⁴ |
| S ₂₁ (12) | 9.69212 10 ¹⁴ | — | 1.2418 10 ¹⁵ | 1.02396 10 ¹⁵ |
| Median | 1.07992 10 ¹⁵ | 6.17197 10 ¹⁴ | 1.28185 10 ¹⁵ | 8.96531 10 ¹⁴ |
| Std.Abw. | 5.59422 10 ¹³ | 1.92583 10 ¹³ | 7.74162 10 ¹³ | 7.60719 10 ¹³ |

Tab. 4.4: Teilchendichten des OH-Radikals (in cm⁻³) für verschiedene atmosphärische Wasserstoff/Luft-Flammen und Messhöhen über der Brenneroberfläche.

4.7 Simulation der Linienbreiteneffekte

In den letzten Kapiteln wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der nichtlinearen Effekte, d.h. die Einflüsse der Laserlinienbreite auf die CRDS-Kurven und damit die Absorptionslinien, vorgestellt. Dabei zeigte sich, dass sich bei starken Absorptionslinien mit zunehmender Linienbreite des Lasers die resultierenden Ring-down Kurven nicht mehr mit einer monoexponentiellen Funktion über den vollständigen Bereich anpassen lassen. Als Alternative wurde eine monoexponentielle Anpassung in einem frühen Zeitfenster (*early time window*) vorgestellt, die nur Datenpunkte im Bereich von 90 % – 50 % des Intensitätsabfalls berücksichtigt und die sich als eine elegante Möglichkeit zur Auswertung dieser Kurven erwies. Schwache Resonanzen bieten prinzipiell die Möglichkeit, auch mit *üblichen* Farbstofflasern präzise Messungen durchzuführen. Allerdings kann man sich nicht in allen Fällen dieser schwachen Resonanzen bedienen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Auswertungsstrategien entwickelt und im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit validiert.

Um den Einfluss der Laserlinienbreite auch theoretisch untersuchen zu können und entsprechende Auswertungsstrategien zu testen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Simulationsprogramm *Win-CRDSim* konzipiert und entwickelt. Ziel hierbei ist die numerische Simulation und Erstellung konsistenter und möglichst realistischer Datensätze, mit denen dann mit Hilfe des Programmes *Win-CRDEval* (vgl. Kap. 3.4.1) verschiedene Auswertungsstrategien getestet werden können.

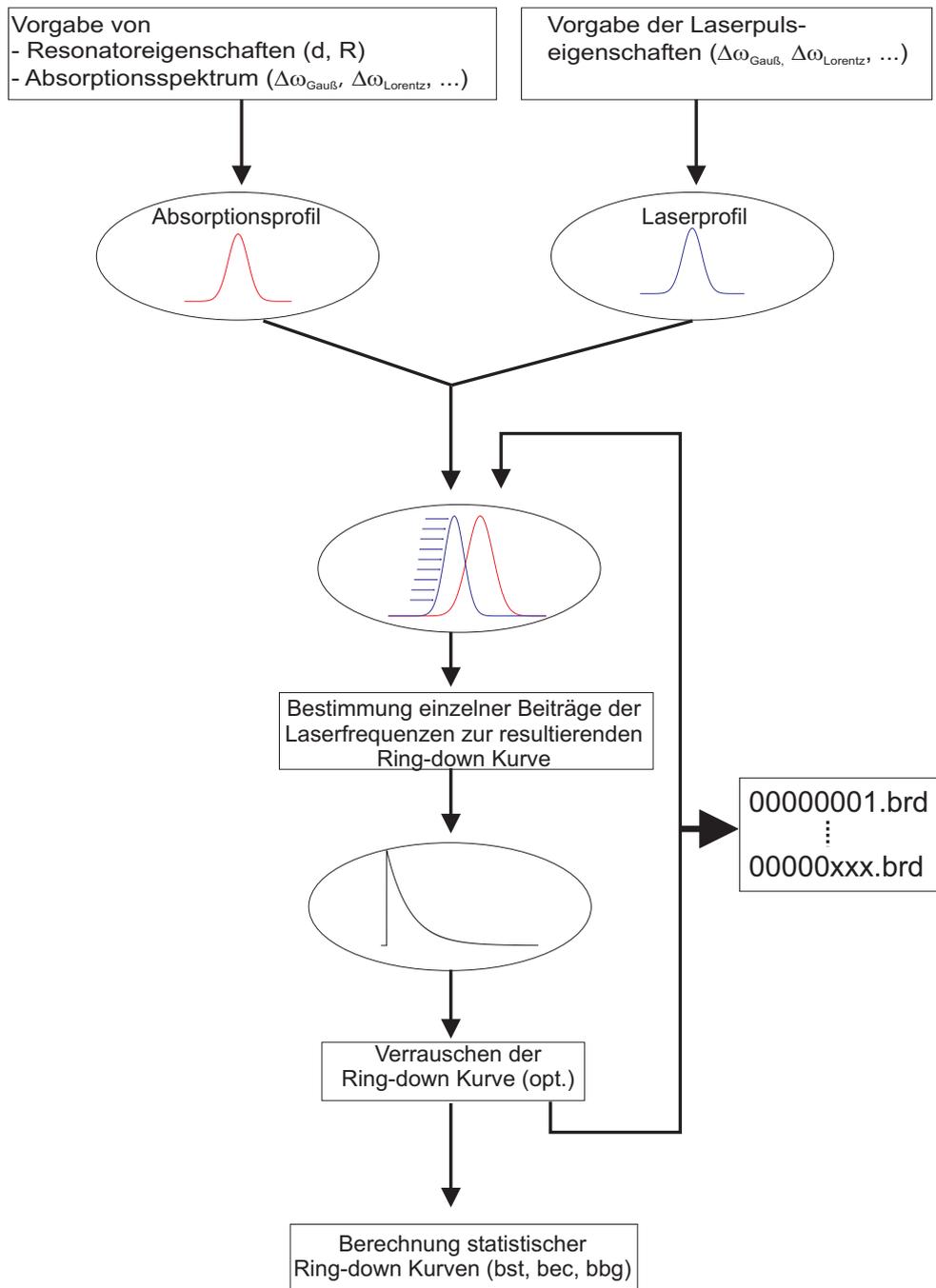


Abb. 4.16: Ablaufdiagramm des entwickelten Simulationsprogramms *Win-CRDSim* zur numerischen Simulation von einzelnen Cavity Ring-down Kurven und vollständigen Datensätzen.



4.7.1 Simulationsprogramm *Win-CRDSim*

Die Funktionsweise des Simulationsprogramms *Win-CRDSim* ist in einem Ablaufdiagramm in Abb. 4.16 schematisch dargestellt. Ausgangspunkt der Simulation ist die Berechnung eines Spektrums für eine Absorptionslinie durch das Simulationsprogramm nach Vorgaben des Benutzers. Das Programm simuliert nun die Aufnahme eines Absorptionsspektrums, indem ein Laserpuls – repräsentiert durch ein Gauß- oder Lorentzprofil – für verschiedene Wellenlängeneinstellungen berechnet wird und aus der Überlappung dieser beiden Profile für jede Wellenlänge eine resultierende Ring-down Kurve erstellt wird. Nach der vollständigen Simulation liegt ein Datensatz vor, der aus mehreren hundert individuellen Cavity Ring-down Kurven besteht. Die Simulation einer individuellen Ring-down Kurve läuft dabei folgendermaßen ab:

Nach den vorgegebenen Eigenschaften des Resonators (Länge, Spiegelreflektivität, etc.) berechnet *Win-CRDSim* zunächst für jeden Punkt im Absorptionsspektrum die resultierende Ring-down Zeit $\tau_{Abs}(\nu)$. Nach Berechnung des Laserpuls für eine inkrementelle Wellenlänge wird schließlich die resultierende, multiexponentielle Funktion nach folgender Formel berechnet:

$$\text{resultierende Ring-down Kurve} = \sum_{-\infty}^{+\infty} A_{\text{Laserpuls}}(\nu) \cdot e^{(-t/\tau_{Abs}(\nu))} \quad (4.1)$$

Hierzu tragen alle Ring-down Zeiten $\tau_{Abs}(\nu)$, gewichtet nach der Amplitude des Laserpulses ($A_{\text{Laserpuls}}$), bei. Zur Vermeidung von mathematischen Artefakten kann eine minimale Amplitude (z.B. 10^{-4}) festgesetzt werden – alle Ring-down Down Zeiten mit niedrigeren Amplituden werden entsprechend bei der resultierenden Exponentialkurve nicht berücksichtigt. Nach erfolgreicher Simulation einer individuellen Ring-down Kurve wird das Profil des Laserpulses für ein neues Wellenlängeninkrement berechnet und die oben beschriebenen Schritte werden wiederholt.

Über eine komfortable graphische Benutzeroberfläche (vgl. Abb. 4.17) ermöglicht das Programm *Win-CRDSim* die Vorgabe einer Vielzahl von Eingabeparametern, die sich in mehrere Gruppen zusammenfassen lassen:

- Absorptionslinie
 - Linienform (Gauß-, Lorentz- oder Voigtprofil)
 - Linienbreite
 - Zentralwellenlänge
- Laserpuls
 - Linienform (Gauß- oder Lorentzprofil)
 - Linienbreite

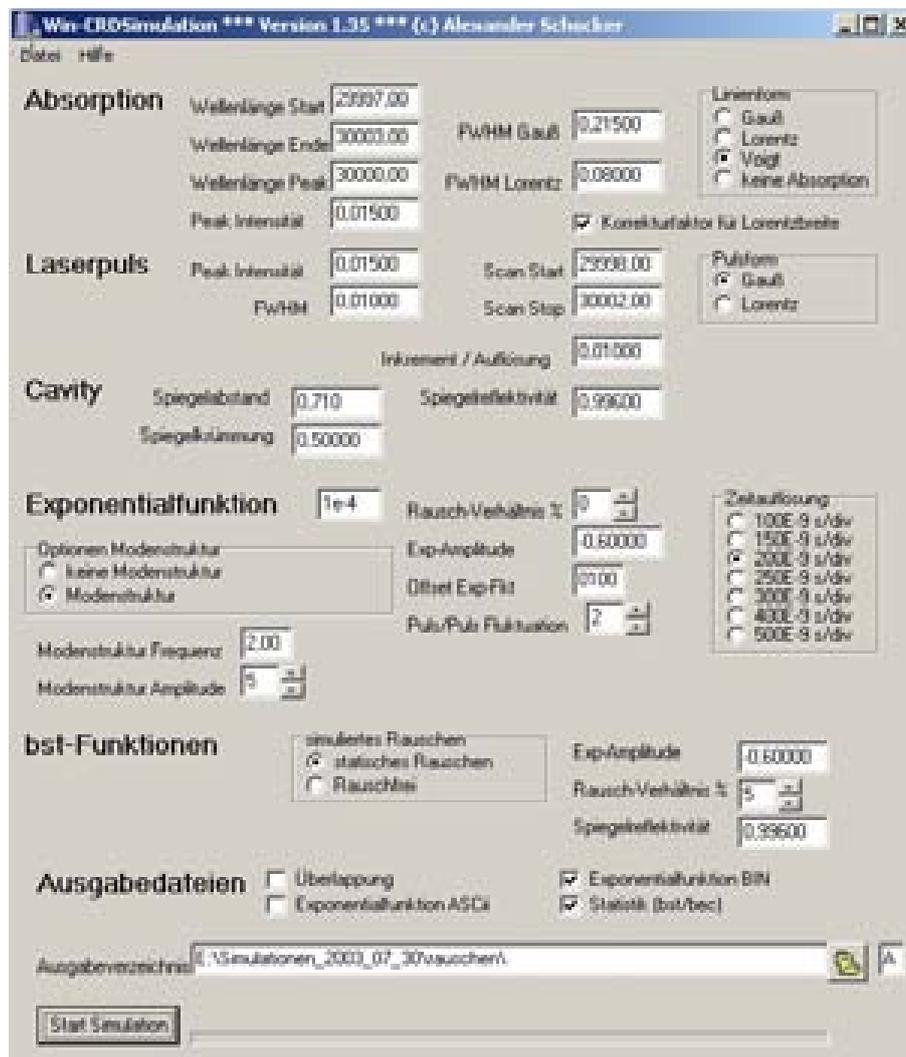


Abb. 4.17: Graphische Benutzeroberfläche des entwickelten Programms *Win-CRDSim* zur numerischen Simulation von Cavity Ring-down Kurven und Datensätzen.

- Resonator
- Exponentialfunktion
 - optionales Verrauschen der Ring-down Kurven
 - Variation der Amplituden (Puls-zu-Puls Schwankungen)
 - Modenstrukturen
- statistischer Datensatz für die Initialisierung der Levenberg-Marquardt-Optimierungsroutine (bst, bbg, bec-Dateien, vgl. Tab 3.4)

Die resultierenden Ring-down Kurven können auf verschiedene Weise "realistischen, experimentellen" Bedingungen angepasst werden. Zunächst kann die zeitliche Auflösung,



d.h. die Zeitskala, entsprechend den Einstellungen des Oszilloskops vorgegeben werden (z.B. 250 ns/div). Optional lassen sich zudem die Ring-down Kurven künstlich um einen angegebenen Prozentsatz verrauschen. Auch die Amplitude der Exponentialfunktion kann in einem vorgegebenen Intervall schwanken, um die bei gepulsten Lasern üblichen Intensitätsschwankungen zwischen den einzelnen Pulsen von bis zu 5% zu berücksichtigen. Ferner kann auch noch eine Modenstruktur in Form einer Sinuskurve auf die mono- bzw. multiexponentiellen Ring-down Kurve moduliert werden, wie sie experimentell z.B. bei *Modebeating*-Effekten auftreten können.

Zum Schluss werden die resultierenden Ring-down Kurven noch mit einer 8-Bit Auflösung "digitalisiert" und als Binärdaten im Format für Tektronix-Oszilloskope abgespeichert, so dass eine realitätsnahe Auswertung mit dem Programm *Win-CRDEval* erfolgen kann. Zusätzlich kann auch noch eine Ausgabe der individuellen Kurven im ASCII-Format erfolgen, um die Weiterverarbeitung der Daten mit anderen Programmen zu ermöglichen.

4.7.2 Vergleich verschiedener Auswertungsstrategien

In Anlehnung an die hochaufgelösten Messungen mit dem STL (vgl. Kap. 4.5.1) werden für die simulierten Datensätze vergleichbare Bedingungen gewählt: Die Absorptionslinien werden durch ein Voigtprofil mit $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.215 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\omega_{\text{Lorentz}} = 0.08 \text{ cm}^{-1}$ und verschiedenen Absorptionsstärken zwischen 0.001 und 0.015 wiedergegeben. Der Laserpuls wird durch ein Gaußprofil mit $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.15 \text{ cm}^{-1}$ bei jeweils gleicher Intensität wie die Absorptionslinie repräsentiert. Mit diesen simulierten Datensätzen werden nun verschiedene Strategien zur Auswertung getestet:

Monoexponentielle Anpassung

Eine monoexponentielle Anpassung über den gesamten Bereich der Abklingkurve stellt durch die hohe Anzahl von mehreren 1000 Datenpunkten den idealen und akkuratesten Fall dar. Im Falle von stärkeren Absorptionsübergängen zeigt sich bei den Simulationen, dass bei Laserpulsen mit einer Linienbreite von $\leq 0.01 \text{ cm}^{-1}$ stets eine monoexponentielle Anpassung über den vollständigen Bereich erfolgen kann. Mit zunehmender Linienbreite der Laserpulse zeigen sich immer stärkere Abweichungen, die eine monoexponentielle Anpassung unbrauchbar erscheinen lassen. Für ideale, sehr rauscharme Ring-down Kurven, die von dem Simulationsprogramm erzeugt werden, wird ein weiteres Phänomen deutlich. An einem bestimmten Punkt im Absorptionsspektrum wird ein Wechsel des Vorzeichens bei dem Residuum beobachtet, welches zu Sprüngen in dem resultierenden Spektrum führen kann. Abbildung 4.18 illustriert diese Beobachtung anhand der beiden Ring-down Kurven an der Position des Vorzeichenwechsels.

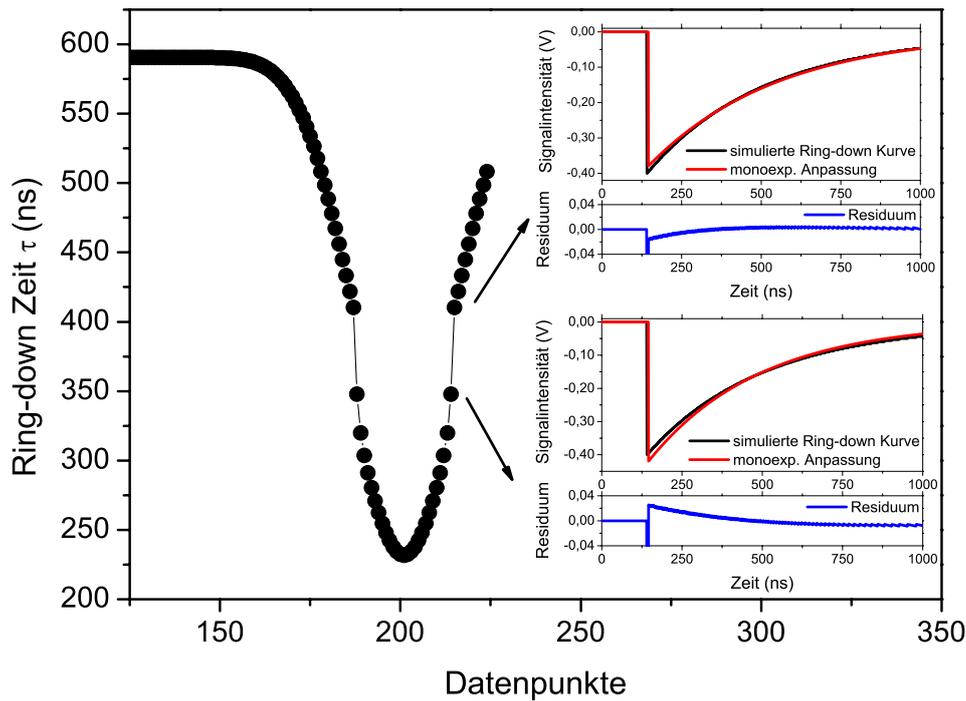


Abb. 4.18: Spektrum resultierend aus einer monoexponentiellen Anpassung über den gesamten Bereich der Abklingkurve. Dabei kann unter bestimmten Umständen ein Wechsel des Vorzeichens bei dem Residuum beobachtet werden, welches zu Sprüngen in dem resultierenden Spektrum führt.

Monoexponentielle Anpassung im *early time window*

Sofern (geringere) Abweichungen bei einer monoexponentiellen Anpassung beobachtet werden, kann der Anpassungsbereich auf ein kürzeres Zeitintervall (*early time window*) eingeschränkt werden z.B. von 90 % – 50 % der maximalen Intensität. Bei dieser Näherung wird angenommen, dass eine Überlagerung von kürzerer und längere Ring-down Zeit vorliegt und die interessierende Absorptionsinformation in der kürzeren Ring-down Zeit enthalten ist, die im vorderen Bereich der Abklingkurve dominiert. Diese Möglichkeit der Auswertung wird häufig eingesetzt [117, 124, 126, 127], birgt allerdings den Nachteil, dass die Anzahl der Datenpunkte zur Bestimmung der Ring-down Zeit deutlich reduziert wird, was bei verrauschten Kurven zu signifikanten Fehlern führen kann. Im konkreten Fall reduziert sich beispielsweise bei den Simulationen im Maximum der Absorptionslinie, bei einem Anpassungsfenster von 90 % – 50 % der Intensität, die Anzahl der Datenpunkte auf 106 (gegenüber 2500) bzw. bei 90 % – 70 % sogar nur noch auf 45! Eine Verschiebung der Anpassungsbereiche auf 95 % der maximalen Intensität ist bei experimentellen Ring-down Kurven aufgrund einer möglichen Überlagerung von Laserpuls und Abklingkurve nicht ratsam.

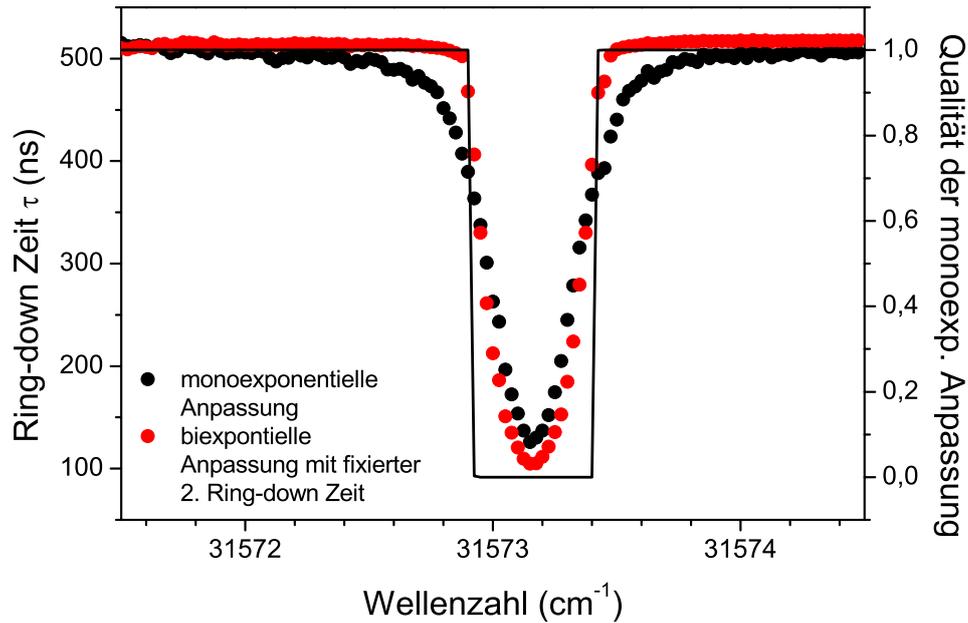


Abb. 4.19: Das *merged fitting* Modell ist vor allem für stärkere Absorptionsübergänge entwickelt worden. Hierbei wird eine vollständige monoexponentielle Anpassung sowie eine biexponentielle Anpassung mit einer fixierten Ring-down Zeit der leeren Cavity durchgeführt. Aus den beiden resultierenden Datensätzen wird anhand eines Qualitätskriteriums für die monoexponentielle Anpassung die Absorptionslinie zusammengesetzt.

Biexponentielle Anpassung

Eine biexponentielle Anpassung an die Ring-down Kurven stellt ebenfalls für größere Laserlinienbreiten eine signifikante Verbesserung dar. Hierbei kann wiederum der vollständige Datensatz von mehreren 1000 Datenpunkten berücksichtigt werden. Das Residuum dieser Anpassung ist nahezu Null. Allerdings ist die Interpretation zweier Ring-down Zeiten schwierig und eine Berechnung der Absorption nur möglich, sofern die zweite Ring-down Zeit genau der Abklingzeit des leeren Resonators entspricht. Aus diesem Grund wird die Möglichkeit von gewichteten Abklingzeiten nach der Intensität $\tau_{Intensität}$ und der Amplitude $\tau_{Amplitude}$ getestet [139]:

$$\tau_{Intensität} = \frac{\sum_n A_n \tau_n^2}{\sum_n A_n \tau_n} \quad \tau_{Amplitude} = \frac{\sum_n A_n \tau_n}{\sum_n A_n} \quad (4.2)$$

Eine generelle Einschränkung dieser Methode ist jedoch die Instabilität biexponentieller Anpassungen an nahezu monoexponentielle Daten (z.B. weit entfernt von Absorptionsmaximum in den Flanken einer Resonanz) aufgrund der Vielzahl an variablen Parametern bei dieser Anpassung.



***Merged fitting* Modell**

Eine weitere Möglichkeit zur Auswertung besteht in dem *merged fitting* Modell, das ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Der Ansatz hierbei besteht in einer Kombination aus mono- und biexponentieller Anpassung: Eine monoexponentielle Anpassung über den vollständigen Datensatz ist im *nicht-resonanten* Bereich bzw. in den seitlichen Bereichen der Absorptionslinie sehr gut. Im Bereich des Zentrums der Absorptionslinie hingegen wird eine biexponentielle Anpassung durchgeführt, wobei die zweite Abklingzeit konstant gehalten wird (z.B. $\tau_{leere-Cavity}$). Durch einen Übergang zwischen diesen beiden Modellen wird die Absorptionslinie "zusammengesetzt". Als Kriterium für den Übergang dient ein Parameter, der die Güte einer Anpassung mit einem Wert zwischen eins (sehr gute Anpassung) und null (starke Abweichung) beschreibt [116]. Entsprechend diesem Parameter für die monoexponentielle Anpassung erfolgt der Übergang zwischen den beiden Modellen.

Die Anwendung dieses *merged fitting* Modells konnte zusätzlich zu den simulierten Datensätzen auch erfolgreich an experimentellen Spektren angewandt werden. Abbildung 4.19 zeigt das Prinzip des *merged fitting* Modells am Beispiel eines Spektrums einer P_1 -Resonanz, die auch im vorangegangenen Kapitel 4.5.2 analysiert wurden.

Bewertung der einzelnen Modelle

Für Konzentrations- und Temperaturmessungen wird in der Regel der integrierte Absorptionskoeffizient bestimmt, d.h. die Fläche unter einer Absorptionslinie. Da diese Fläche durch die vorgegebene Absorptionslinie genau bekannt ist, kann die Qualität der verschiedenen Auswertungsmethoden an Hand dieses Kriteriums sehr gut bewertet werden. Am Beispiel zweier Datensätze – einem idealen (d.h. rauschfreiem) sowie einem realen (d.h. leicht verrauschtem) Datensatz – wird im Folgenden die Qualität der Anpassungsmodelle getestet und diskutiert. Die ermittelten Flächen sind für den idealen Datensatz in Abb. 4.20 links dargestellt, während die Ergebnisse für den verrauschten Datensatz in dem rechten Teil zu finden sind. Die Fläche der vorgegebenen Absorptionslinie beträgt 0.00472 und ist durch die gestrichelte Linie in beiden Diagrammen symbolisiert.

Grundsätzlich lässt sich in beiden Fällen feststellen, dass die biexponentiellen Anpassungen mit den gewichteten Abklingzeiten trotz der geringen Residuen der Anpassungsfunktionen zu den schlechtesten Ergebnissen bei der Bestimmung der integrierten Absorption führen. Die Abweichungen zu den idealen, vorgegebenen Absorptionskoeffizienten betragen zwischen 11 % und 22 %, wobei die amplitudengewichteten biexponentiellen Anpassungen noch zu den besseren Resultaten führen.

Betrachtet man im Weiteren zunächst den rauschfreien Datensatz, so fällt auf, dass eine monoexponentielle Anpassung im *early time window* hier schon zu deutlich besseren Ergebnissen führt. Die Abweichungen zum idealen Absorptionskoeffizienten verringern sich auf 4.8 % – 3 %, wobei die Qualität sogar umso besser wird, je weniger Datenpunkte berücksichtigt werden. Das *merged fitting* Modell weist gegenüber dem 90 – 70 % Anpassungsfenster noch eine weitere, jedoch nur leichte Steigerung in der Qualität (1%)

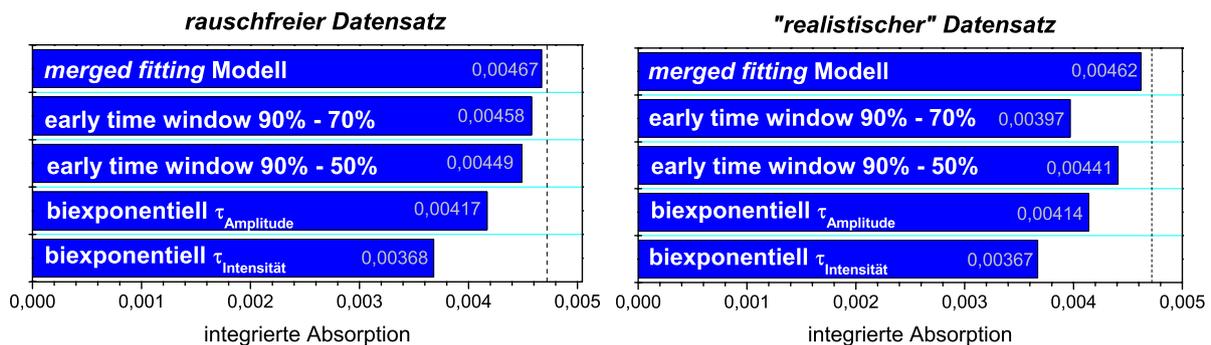


Abb. 4.20: Validierung verschiedener Auswertungsstrategien. Als Kriterium für die Qualität der einzelnen Auswertungsmethoden dient der integrierte Absorptionskoeffizient, d.h. die Fläche unter der Absorptionslinie. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den bei den simulierten Datensätzen vorgegebenen integrierten Absorptionskoeffizienten von 0.00472. Links: idealer, rauschfreier Datensatz; Rechts: realer, leicht verrauschter Datensatz.

auf! Geht man nun zu dem verrauschten (und damit realitätsnahen) Datensatz über, so liefert ein Zeitfenster von 90 – 50 % vergleichbare Ergebnisse wie bei den idealen, un-verrauschten Ring-down Kurven. Die Reduzierung des Zeitfensters auf 90 – 70 % führt allerdings zu einem deutlich schlechteren Wert. Das *merged fitting* Modell hingegen gibt in beiden Fällen die vorgegebene Fläche am besten wieder, zeigt sich zudem "robust" gegenüber verrauschten Datensätzen und ist daher in beiden Fällen zu bevorzugen.

Es sollte allerdings an dieser Stelle betont werden, dass das *merged fitting* Modell in erster Linie für stärkere Absorptionsübergänge (im Zusammenhang mit CRDS) entwickelt wurde. Bei nur schwach absorbierenden Resonanzen ist in vielen Fällen eine Analyse mit einer monoexponentiellen Anpassung bzw. einem *early time window* für eine präzise Auswertung ausreichend.

4.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel ist der Einfluss der Laserbandbreite auf das Cavity Ring-down Signal eingehend untersucht worden. Hierzu wurden hochaufgelöste Cavity Ring-down Spektren mit einem neuentwickelten, extrem schmalbandigen Lasersystem (*single-mode, tunable* Laser, STL) aufgenommen und mit einem kommerziellen Excimer/Farbstofflaser-System, wie es bei den meisten Cavity Ring-down Experimenten zum Einsatz kommt, verglichen. Das STL System ermöglicht einen Einzelmoden-Betrieb mit einem vergleichsweise großen Durchstimmbereich und einer Bandbreite, die deutlich geringer ist als die typischer Absorptionslinien. Unabhängig von der Stärke der Absorptionslinie ermöglicht die hohe Schmalbandigkeit des STL die Aufnahme von Cavity Ring-down Kurven, die einen perfekten monoexponentiellen Verlauf zeigen. Die hohe spektrale Auflösung des STL



ermöglicht zudem durch eine Analyse der Linienform mittels einer Voigtanpassung die exakte Bestimmung des Lorentz- und Gaußanteils einzelner Absorptionslinien, die in einem Vergleich mit theoretischen Werten eine hervorragende Übereinstimmung zeigen [81]. Da der Gaußanteil auf die Doppler-Verbreiterung zurückzuführen ist, konnte hier eine weitere Methode vorgestellt werden, die Flammentemperatur auch aus der Linienbreite verschiedener Resonanzen zu ermittelt.

Ein kommerzielles Excimer/Farbstofflaser-System zeigt aufgrund der größeren Bandbreite dieser Lasersysteme, insbesondere bei stärkeren Absorptionslinien multiexponentielle Ring-down Kurven, die eine modifizierte Auswertung erfordern, um zu präzisen Ergebnissen zu gelangen. Eine biexponentielle Anpassung führt bei einigen Ring-down Kurven zu deutlich besseren Resultaten. Für eine konsistente Auswertung zeigte sich hingegen eine monoexponentielle Anpassung in einem frühen Zeitfenster (90 % – 50 %) als eine hervorragende Näherung.

Durch eine sorgfältige Auswahl von schwachen Absorptionslinien konnte jedoch gezeigt werden, dass auch mit dem Excimer/Farbstofflaser-System präzise Messungen möglich sind. Für das OH-Radikal erwiesen sich z.B. in diesen Experimenten die S_{21} -Linien im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band als besonders geeignet. Die Ring-down Kurven dieser schwächeren Linien sind relativ frei von multiexponentiellen Effekten, die bei den stärkeren P-Linien zu einer komplexeren Auswertung führen. Sofern die integrierte Absorption für die Auswertung herangezogen wird, sind die Einflüsse der Linienbreite vernachlässigbar [33, 78, 85]. Die schwächeren S_{21} -Linien maximieren damit die Genauigkeit einer CRDS-Messung, wie in einem Vergleich von Temperatur und Konzentration des OH-Radikals mit einer Referenzflamme sowie Simulationsrechnungen demonstriert wird. Darüber hinaus wurde in diesem Kapitel der Einfluss der Laserbandbreite auf stärkere Absorptionslinien theoretisch untersucht. Hierzu wurde ein Simulationsprogramm entwickelt, das es erlaubt, möglichst realistische Datensätze zu erstellen. Verschiedene Auswertungsstrategien der Cavity Ring-down Kurven wurden vorgestellt und validiert. Dabei zeigte sich, dass eine Anpassung in einem frühen Zeitfenster bereits zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt. Speziell für die stärkeren Absorptionslinien wurde ein so genanntes *merged fitting* Modell entwickelt und erstmals vorgestellt, das sich "robust" gegenüber Rauschen auf den Ring-down Kurven zeigte.

Die hier vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse dienen damit als Grundlage für präzise quantitative Messungen, die im Folgenden vorgestellt werden.

Kapitel 5

Quantitative Untersuchung brennstoffreicher Flammen

Die Prozesse während einer Verbrennung sind physikalisch und chemisch komplexe Vorgänge, die aus der Interaktion einer Vielzahl radikalischer Zwischenprodukte zusammen mit Transportprozessen und turbulenten Strömungen resultieren und noch immer in einigen Bereichen nicht im Detail verstanden sind. Ein zentrales Thema der Arbeitsgruppe (PC I) ist die detaillierte Untersuchung dieser Prozesse bei einer Verbrennung. Unter den zahlreichen ungeklärten Aspekten der Verbrennung ist in den letzten Jahren vor allem die Entstehung von Ruß und Rußvorläufern in das Zentrum der aktuellen Forschung gerückt (Kap. 5.1). Mit Hilfe von Untersuchungen an Modellflammen und durch Kombination verschiedener diagnostischer Techniken sollen diese grundlegenden Mechanismen der Rußentstehung erforscht werden (Kap. 5.2). Die bereits seit einigen Jahren durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen an diesen Modellflammen liefern vor allem wichtige Erkenntnisse und Daten für größere Moleküle [140–142]. Darüber hinaus sind auch kleine radikalische Intermediate (wie $^1\text{CH}_2$, HCO , CH , C_2) entscheidend an diesen Prozessen beteiligt, die sich insbesondere mit optischen Techniken berührungslos und zerstörungsfrei nachweisen lassen.

Dieses Kapitel präsentiert die systematische Untersuchung und den quantitativen Nachweis einiger bedeutender radikalischer Intermediate in brennstoffreichen Flammen mit der Cavity Ring-down Spektroskopie (Kap. 5.5). Um die fehlende Ortsauflösung bei der Anwendung von Absorptionstechniken zu überwinden, werden tomographische Messungen und mathematische Rekonstruktionsmethoden als Lösungsstrategie verfolgt (Kap. 5.3). Im Hinblick auf noch viele ungeklärte Aspekte bei der Rußentstehung werden Propenflammen (C_3H_6) unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Auf die spektroskopischen Eigenschaften sowie die Relevanz der einzelnen Radikale wird dabei jeweils zu Beginn der entsprechenden Kapitel eingegangen. Simulationsrechnungen für diese Flammen, die mit einem neu entwickelten Reaktionsmechanismus durchgeführt werden (Kap. 5.6), sollen mit den experimentellen Erkenntnissen verglichen und bewertet werden.

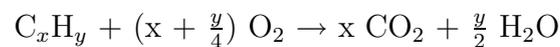


5.1 Grundlegende Aspekte von Verbrennungsprozessen

5.1.1 Flammenchemie

Unter Verbrennung im engeren Sinne versteht man eine Reaktion mit Sauerstoff, die mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bei hohen Temperaturen unter Emission von Licht abläuft [143]. Die Verbrennung ist sowohl hinsichtlich chemischer als auch physikalischer Prozesse ein komplexer Vorgang. Die chemische Komplexität ist in der Vielzahl an Reaktionen und intermediär gebildeten (Zwischen-)Produkten begründet. Selbst im einfachsten Fall der Wasserstoff/Sauerstoff Verbrennung sind allein 38 einzelne chemische Reaktionen sowie acht Spezies beteiligt [144]. Betrachtet man nur die wichtigsten Reaktionen und Spezies, so müssen für eine adäquate Beschreibung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mindestens 100 Spezies sowie 500 – 1000 Reaktionen berücksichtigt werden [144].

Aus physikalischer Sicht ist auch das Strömungsfeld bei der Verbrennung von großer Bedeutung, da es in vielen Fällen die Vermischung von Brennstoff und Sauerstoff beeinflusst. Unter idealen Bedingungen und bei vollständiger Umsetzung führt die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O). Ideale Bedingungen sind beispielsweise eine *stöchiometrische* Zusammensetzung des Brenngasgemisches:



Unter diesen Bedingungen findet die maximale Wärmefreisetzung statt, und ein Maximum an chemischer Energie kann z.B. für mechanische Arbeit eingesetzt werden. Reale Systeme weichen meistens deutlich von diesen idealen Bedingungen ab. Die Folgen sind neben einer unvollständigen und damit ineffizienten Verbrennung vor allem eine zunehmende Emission von Schadstoffen z.B. Kohlenstoffmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (VOC)¹, Aldehyde, Schwefelverbindungen (SO_x) sowie insbesondere Stickoxide (NO_x) und Ruß.

Für ein besseres Verständnis sowie für eine Optimierung von Verbrennungsprozessen sind in den letzten Jahren insbesondere zwei Gebiete von praktischer Relevanz in das Zentrum der Verbrennungsdiagnostik gerückt: die Wechselwirkung zwischen turbulenten Strömungen mit den chemischen Prozessen bei der Verbrennung und die quantitative Bestimmung von reaktiven Intermediaten.

In nahezu allen praktischen Systemen, wie dem Ottomotor, der Flugzeugturbine oder dem Heizungsbrenner, finden turbulente Verbrennungsprozesse statt. Die Turbulenz sorgt für eine bessere Durchmischung der Reaktanden vor der Zündung, eine höhere Flammengeschwindigkeit und eine effizientere Energieübertragung an die Umgebung.

¹volatile organic compounds = flüchtige organische Verbindungen

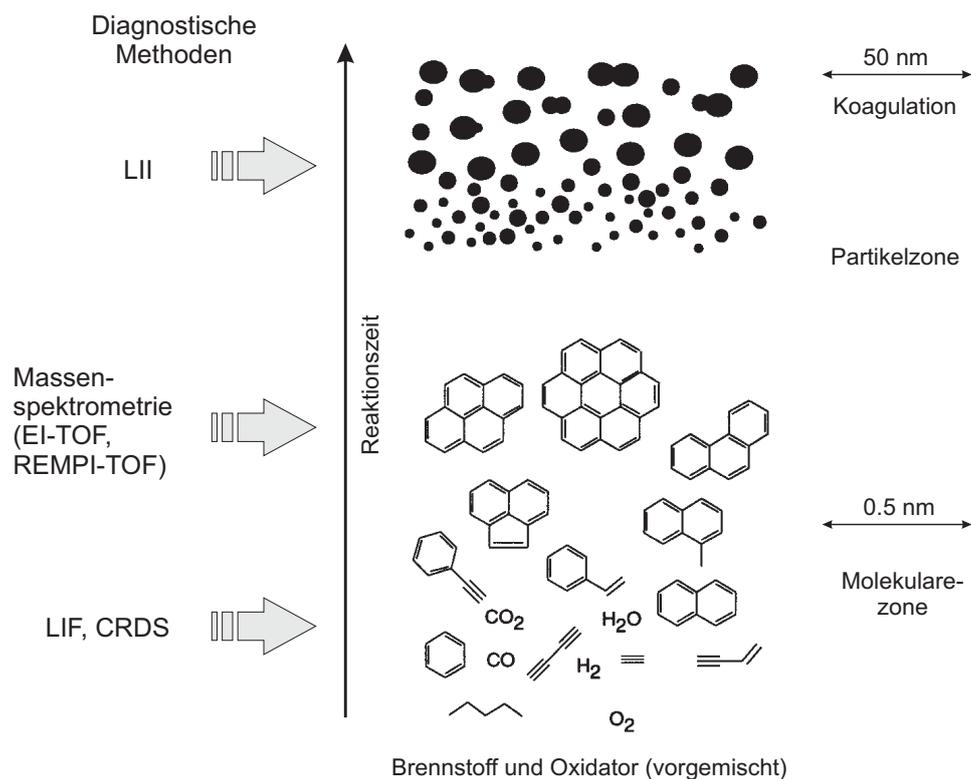


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Mechanismen zur Rußbildung (modifiziert nach [145]). Ausgehend vom Brennstoff bilden sich erste aromatische Verbindungen, die weiter zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen reagieren und schließlich zu Rußpartikeln koagulieren. Abhängig von der Molekül-/Partikelgröße eignen sich verschiedene diagnostische Methoden.

Reaktive Intermediate, z.B. Radikale, entstehen bei der Verbrennung in nur kleinen Konzentrationen, bestimmen aber entscheidend den Reaktionsablauf und damit auch die Schadstoffentstehung. Ein qualitativer und vor allem quantitativer Nachweis dieser radikalischen Spezies kann zu einem besseren Verständnis detaillierter Reaktionsabläufe bei der Schadstoffbildung beisteuern, zur Verbesserung bestehender theoretischer Modelle führen und damit letztlich auch einen Beitrag zu einer Reduzierung von Schadstoffemissionen leisten.

5.1.2 Rußbildung

Unter den zahlreichen Aspekten in der Verbrennungsforschung beschäftigt sich diese Arbeit unter anderem mit der Chemie der Rußbildung. Rußpartikel können insbesondere bei Brennstoffüberschuss entstehen und geben beispielsweise dem Kerzenlicht seine angenehme gelbrote Farbe [146]. Ruß ist in erster Linie das Produkt unvollständiger Verbrennung und damit einerseits ein unerwünschter Schadstoff, andererseits aber auch

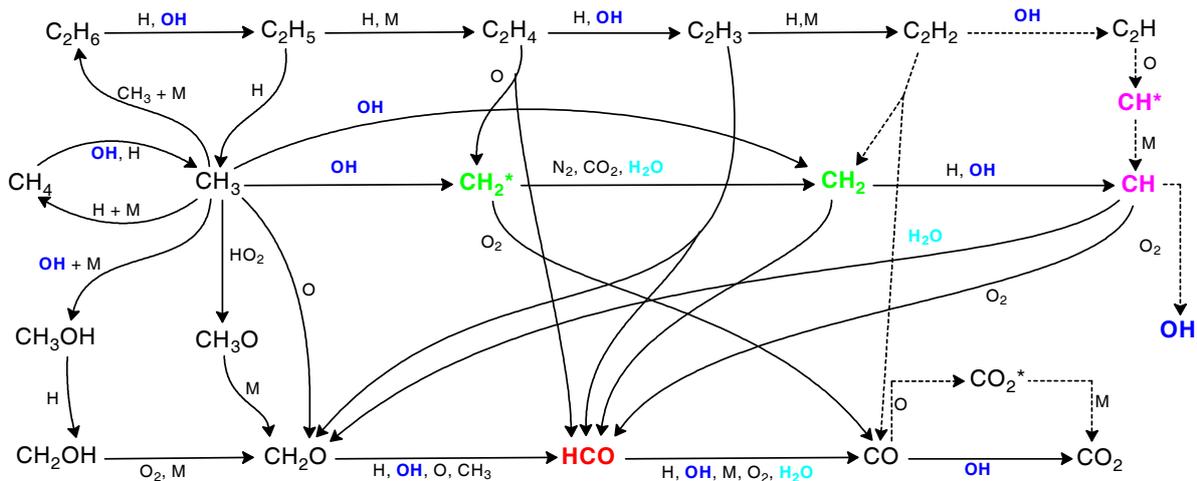


Abb. 5.2: Wichtige Reaktionswege bei der Verbrennung am Beispiel einer vorgemischten Methan/Luftflamme berechnet mit einer CHEMKIN-Simulation, modifiziert nach [148]. Die farbig hervorgehobenen Intermediate sind Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

von industriellem Interesse. Im industriellen Maßstab erzeugt, wird Ruß als Füllmaterial in Reifen oder als Tonerfarbe für Laserdrucker eingesetzt. Die Brisanz der Rußpartikel und ihrer Vorläufer, der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), liegt in dem Verdacht ihrer mutagenen und krebserregenden Wirkung [147], da sie aufgrund ihrer kleinen Partikelgröße über die Atemwege tief in die Lunge eindringen können. Daher werden größte Anstrengungen unternommen, die Rußpartikelemission z.B. in Dieselmotoren sowohl durch Partikelfilter als auch durch Verbesserung der Verbrennung zu reduzieren.

Die Entstehung von Ruß, die in ihren Abläufen noch immer nicht bis ins Detail verstanden ist, zeigt die Abb. 5.1. Ausgehend vom Brennstoff bilden sich aus radikalischen Spezies die ersten aromatischen Verbindungen, die zu PAH's kondensieren, aus denen letztlich durch Koagulation Ruß gebildet wird [145].

In der theoretischen Modellierung der Rußbildung unterteilt man diese Schritte in zwei größere Abschnitte: den Mechanismus zur Bildung des ersten aromatischen Ringes (Benzol) und das Wachstum der PAH zu Rußvorläufern und letztlich Ruß.

Der entscheidende Schritt der Benzol-Bildung ist in dieser Reaktionskette auf mehreren Wegen möglich und wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Der Bildung von Benzol durch die Rekombination zweier resonanzstabilisierter Propargylradikale (C_3H_3) wird dabei eine entscheidene Rolle eingeräumt. Vor diesem Hintergrund wird der Verbrennungschemie von C_3 -Brennstoffen besondere Aufmerksamkeit für das weitere Verständnis dieser Prozesse gewidmet. Auch für den Mechanismus der PAH-Bildung werden verschiedene Wege diskutiert. Ein gebräuchliches Modell des PAH-Wachstums ist durch den

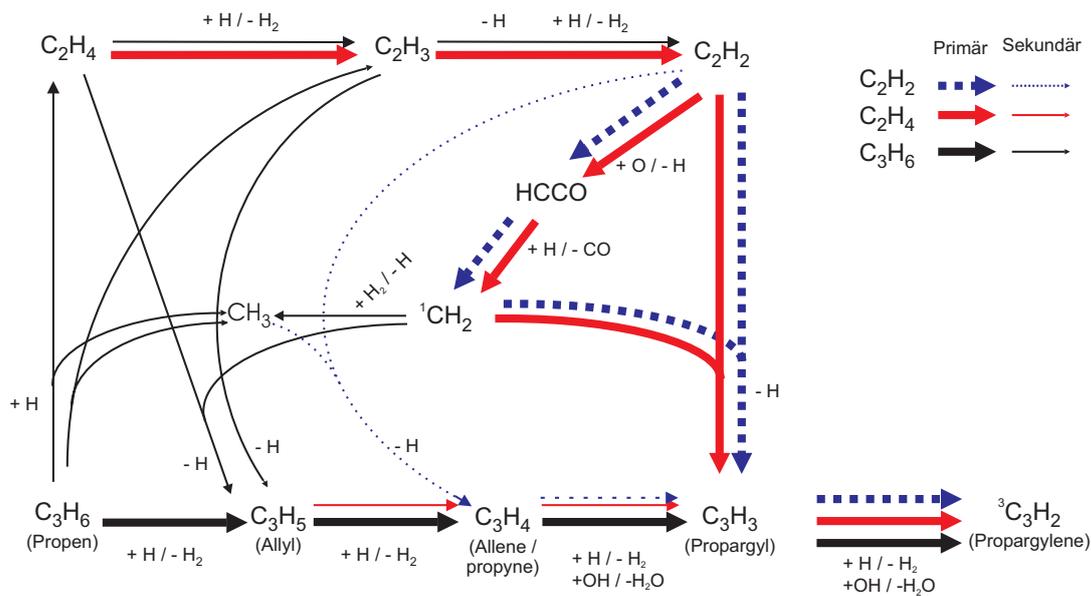


Abb. 5.3: Diagramm mit den wichtigsten Reaktionswegen der C₃-Bildung bei brennstoffreichen C₂/C₃-Flammen berechnet mit dem CHEMKIN-Paket; modifiziert nach [150].

HACA-Mechanismus² gegeben, der eine Wasserstoffabstraktion sowie die Addition von Acetylen an das aromatische Ringsystem beschreibt. Dieser Mechanismus berücksichtigt allerdings nicht die Struktur des Brennstoffes. In neueren Modellen werden daher andere Reaktionswege vorgeschlagen, die von einer Aryl-Aryl Rekombination bis zu einer Reaktion von Cyclopentadienyl (C₅H₆) mit Benzol reichen [149].

An allen diesen Reaktionswegen sind radikalische Intermediate beteiligt, die bei dem komplexen Zusammenspiel einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsablauf nehmen. Abbildung 5.2 illustriert dies am Beispiel der wichtigsten Reaktionsschritte bei der Verbrennung von Methan. Neben dem OH-Radikal sind damit vor allem kleine kohlenstoffhaltige Verbindungen (¹CH₂, HCO, CH, C₂) von besonderer Relevanz für die Flammenchemie, deren Nachweis im Folgenden den Schwerpunkt der Untersuchungen bildet.

Vor dem Hintergrund der postulierten Rolle des Propargylradikals bei der Benzol-Bildung sind dabei C₃-Brennstoffe von weitreichendem Interesse. Mit Hilfe von Simulationsrechnungen und Sensitivitätsanalysen konnten Pope und Miller die Bedeutung verschiedener Reaktionswege für die Verbrennung von C₂ und C₃-Brennstoffen analysieren [150] (vgl. Abb. 5.3). An der Bildung des Propargylradikals ist demnach beispielsweise das ¹CH₂-Radikal maßgeblich beteiligt. Darüber hinaus findet sich das ubiquitäre OH-Radikal in vielen weiteren Reaktionsschritten wieder. Die komplexen Reaktionsmechanismen bei der Verbrennung, z. B. auch bei der Rußbildung, werden also wesentlich durch die Konzentration an radikalischen, intermediär gebildeten Zwischenprodukten (Minoritätenspezies)

²HACA = **H**ydrogen-**A**bstraktion **C**₂**H**₂(acetylen)-**A**ddition



gesteuert mit Auswirkungen auf die Bildung größerer Moleküle.

Zur experimentellen Untersuchung des Rußbildungsmechanismus (vgl. Abb. 5.1) bieten sich verschiedene diagnostische Methoden an:

- Für den Nachweis *kleiner radikalischer Intermediate* eignen sich insbesondere laser-spektroskopische Methoden wie die CRDS oder LIF.
- Massenspektrometrische Verfahren, wie z.B. die Molekularstrahl-Massenspektrometrie (*molecular beam mass spectrometry, MBMS*), werden in der Verbrennungsdiagnostik vor allem für *größere Moleküle* und *Rußvorläufer* eingesetzt [22]. Insbesondere die resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation in Verbindung mit einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) eignet sich für einen empfindlichen Nachweis von *aromatischen Verbindungen*, wie Benzol, Naphtalin und PAH's, aufgrund der hohen Absorptionsquerschnitte dieser Verbindungen im UV [142].
- *Rußpartikel* lassen sich mit bildgebenden Verfahren wie z.B. der laserinduzierten Inkandeszenz (LII) nachweisen und quantitativ bestimmen [151].

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus der Untersuchungen auf den ersten Schritten der Rußentstehung, d.h. dem qualitativen und quantitativen Nachweis kleiner, radikalischer Spezies.

5.2 Charakterisierung brennstoffreicher Flammen

5.2.1 Laminare Flammen

Wegen der Komplexität der Verbrennung bedient man sich häufig verschiedener Modellsysteme. Liegt der Fokus der Untersuchung auf den chemischen Prozessen in der Verbrennung, eignen sich hierfür vorzugsweise vorgemischte, laminare Flammen, die ein stabiles Untersuchungsobjekt darstellen und das Strömungsverhalten deutlich vereinfachen. Diese Flammen weisen – wie in Abb. 5.4 ersichtlich – ein eindimensionales Flammenprofil auf, d.h. sowohl Temperatur als auch Konzentration von Produkten, Edukten sowie reaktiver Intermediate ändern sich nur als Funktion des Abstandes von der Brenneroberfläche. Damit können zur Untersuchung dieser Flammen sukzessive mehrere Messtechniken angewendet und es kann ein fast vollständiger Datensatz von allen relevanten Größen erstellt werden. Formal lässt sich eine laminare Flamme in drei Zonen unterteilen [152]:

- Die dunkle *Transport- und Vorwärmzone* enthält das noch unverbrauchte Gemisch aus Kraftstoff und Oxidator.

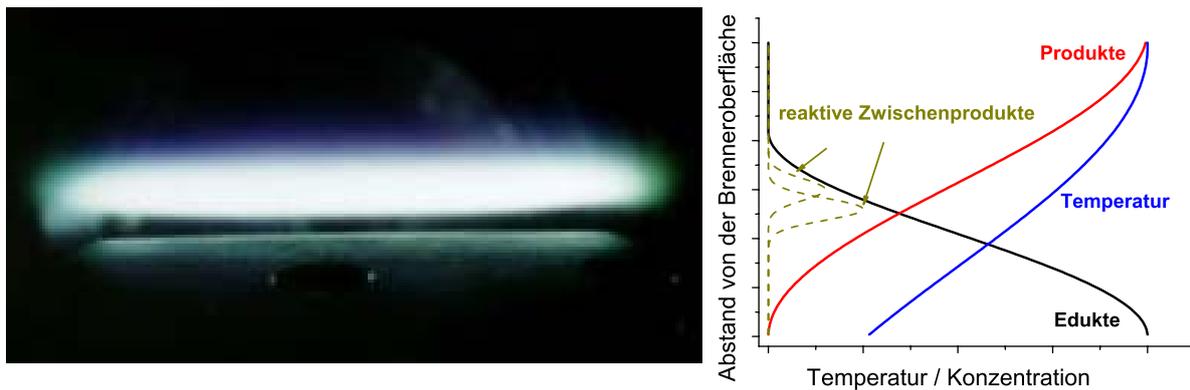


Abb. 5.4: Foto einer laminaren, vorgemischten Flamme unter Niederdruckbedingungen (links). Die Konzentration der Edukte, Produkte und reaktiver Intermediate sowie die Temperatur ändern sich nur mit dem Abstand von der Brenneroberfläche (Schema rechts).

- In der leuchtenden *Reaktionszone* reagiert der Brennstoff unter starker Wärmezeugung.
- Die radikalischen Intermediate reagieren schließlich in der *Rekombinationszone* zu stabilen Reaktionsprodukten.

Eine wichtige Kenngröße bei diesen Flammen ist das Verhältnis von Brennstoff zu Oxidator, das quantitativ durch das Äquivalenzverhältnis bzw. die Stöchiometrie Φ_{CO_2} beschrieben werden kann:

$$\Phi \equiv \frac{\chi_{\text{Brennstoff}} / \chi_{\text{Oxidator}}}{[\chi_{\text{Brennstoff}} / \chi_{\text{Oxidator}}]_{\text{stöchiometrisch}}} \quad (5.1)$$

Reagieren Brennstoff und Oxidator miteinander vollständig zu CO_2 und H_2O , so spricht man von einer *stöchiometrischen* Flamme ($\Phi_{CO_2} = 1.0$). In *fetten* Flammen ($\Phi_{CO_2} > 1.0$) herrscht ein Brennstoffüberschuss, während man bei einem Sauerstoffüberschuss von *mageren* Flammen ($\Phi_{CO_2} < 1.0$) spricht. Insbesondere unter sehr brennstoffreichen Bedingungen entstehen H_2 und CO bevorzugt als Verbrennungsprodukte³. Für diesen Flamentyp eignet sich anstatt der Größe Φ das C/O-Verhältnis besser zur Charakterisierung [149], das sich aus der Summe aller Kohlenstoffatome im Verhältnis zu den Sauerstoffatomen berechnet. Die ersten größeren aromatischen Verbindungen (und damit Rußvorläufer) entstehen bei der Verbrennung üblicherweise bei einem C/O-Verhältnis von eins. In realen Verbrennungssystemen wird der kritische Punkt der Rußbildung aber schon für kleinere C/O-Verhältnisse erreicht.

³Für diese Flammzusammensetzung ist auch die Stöchiometrie Φ_{CO} gebräuchlich, die das Verhältnis Brennstoff/Oxidator bei der Reaktion zu CO und H_2 beschreibt.



5.2.2 Flammenbedingungen

Im Mittelpunkt der Experimente steht die systematische Untersuchung kleiner Radikale in laminaren, vorgemischten, brennstoffreichen Propenflammen unter Niederdruckbedingungen. Diese Flammen wurden bereits mit komplementären Techniken, z.B. der Molekularstrahl-Massenspektrometrie, charakterisiert, so dass durch diese Messungen die bestehende Datenbasis erweitert werden kann [140–142]. Die gewählten Brennstoff/Oxidatorverhältnisse liegen mit Stöchiometrien zwischen $\Phi = 1.5$ und 2.7 ($C/O = 0.33 - 0.9$) unterhalb bzw. nahe dem Limit der Rußentstehung. Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen zu gewährleisten, werden die Messungen in dem – neukonstruierten – Niederdruckbrenner (vgl. Kap. 3.2.2) bei einem Druck von 50 mbar durchgeführt, wobei die Brennermatrix über einen Kühlkreislauf (Haake N3) auf konstant 40°C temperiert wird.

Als Oxidator des Brenngasgemisches dient reiner Sauerstoff (Reinheit 99.999%), dem noch 25 Vol.-% Argon (Reinheit 99.999%) zugesetzt wird, um eine Vergleichbarkeit mit den massenspektrometrischen Untersuchungen zu gewährleisten [140–142]. Als Kalibrationsstandard dient weiterhin eine stöchiometrische Methan/Sauerstoff-Flamme. Einen Überblick der verschiedenen untersuchten Flammen zusammen mit den wichtigsten Parametern gibt die folgende Tab. 5.1:

| Brennstoff | Methan (CH₄) | | Propen (C₃H₆) | | | | |
|---|--------------------------------|-------|--|-------|-------|-------|-------|
| Reinheit (%) | 99.5 | 99.8 | 99.8 | 99.8 | 99.8 | 99.8 | 99.8 |
| C/O-Verhältnis | 0.25 | 0.33 | 0.50 | 0.60 | 0.70 | 0.77 | 0.90 |
| Stöchiometrie (Φ) ⁴ | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 2.3 | 2.7 |
| Argon-Anteil (Vol.-%) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Druck (mbar) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Kaltgas- geschwindigkeit (cm/s) ⁵ | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Massenfluss (10^{-3} g/cm ² s) | | | | | | | |
| – C ₃ H ₆ | | 0.555 | 0.759 | 0.861 | 0.954 | 1.02 | 1.14 |
| – O ₂ | | 1.87 | 1.72 | 1.63 | 1.55 | 1.52 | 1.44 |
| – Ar | | 0.948 | 0.947 | 0.948 | 0.954 | 0.946 | 0.961 |
| Gesamt | 2.85 | 3.37 | 3.43 | 3.44 | 3.45 | 3.48 | 3.53 |
| Molenbruch | | | | | | | |
| – C ₃ H ₆ | | 0.138 | 0.189 | 0.215 | 0.239 | 0.255 | 0.282 |
| – O ₂ | | 0.613 | 0.563 | 0.536 | 0.511 | 0.497 | 0.468 |
| – Ar | | 0.249 | 0.248 | 0.249 | 0.250 | 0.248 | 0.251 |

Tab. 5.1: Übersicht der untersuchten Flammen einschließlich der wichtigsten Parameter; alle Gase stammen von der Firma Linde.

⁴Bezogen auf die Konversion zu CO₂ und H₂O.

⁵Berechnet für Flammendruck und Temperatur des Kühlwassers (313.15 K).

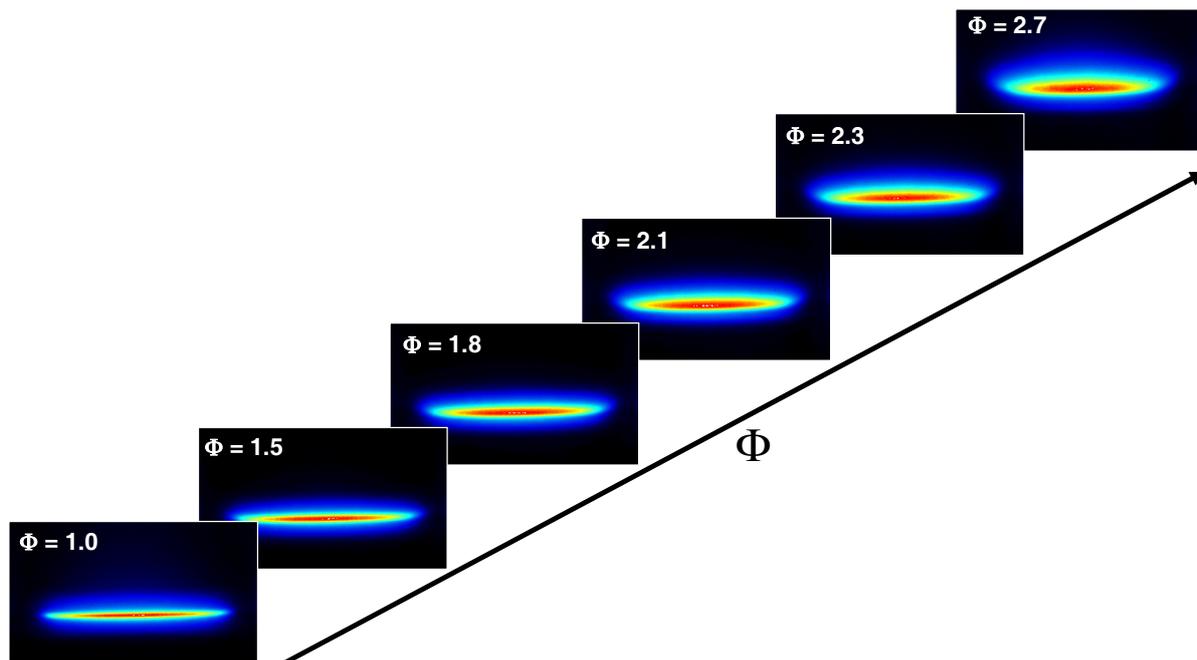


Abb. 5.5: Zweidimensionale Aufnahmen der Chemilumineszenz zur optischen Charakterisierung brennstoffreicher Propenflammen bei Niederdruckbedingungen von 50 mbar (Stöchiometrien zwischen $\Phi = 1.0$ und $\Phi = 2.7$ (C/O 0.33 – 0.9)).

5.2.3 Chemilumineszenz zur optischen Charakterisierung der Flammen

Chemilumineszenz wird bei zahlreichen chemischen Prozessen beobachtet, in denen instabile Zwischenprodukte durch chemische Reaktionen in elektronisch angeregten Zuständen gebildet werden und die überschüssige Energie in Form von Lichtemission wieder abgegeben wird [143]. Diese spontane Emission gibt dementsprechend die Besetzung der elektronisch angeregten Zustände wieder, die nicht thermisch equilibriert sind – im Gegensatz zur laserinduzierten Fluoreszenz (oder auch Absorption), die die Besetzungsdichte im Grundzustand wiedergibt. Durch eine spektrale Aufspaltung der Chemilumineszenz lassen sich mit dieser Methode prinzipiell erste Aussagen zur Flammzusammensetzung treffen. Typischerweise ist das Chemilumineszenzsignal in Flammen vor allem auf Intermediate wie OH^* , CH^* sowie C_2^* zurückzuführen. Die breitbandige Detektion dieser spontanen Emission ermöglicht daher eine Ortsbeschreibung der Flamme.

Bei den hier untersuchten Propenflammen ist zu beobachten, dass mit zunehmender Stöchiometrie sich die Flammenfront von der Brenneroberfläche signifikant abhebt. Zur Quantifizierung dieser Beobachtung werden daher mit einer CCD-Kamera zweidimensionale Bilder der Chemilumineszenz in den unterschiedlichen Propenflammen aufgenommen. Abbildung 5.5 zeigt einige dieser Aufnahmen in einer Falschfarbenskala. Mit Hilfe einer Eichung der räumlichen Achse können aus den vertikalen und horizontalen Profilen verschiedene Informationen aus diesen Bildern extrahiert werden. Zum einen kann an-



| Flamme | Position der max. Intensität | Breite der Flammenfront (FWHM) |
|---------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Propen $\Phi = 1.0$ | 1.6 mm | 2.1 mm |
| Propen $\Phi = 1.5$ | 2.4 mm | 2.6 mm |
| Propen $\Phi = 1.8$ | 2.8 mm | 3.6 mm |
| Propen $\Phi = 2.1$ | 3.8 mm | 4.3 mm |
| Propen $\Phi = 2.3$ | 4.5 mm | 4.5 mm |
| Propen $\Phi = 2.7$ | 6.2 mm | 5.2 mm |

Tab. 5.2: Lage und Breite der Flammenfront bestimmt durch zweidimensionale Aufnahmen der Chemilumineszenz mittels einer CCD-Kamera.

hand des Intensitätsmaximums der Chemilumineszenz die Position der Flammenfront⁶ in diesen Flammen bestimmt werden, zum anderen kann auch die Breite der Flammenfront abgeschätzt werden, indem die Halbwertsbreite (FWHM der Zone) dieser Profile bestimmt wird.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 5.2 für die untersuchten Propenflammen zusammengestellt und zeigen zwei Trends: Bei konstanter Kaltgasgeschwindigkeit ist mit zunehmender Stöchiometrie eine deutliche Anhebung der Flammenfront von der Brenneroberfläche zu verzeichnen. Während bei der stöchiometrischen Propen ($\Phi=1.0$)-Flamme die Flammenfront mit ca. 1.6 mm noch sehr nahe an der Brenneroberfläche lokalisiert ist, ist diese bei der brennstoffreichen Propen ($\Phi=2.7$)-Flamme bereits ca. 6.2 mm von der Brenneroberfläche abgehoben. Darüber hinaus ist gleichzeitig eine signifikante Ausdehnung der Flammenfront von ca. 2 mm auf 5 mm zu beobachten. Beide Beobachtungen können in erster Linie mit der abnehmenden Flammengeschwindigkeit bei zunehmender Stöchiometrie erklärt werden.

5.3 Tomographische Messungen

Eine Einschränkung aller Absorptionstechniken – und damit auch der CRDS – ist die fehlende Ortsauflösung entlang des Absorptionsweges. Als eine so genannte *line-of-sight* Technik wird eine gemittelte Absorption entlang eines Absorptionsweges detektiert, d.h. lokale Konzentrationsunterschiede lassen sich zunächst erstmal nicht ohne weiteres auflösen. Insbesondere bei brennstoffreichen Gemischen kann in den Randzonen der Flamme eine zusätzliche Vermischung mit Luftsauerstoff stattfinden, die zu einer höheren Temperatur und veränderten Konzentrationen bei den radikalischen Spezies führen

⁶Die Position der Flammenfront muss nicht zwingend mit dem Maximum der Chemilumineszenz zusammenfallen. Für eine extra Bestimmung dieser Position sind Indikatormoleküle wie z.B. das HCO-Radikal vorzuziehen (vgl. Kap. 5.5.3). Bei den hier untersuchten Propenflammen zeigt sich aber, dass die Chemilumineszenz gut mit der Position in der Flamme übereinstimmt, an der wichtige radikalische Intermediate auftreten und die relativ nahe an der Zone mit dem maximalen Temperaturgradienten liegt.



kann. Zur Minimierung dieser Effekte werden dafür in der Praxis einerseits Modellbrenner mit großen Durchmessern der Brennermatrix eingesetzt, die das Verhältnis vom homogenen Flammenzentrum zum inhomogenen Randbereich erhöhen, andererseits werden aber auch häufig zusätzliche Schutzgasströme (*Coflow*) verwendet, die die Flamme vor atmosphärischen Einflüssen weitestgehend isolieren.

Eine Möglichkeit, lokale Konzentrationsunterschiede bei den CRDS-Messungen zu berücksichtigen, bietet die simultane Durchführung von LIF-Messungen [64–67]. Die orts aufgelösten Informationen aus den Fluoreszenz-Messungen lassen sich durch die CRDS-Messungen kalibrieren, so dass sich ein zweidimensionales Bild der Konzentrationsverteilung erstellen lässt. Diese Methode bleibt allerdings auf fluoreszierende Spezies, wie z.B. OH- oder CH-Radikale beschränkt, und kann nicht auf andere Intermediate wie z.B. HCO, $^1\text{CH}_2$ oder CH_3 -Radikale übertragen werden.

5.3.1 Tomographische Rekonstruktionsmethoden

Eine rechnerische Möglichkeit, auch inhomogene Objekte zu untersuchen, bieten tomographische Rekonstruktionsmethoden. Für zylindersymmetrische Objekte, wie z.B. die Flamme eines McKenna-Brenners oder eines Bunsenbrenners, ermöglichen diese Methoden die Berechnung der räumlichen Verteilung aus *line-of-sight* Daten. Die analytische Lösung dieses Problems erfolgte bereits im 19. Jahrhundert durch den Mathematiker N.H. Abel [153] und ist noch immer wertvoll für die Berechnung der räumlichen Verteilung aus Projektionsdaten. Neben der Abel-Entfaltung gibt es noch eine Reihe weiterer Methoden wie das *Onion Peeling* und Rückprojektionsmethoden (*backprojection methods*) [154].

Die populärste und anschaulichste dieser Entfaltungsmethoden ist das *Onion Peeling* ("Zwiebel schälen"), das in Abb. 5.6 illustriert ist: Bei dieser Methode wird das zylindersymmetrische Objekt in j äquidistante Schalen aufgeteilt und – wie beim Zwiebel schälen – die räumliche Verteilung von außen nach innen rekonstruiert.

Voraussetzung für eine tomographische Rekonstruktion ist ein volumetrisches Bild, z.B. durch Chemilumineszenz-Messungen oder einen Datensatz von j *line-of-sight* Absorptionen, die in äquidistanten Abständen Δr mit einem räumlich schmalen Laserstrahl, d.h. mit einer hohen Ortsauflösung, aufgenommen werden. Aus diesen experimentell gemessenen Projektionsdaten $P(r_j)$ lässt sich die räumliche Verteilung $F(r_j)$ nach folgender Beziehung entfalten:

$$P(r_i) = \Delta r \sum_{j=i}^{\infty} W_{ij} F(r_j) \quad (5.2)$$

- $P(r_i)$: Projektionsdaten (experimentell)
- $F(r_j)$: räumliche Verteilung
- Δr : Abstand
- $(r_i)=i\Delta r$: Abstand vom Zentrum des Objektes
- W_{ij} : Matrix mit linearen Koeffizienten (*upper triangular*)

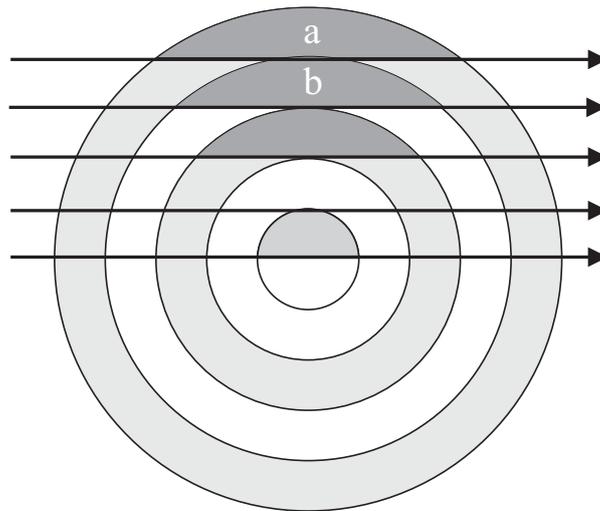


Abb. 5.6: Tomographische Rekonstruktion nach der Methode des so genannten *Onion-Peelings*. Das zylindersymmetrische Objekt wird in äquidistante Schalen aufgeteilt und die räumliche Verteilung von außen nach innen rekonstruiert.

W_{ij} ist eine obere Dreiecksmatrix (*upper triangular matrix*), deren Matrixelemente sich gemäß Dasch folgendermaßen berechnen lassen [154]:

$$W_{ij} = \begin{cases} 0 & j < i \\ \sqrt{(2j+1)^2 - 4i^2} & j = i \\ \sqrt{(2j+1)^2 - 4i^2} - \sqrt{(2j-1)^2 - 4i^2} & j > i \end{cases} \quad (5.3)$$

Das Verfahren der tomographischen Rekonstruktion verläuft nun wie folgt: Beginnend mit der äußersten Schale (a) wird die Flächenintensität bestimmt, d.h. der normierte Anteil der Intensitäts-/Absorptionsmessungen für dieses Kreissegment. Das Problem ist damit um eine Schale reduziert worden. Nun wird dieser Anteil von der gemessenen Intensität der zweitäußersten Schale (b) abgezogen und diese auf das 2. Kreissegment normiert. Damit ist das Problem schon um zwei Schalen reduziert worden. Diese Prozedur wird nun weitere $j - 2$ mal bis zum Symmetriezentrum des Objektes wiederholt, so dass dadurch das Objekt vollständig rekonstruiert ist.

Für die komfortable und effiziente tomographische Rekonstruktion wurde nach diesem Schema ein Computerprogramm unter C++ entwickelt.

5.3.2 Rekonstruktion einer Teclubrennerflamme

Für den ersten Test dieses Verfahrens, d.h. sowohl die tomographischen Messungen als auch die Rekonstruktionsmethoden, wird zunächst ein bekanntes, sehr "inhomogenes" Untersuchungsobjekt gewählt: ein Teclubrenner. Dieser ähnelt im Prinzip einem Bunsenbrenner, weist aber eine modifizierte Gaszufuhrregelung auf [143]. Der Teclubrenner lie-

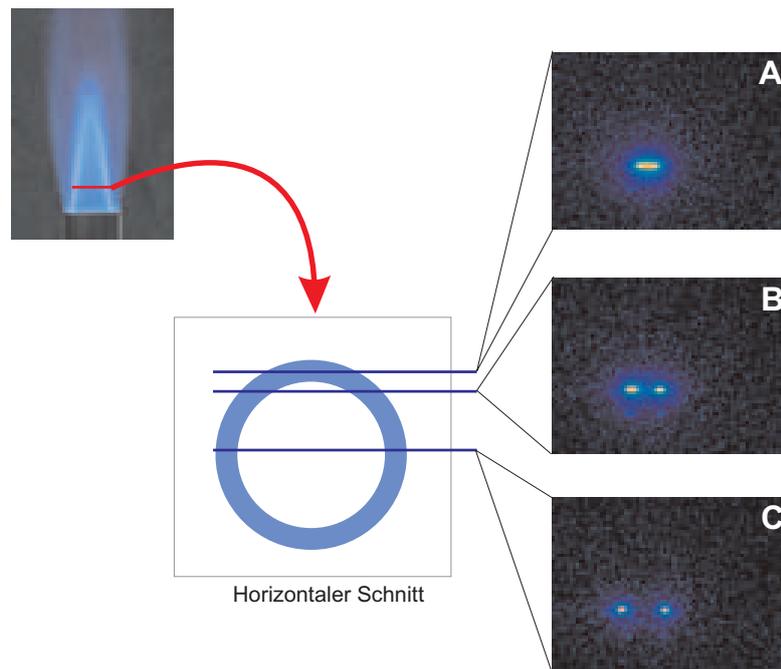


Abb. 5.7: Horizontaler Schnitt durch eine Teclubrenner-Flamme (links oben); gezeigt sind verschiedene orts aufgelöste Bilder des OH-Radikals, die durch Anregung der $S_{21}(7)(0-0)$ -Resonanz und Detektion der laserinduzierten Fluoreszenz erhalten werden (rechts); die Positionen der einzelnen Schnitte sind in der mittleren Abbildung schematisch dargestellt.

fert ein kegelförmiges Flammenprofil mit einem Durchmesser von ca. 16 mm mit einer heißen Zone (1000 – 1500 °C) im Randbereich sowie einer kälteren Zone im Zentrum (300 °C), die noch das unverbrannte Methan/Luft Gemisch enthält. Die exakte Stöchiometrie der Flamme (Methan/Luft) kann bei diesem Brenner nicht eingestellt werden, da Umgebungsluft als Oxidator in den Brenner eingewirbelt wird. Zur Minimierung von Turbulenzen des im Brennerrohr aufsteigenden Gasgemisches wird eine Wabenstruktur von 1 cm Länge in der Mitte des Brennerrohres positioniert, die zu einer signifikanten Stabilisierung der Flamme führt. Als Messposition wird ein stabiler Bereich in der Flamme gewählt, der sich ca. 1 cm über dem Brennerrohr befindet. Eine spezielle Vorrichtung ermöglicht eine horizontale Translation des Brenners senkrecht zur Detektionsachse und damit Messungen bei verschiedenen Schnitten von der Brennermitte bis in die äußeren Randzonen.

Für die räumlich aufgelösten Messungen wird zunächst das OH-Radikal gewählt, dessen inhomogene Verteilung in der Teclubrenner-Flamme sich zusätzlich mit Hilfe von LIF-Messungen in Verbindung mit einer orts aufgelösten Detektion visualisieren lässt. Zu diesem Zweck werden zweidimensionale Bilder aufgenommen, die durch eine Anregung der $S_{21}(7)(0-0)$ -Resonanz bei einer breitbandigen Detektion der Fluoreszenz erhalten wer-

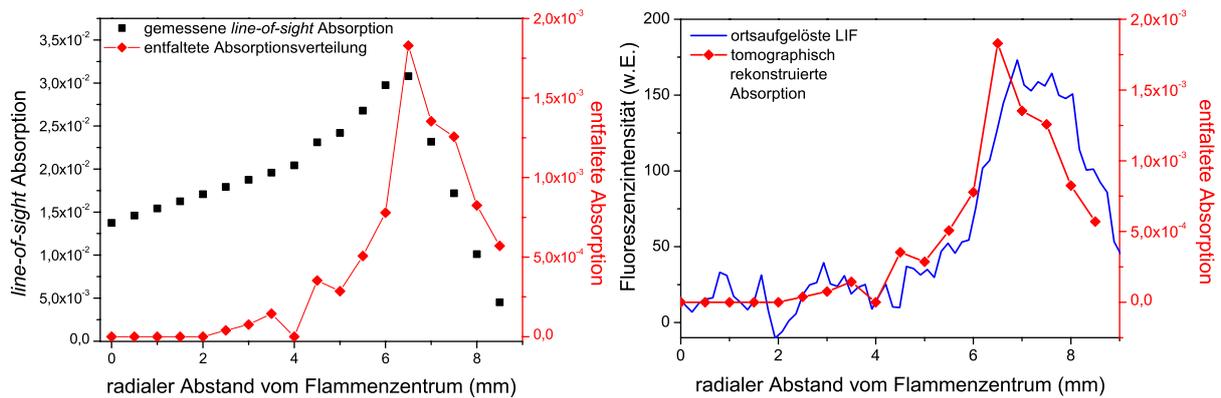


Abb. 5.8: Tomographische Messungen an der Flamme eines Teclubrenners. Gezeigt ist die Absorption pro Probendurchgang (■) sowie die aus der tomographischen Rekonstruktion resultierenden Absorption (◆) (links). Ein Vergleich der rekonstruierten Absorption mit den Ergebnissen der orts aufgelösten LIF ist in der rechten Grafik gegeben.

den (vgl. Kap. 3.1.5). Abbildung 5.7 zeigt die räumliche Verteilung des OH-Radikals für verschiedene radiale Schnitte in der Teclubrenner-Flamme. Dabei zeigt sich sehr deutlich die inhomogene Verteilung des OH-Radikals, das sich hauptsächlich in einem schmalen Randbereich der Flamme bildet.

Die für die Tomographie benötigten Absorptionsmessungen werden an insgesamt drei verschiedenen Rotationslinien ($S_{21}(5)(0-0)$, $S_{21}(7)(0-0)$ und $S_{21}(10)(0-0)$) in jeweils 0.5 mm Schritten durchgeführt. Die hieraus bestimmte Absorption pro Probendurchgang, die für diese Berechnungen nicht auf den effektiven Absorptionsweg normiert wird, ist für die $S_{21}(10)$ Linie in Abb. 5.8 links gezeigt. Bereits durch eine zentrische Messung im Mittelpunkt der Flamme wird eine Absorption von 0.01379 gemessen, die hauptsächlich aus den hohen OH-Konzentrationen in den Randzonen der Flamme resultiert. Anhand der Auftragung ist ersichtlich, dass ausgehend vom Flammenzentrum eine zunehmende Absorption beobachtet wird, die bei einer radialen Position von 6.5 mm maximal wird und dann im weiteren Randbereich steil abfällt.

Mit diesen Absorptionswerten wird eine tomographische Rekonstruktion nach der eben beschriebenen Methode durchgeführt, deren Resultate ebenfalls in Abb. 5.8 links gezeigt sind. Dabei wird deutlich, dass sich die Absorption im Zentrum der Flamme durch diese Methode vollständig eliminieren lässt. Vom Zentrum der Flamme bis zu einem radialen Abstand von ca. 4 mm resultiert keine bzw. nur eine sehr geringe Absorption. Ausgehend von 4 mm erfolgt dann ein steiler Anstieg der Absorption bis zum Erreichen eines maximalen Wertes bei ca. 6.5 mm. Im weiteren Verlauf fällt die Absorption schließlich wieder steil ab.

Das Ergebnis dieser Rekonstruktion lässt sich nun wiederum mit den orts aufgelösten Bildern der Fluoreszenz vergleichen. In Abb. 5.8 rechts sind hierzu die Ergebnisse der orts aufgelösten LIF den Daten der tomographisch rekonstruierten Absorption gegenüber-

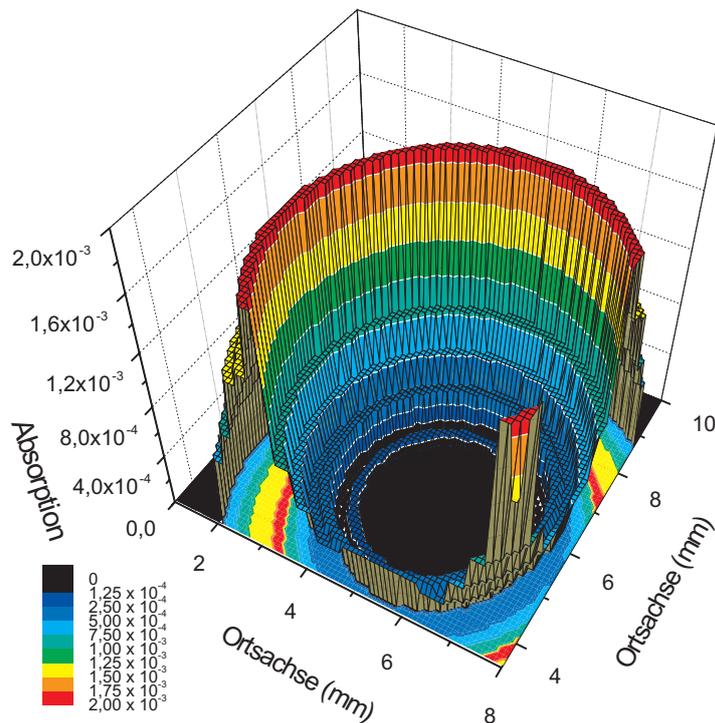


Abb. 5.9: Rekonstruktion der räumlichen Verteilung des OH-Radikals für eine Messhöhe für die zentrosymmetrische Teclubrenner-Flamme. Die Verteilung wurde aus CRDS-Messungen mittels des Verfahrens des *Onion-Peeling* tomographisch rekonstruiert.

gestellt. Die Fluoreszenzintensitäten basieren auf einem horizontalen Profil eines zweidimensionalen LIF-Bildes, das bei zentrischer Position der Flamme aufgenommen wird (vgl. in Abb. 5.7 Position c). Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den LIF- und den rekonstruierten CRDS-Daten bezüglich der Verteilung des OH-Radikals. Aufgrund der Zentrosymmetrie lässt sich aus diesen Messungen die räumliche Verteilung des OH-Radikals für eine gegebene Messhöhe rekonstruieren, wie es in Abb. 5.9 gezeigt ist.

Die hier präsentierten Messungen demonstrieren, dass die CRDS in Kombinationen mit tomographischen Methoden auch sehr gut für die Untersuchung von inhomogenen Objekten geeignet ist, wie der Vergleich mit LIF-Messungen bestätigt. Dieses Verfahren ist damit insbesondere für Moleküle interessant, die nur eine geringe Fluoreszenzaktivität aufweisen und deren räumliche Verteilung sich entsprechend mit LIF nicht bestimmen lässt.

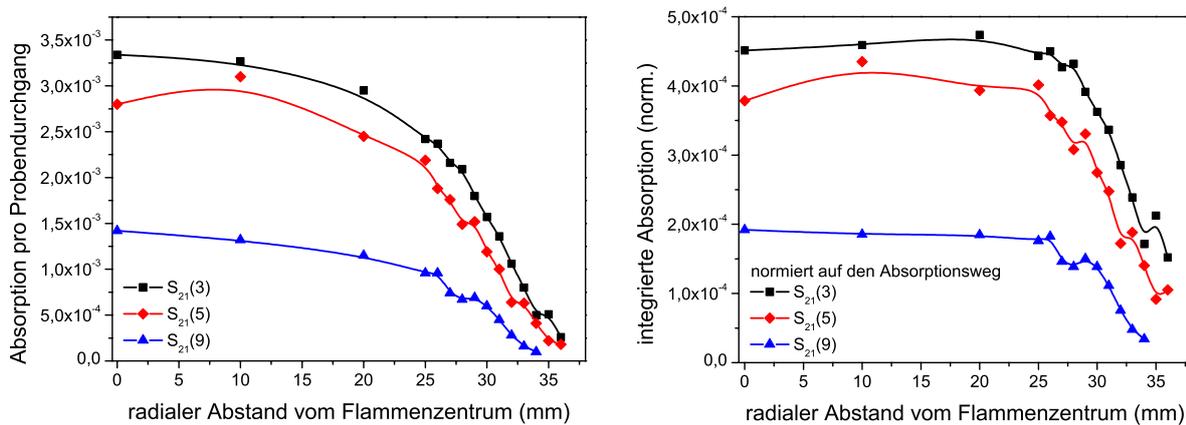


Abb. 5.10: Links: Absorption pro einfachem Probendurchtritt in Abhängigkeit vom radialen Abstand; Rechts: Absorption normiert auf den radialen Absorptionsweg (Daten für die Propenflamme der Stöchiometrie $\Phi = 1.8$).

5.3.3 Rekonstruktion einer McKenna-Flamme

Nachdem die tomographische Rekonstruktion erfolgreich an einem Teclubrenner als Testobjekt demonstriert werden konnte, soll nun eine Propenflamme unter Niederdruckbedingungen untersucht werden, die auch in den folgenden Kapiteln im Fokus der Experimente steht. Der für diesen Zweck eigens konstruierte Niederdruckbrenner verfügt über eine entsprechende Einrichtung zur horizontalen Verschiebung⁷ (vgl. Kap. 3.2.2). Die vorgemischten, laminaren Propenflammen weisen generell ein deutlich homogeneres Flammenprofil auf. Allerdings können auch bei diesem Brennertyp vor allem unter brennstoffreichen Bedingungen vorzugsweise in den Randbereichen der Flamme inhomogene Zonen auftreten, in die Abgas eingewirbelt werden kann, so dass dort ein verändertes Brennstoff/Oxidator-Verhältnis vorliegt.

Um diesen Effekt näher quantifizieren zu können, werden an einer brennstoffreichen Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme tomographische Untersuchungen durchgeführt (vgl. Tab. 5.1 für die Flammenbedingungen). In Abb. 5.10 rechts sind die experimentell gemessenen Absorptionen bei einer Position von 1.5 mm über der Brenneroberfläche in Abhängigkeit des radialen Abstandes vom Brennermittelpunkt für verschiedene Resonanzen der S_{21} -Bande gezeigt. Diese Werte sind auf den effektiven Absorptionsweg normiert, der bei einem kreisförmigen Flammenprofil über den radialen Abstand berechnet werden kann. Dabei zeigt sich eine nahezu konstante Absorption bis zu einem radialen Abstand von 25 mm. Diese erste Abschätzung deutet darauf hin, dass diese Flamme über einen weiten Bereich sehr homogen ist. In der linken Abb. 5.10 ist die nicht normierte Absorption dargestellt, die schon bei geringen radialen Abständen aufgrund des kürzeren

⁷Neben den tomographischen Untersuchungen ist diese Verschiebeeinheit auch sehr praktisch, wenn festgestellt werden soll, ob sich während der Messung stabile Spezies im Außenraum anreichern.

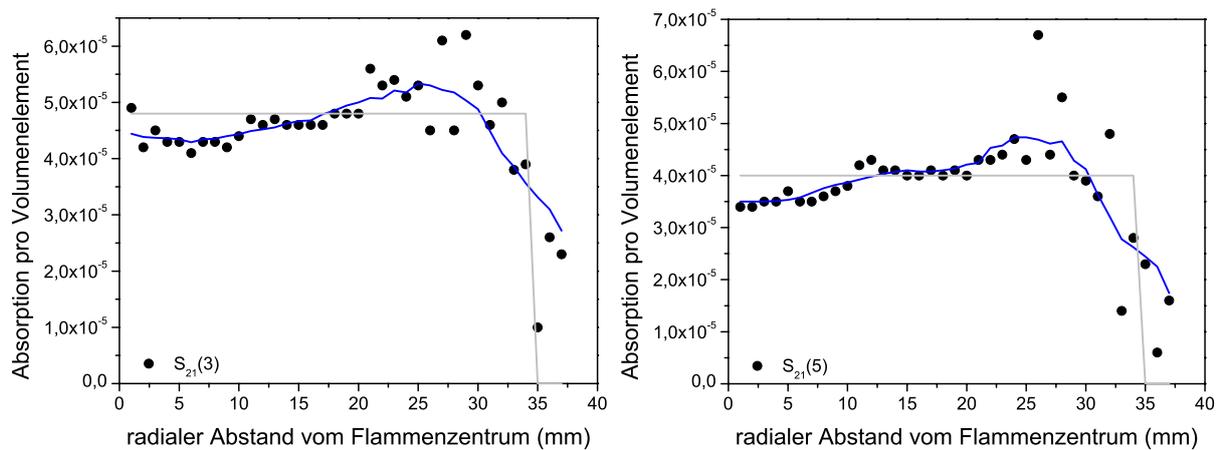


Abb. 5.11: Ergebnisse der tomographischen Rekonstruktion; gezeigt ist die resultierende Absorption pro Volumenelement in Abhängigkeit von dem radialen Abstand (in der Propenflamme der Stöchiometrie $\Phi = 1.8$). Links: Ergebnisse für die $S_{21}(3)$ -Resonanz; rechts: Ergebnisse für die $S_{21}(5)$ -Resonanz.

Absorptionsweges abnimmt. Diese Absorption pro Probendurchgang dient auch hier als Eingabeparameter für die tomographische Rekonstruktion.

Die Ergebnisse dieser tomographischen Rekonstruktion sind in Abb. 5.11 für zwei verschiedene Absorptionslinien gezeigt – die $S_{21}(3)$ und $S_{21}(5)$ -Resonanz. Beide Graphen geben den gleichen Trend wieder und zeigen eine relativ homogene Verteilung im Flammenzentrum. Ausgehend von dem Zentrum der Flamme ist bis zu einem radialen Abstand von ≈ 25 mm ein leichter Anstieg in der Absorption zu beobachten, an den sich eine steile Abnahme der Absorption zu der Randzone der Flamme anschließt. Dieser Anstieg lässt auf eine geringfügige Nachverbrennung in den Randzonen oder eine leichte Krümmung der Niederdruckflamme schließen. Insgesamt bestätigen diese Messungen aber weitestgehend ein "rechteckförmiges Profil" (*Top hat*), das in Abb. 5.11 eingezeichnet ist. Die nur geringfügigen Abweichungen mitteln sich sehr gut heraus und bestätigen dementsprechend einen Absorptionsweg von 68 mm, der dem Durchmesser der Brennermatrix entspricht und bei den folgenden Untersuchungen der Propenflamme angenommen wird.

5.4 Temperaturmessungen

Für die quantitative Untersuchung von Verbrennungsprozessen ist die orts aufgelöste Bestimmung der Temperatur, d.h. so genannter Temperaturprofile, in individuellen Flammen unerlässlich. Laserspektroskopische Verfahren als berührungslose Messmethoden zur Temperaturbestimmung haben sich hierzu gegenüber invasiven Methoden, z.B. mit Thermoelementen, etabliert, da sie das Strömungsfeld und damit die Verbrennungsprozesse nicht beeinflussen. Eine Methode der spektroskopischen Temperaturbestimmung



ist die Zwei-Linien Thermometrie, bei der sich aus den Intensitätsverhältnissen zweier oder mehrerer Linien unterschiedlicher Rotationsquantenzahl eines Moleküls eine Temperatur bestimmen lässt [122] (vgl. Kap. 3.4.3 und Kap. 4.6.1). Voraussetzung für dieses Verfahren ist ein temperatursensitives Molekül, das über einen weiten Bereich in der Flamme und dem Abgas auftritt, wie z.B. das OH- oder das NO-Radikal.

Die Temperaturprofile werden dabei in mehrfacher Hinsicht benötigt: Zum einen wird diese Information benötigt, um die relative Besetzung des Grundzustandes der Laseranregung, die temperaturabhängig ist, zu ermitteln, da schließlich nur der Bruchteil der Moleküle angeregt werden kann, der sich in diesem Zustand befindet. Zum anderen geht die Temperatur nach dem idealen Gasgesetz bei der Umrechnung von absoluten Teilchendichten in Molenbrüche ein, die für einen Vergleich mit Simulationsrechnungen herangezogen werden.

Die Standardtechnik zur Temperaturbestimmung in Verbrennungssystemen ist die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) am OH-Radikal [16, 17]. Da die OH-Konzentration gegenüber brennstoffarmen (mageren) und stöchiometrischen Flammen allerdings in brennstoffreichen oder rußenden Flammen deutlich geringer ist, lieferten OH-LIF-Messungen in der Vergangenheit nur eine schwache Signalintensität und damit auch ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis, wodurch letztlich die Genauigkeit dieser Messungen beeinträchtigt werden kann. Aus diesem Grunde bleiben die OH-LIF-Messungen daher nur auf Flammentemperaturen oberhalb von 1600 K beschränkt [140, 155]. Für eine vollständige Bestimmung des Temperaturprofils wurden daher in der Vergangenheit in brennstoffreichen Propenflammen Dotierungsverfahren herangezogen und die Flammentemperatur mittels LIF am NO-Radikal bestimmt. In Abhängigkeit von der Flammensituation wurde dabei ein vergleichsweise hoher NO-Anteil zwischen 0.2 Vol.% und 1 Vol.% zum Kaltgasfluss dotiert, um aufgrund von Verdünnungs- und Abbauprozessen auch noch im Abgas eine ausreichende Signalintensität zu gewährleisten. Mit diesem Verfahren konnte der Messbereich auf Temperaturen zwischen 300 bis 3000 K deutlich erweitert werden. Allerdings greift das dotierte NO unmittelbar in die Flammenchemie ein, wie der reduzierte Anteil des NO-Radikals im Abgas zeigt, wobei ein Einfluss auf die Flammentemperatur im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden konnte [140, 155].

Durch den Einsatz der Cavity Ring-down Spektroskopie kann auf eine Dotierung der Flamme zur Temperaturbestimmung weitestgehend verzichtet werden. Die höhere Sensitivität der CRDS ermöglicht, das OH-Radikal auch in diesen Flammen für eine Temperaturmessung zu nutzen. Bereits in Kap. 4.6.1 konnte durch Experimente an einer Referenzflamme gezeigt werden, dass sich hierfür aufgrund ihrer Absorptionsstärke sowie der spektralen Isolation die S_{21} -Linien im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band im Bereich von 302 bis 306 nm sehr gut eignen. Für die Temperaturbestimmung können dabei Rotationslinien in einem großen Bereich von Quantenzahlen mit $J'' = 2 - 13$ gewählt werden. Die $S_{21}(13)$ stellt in diesem Band die obere Grenze dar. Die $S_{21}(15)$ und $S_{21}(16)$ -Linien liegen spektral sehr dicht beieinander und überlagern sich bereits. Auch die $S_{21}(14)$ fällt sehr nah mit der $S_{21}(17)$ zusammen und wird von einem weiteren Übergang – der $P_1(12)$



(3-2) Resonanz – in direkter spektraler Nachbarschaft beeinträchtigt.

Abbildung 5.12 zeigt das mit CRDS gemessene Temperaturprofil für die Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme zusammen mit dem durch NO-LIF bestimmten Temperaturverlauf. Beginnend von der Brenneroberfläche ist ein starker Temperaturanstieg bis zu einer maximalen Flammentemperatur von 2194 K bei einer Höhe von ≈ 5 mm über der Brennermatrix zu beobachten, die im Abgas über einen weiten Bereich konstant bleibt. Ein Vergleich dieser CRDS-Temperaturmessungen mit den NO-LIF-Messungen in Abb. 5.12 zeigt eine exzellente Übereinstimmung. Lediglich im Abgas deuten die CRDS-Messungen auf eine geringfügig höhere Temperatur hin.

Auch für die Propen ($\Phi=2.3$)-Flamme zeigt sich eine gute Übereinstimmung. So wird in einer Höhe von 5 mm mit OH-CRDS eine Flammentemperatur von 2211 K ermittelt, die sehr gut mit den NO-LIF Messungen von 2170 K im Einklang steht. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die CRDS hervorragend als komplementäre Methode zur berührungslosen Temperaturbestimmung in Flammen eignet.

Die experimentell bestimmten maximalen Temperaturen lassen sich in einem weiteren Vergleich mit theoretischen Werten für die adiabatische Flammentemperatur gegenüberstellen. Hierunter versteht man den Grenzfall, bei dem die vollständige, bei der chemischen Reaktion freigewordene Energie zum Aufheizen des Systems verwendet wird und Wärmeverluste an die Umgebung vernachlässigbar sind [144]. Die mit dem CHEMKIN-Paket [137] berechneten adiabatischen Flammentemperaturen sind in Abb. 5.13 in Abhängigkeit von der Stöchiometrie dargestellt. Vergleicht man diese Werte mit den experimentell bestimmten Temperaturen, so zeigt sich für die Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme eine Abweichung von ≈ 400 K, die hauptsächlich auf einen effizienten Wärmerücktransport zur Brenneroberfläche zurückzuführen ist.

Temperaturprofile von weiteren Propenflammen mit anderen Stöchiometrien, die ebenfalls auf NO-LIF Messungen basieren [140], sind in Abb. 5.14 gezeigt und dienen als Grundlage für die weitere Auswertung. Bei diesen Messungen zeigte sich, dass mit zunehmender Stöchiometrie das Temperaturmaximum aufgrund der abnehmenden Flammengeschwindigkeit bei größeren Abständen von der Brenneroberfläche erreicht wird. Die Unterschiede zwischen experimenteller und adiabatischer Flammentemperatur werden mit zunehmender Stöchiometrie geringer, was auf einen effektiveren Wärmerücktransport zur Brenneroberfläche bei den mageren Flammen schließen lässt. Die realen Flammentemperaturen sind daher trotz einer höheren adiabatischen Temperatur für die mageren Flammen etwas niedriger.

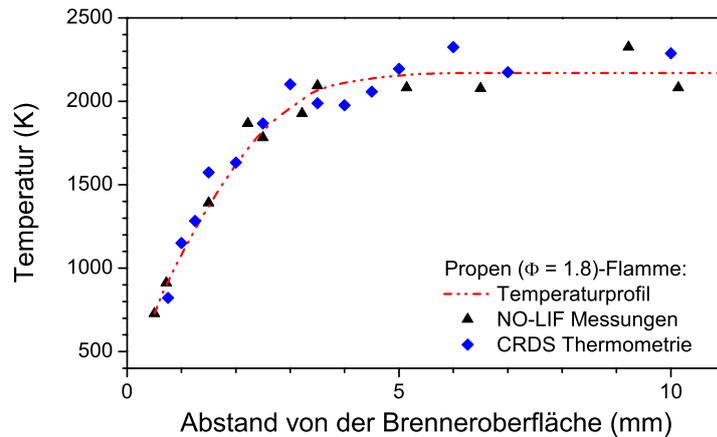


Abb. 5.12: Vergleich zweier optischer Methoden zur Bestimmung des Temperaturprofils am Beispiel der Propen ($\Phi=1.8$)-Flamme. Es zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung zwischen NO-LIF und OH-CRDS.

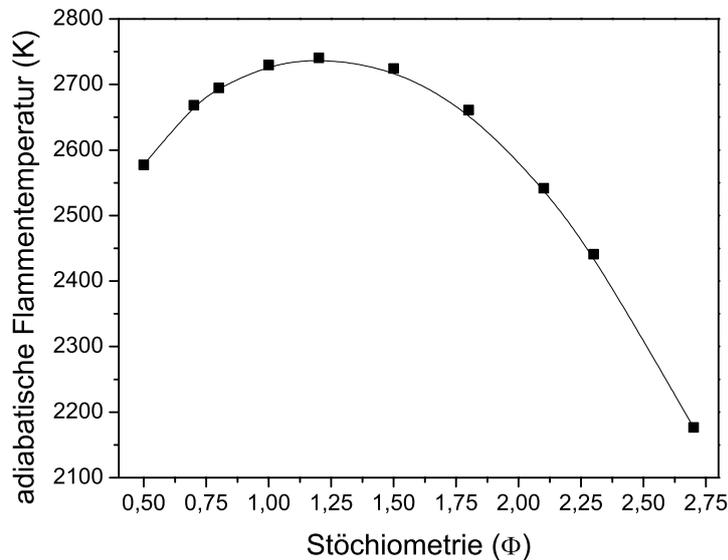


Abb. 5.13: Maximale Flammentemperatur für den adiabatischen Grenzfall berechnet mit dem CHEMKIN-Programm für verschiedene Propen-Flammen.

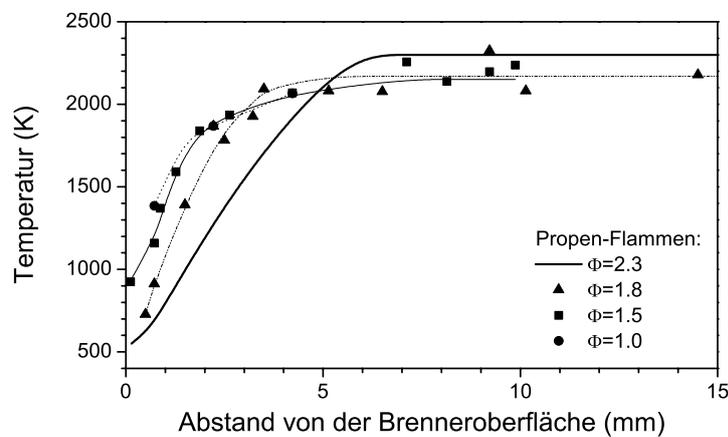


Abb. 5.14: Temperaturprofile verschiedener Propen-Flammen ($\Phi=1.0 - 2.3$); aus [140].

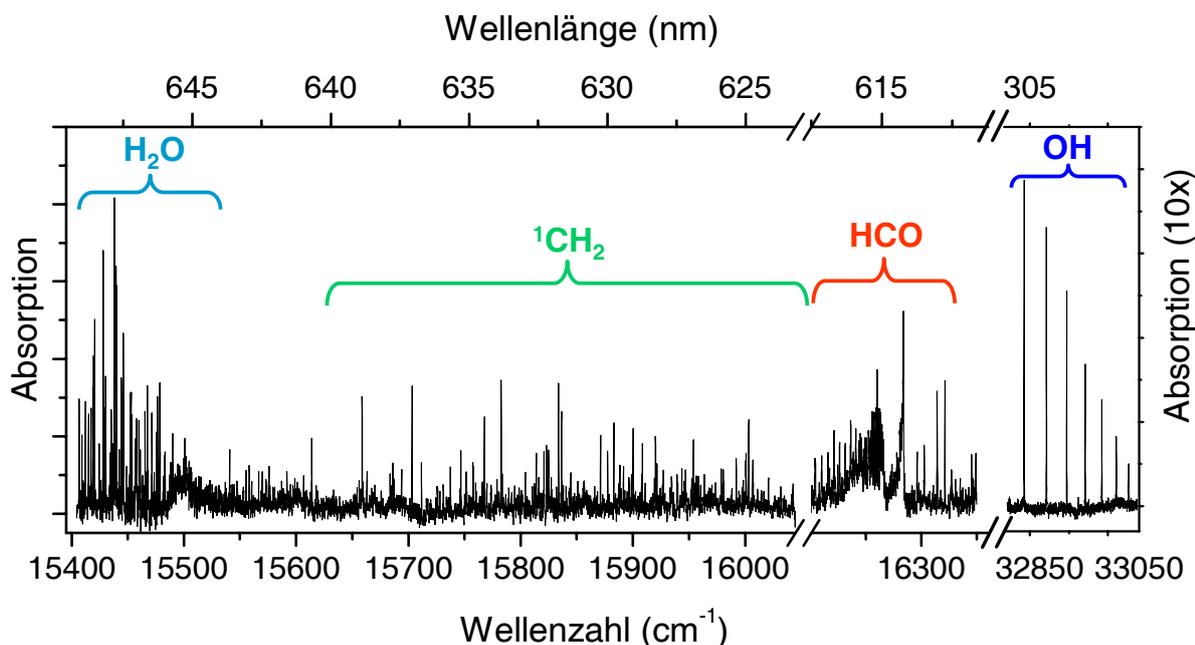


Abb. 5.15: Absorptionsspektrum einer Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme aufgenommen in einem Abstand von 1.5 mm über der Brenneroberfläche (bei den in dieser Arbeit untersuchten Wellenlängenbereichen). Die Absorptionslinien lassen sich den reaktiven Intermediaten OH, HCO, $^1\text{CH}_2$ sowie dem Verbrennungsprodukt H_2O zuordnen.

5.5 Qualitativer und quantitativer Nachweis verschiedener Spezies

5.5.1 Übersichtsspektrum im VIS/UV Spektralbereich

Einen ersten Überblick der Absorptionsstrukturen in einer Propenflamme gibt das Absorptionsspektrum in Abb. 5.15. Im UV-Bereich bei 33000 cm^{-1} finden sich die – bereits für die Temperaturbestimmung genutzten – Absorptionslinien des OH-Radikals aus dem $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Übergang.

Im sichtbaren Spektralbereich zwischen $15400 - 16350\text{ cm}^{-1}$ absorbieren gleich mehrere wichtige reaktive Intermediate. Anhand der Absorptionsübergänge lassen sich drei verschiedene Spezies identifizieren: Im Bereich von $16200 - 16300\text{ cm}^{-1}$ finden sich Resonanzen des Formylradikals (HCO) aus dem $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ -Übergang, die anhand der signifikanten Struktur der Q- und R-Bande samt dem Bandenkopf leicht zuzuordnen sind (vgl. Abb. 5.20). Das Methylenradikal ($^1\text{CH}_2$) weist Absorptionslinien im Bereich $15600 - 16100\text{ cm}^{-1}$ auf, die aus verschiedenen Schwingungsbanden im $\tilde{b}^1B_1 \leftarrow \tilde{a}^1A_1$ -Übergang resultieren. Weiterhin zeigte sich bei den Untersuchungen im Bereich von $15400 - 15500\text{ cm}^{-1}$ eine Reihe intensiver Absorptionslinien. Die genaue Analyse sowie Spektrensimulationen ergeben, dass es sich bei diesen Übergängen eindeutig um verschiedene Oberschwingungen des H_2O -Moleküls handelt (vgl. Kap. 5.5.5).

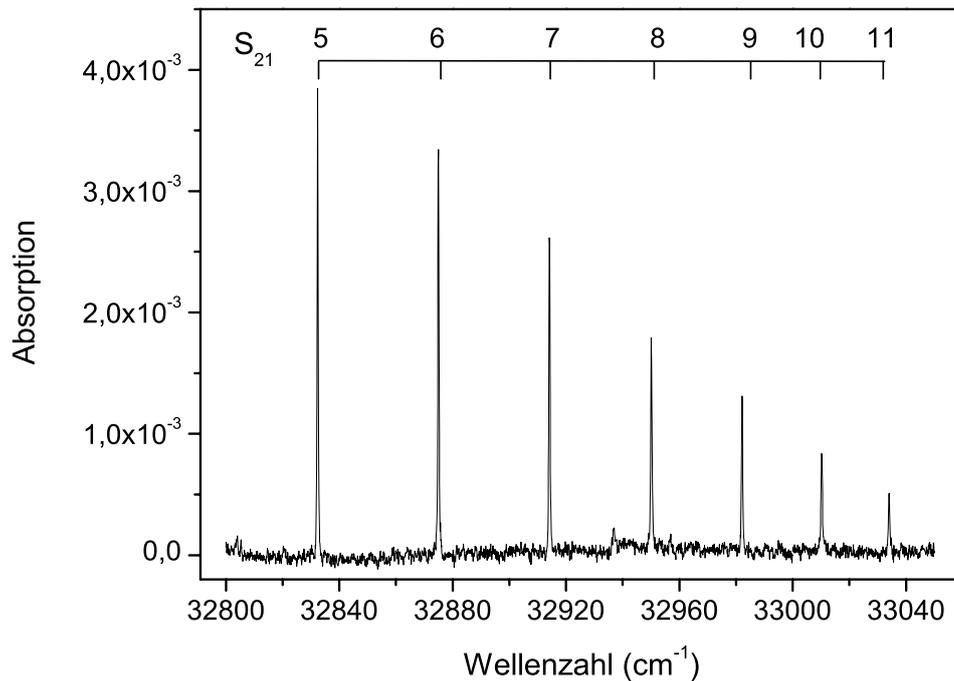


Abb. 5.16: Absorptionsspektrum des OH-Radikals mit einzelnen Rotationslinien der S_{21} -Übergänge in der $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Bande.

Beginnend mit dem OH-Radikal werden im Folgenden die spektroskopischen Grundlagen und Besonderheiten der beobachteten Übergänge sowie der qualitative und quantitative Nachweis dieser einzelnen Spezies detailliert vorgestellt.

5.5.2 OH-Radikal

Bedeutung des OH-Radikals

Das ubiquitäre Hydroxylradikal entsteht nicht nur bei der Wasserstoff/Sauerstoff-Verbrennung, sondern auch in der Kohlenwasserstoffverbrennung als wichtiges Intermediat. In der Wasserstoffverbrennung ist das OH-Radikal an allen Prozessen (Radikalproduktion, Kettenverzweigung und Rekombination) beteiligt, während ihm in der Kohlenwasserstoffverbrennung vor allem in Prozessen der Wasserstoffabstraktion eine wichtige Rolle zukommt (vgl. Abb. 5.2). Aufgrund der hohen Fluoreszenzaktivität und seiner teilweise hohen Konzentration in einigen Flammen wird es auch zur Visualisierung von Reaktionszonen oder Wirbeln in turbulenten Flammen herangezogen. Darüber hinaus sind Messungen am OH-Radikal eine gängige Methode zur Bestimmung der Flammentemperatur (vgl. Kap. 4.6.1 und Kap. 5.4). Gegenüber brennstoffarmen (mageren) und stöchiometrischen Flammen ist die OH-Konzentration allerdings in brennstoffreichen oder rußenden Flammen deutlich geringer.

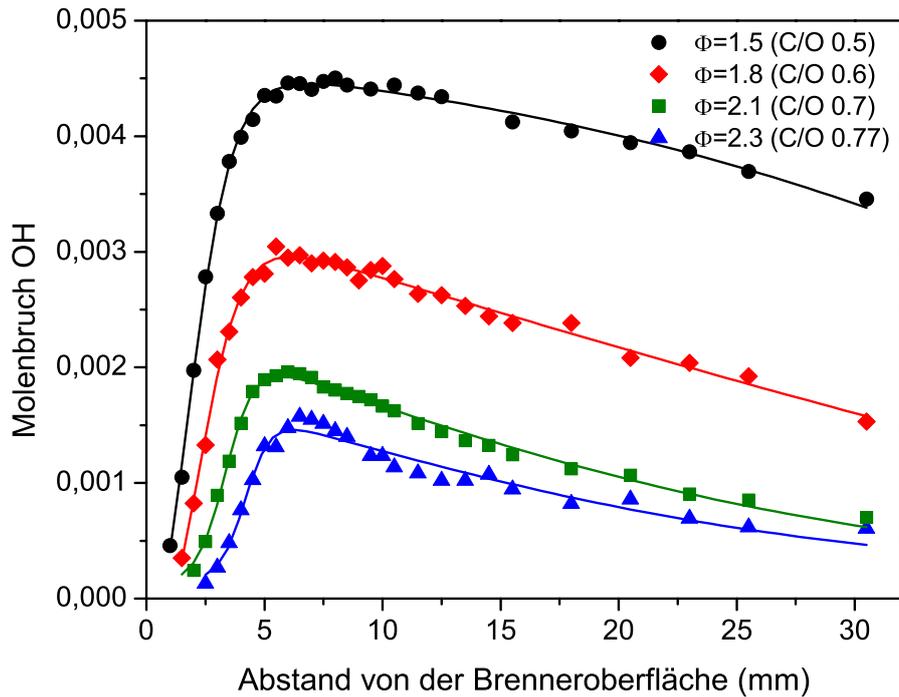


Abb. 5.17: Konzentrationsprofile des OH-Radikals in verschiedenen laminaren, brennstoffreichen Propenflammen unterschiedlicher Stöchiometrie.

Spektroskopischer Nachweis und Konzentrationsprofile

Abbildung 5.16 zeigt das in einer Propenflamme aufgenommene Absorptionsspektrum der S_{21} -Linien verschiedener Rotationsquantenzahlen in der $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Bande. Für die Konzentrationsbestimmung des OH-Radikals werden dabei zwei Resonanzen gewählt – die $S_{21}(7)$ sowie die $S_{21}(5)$ -Linie bei 32838.43 cm^{-1} bzw. 32920.54 cm^{-1} . Untersuchungen an einer Referenzflamme, die bereits in Kap. 4.6.1 vorgestellt wurden, zeigten, dass sich die schwächeren S_{21} -Resonanzen hervorragend für eine präzise Konzentrationsbestimmung mit der CRDS eignen. Mit $J'' = 5$ und $J'' = 7$ werden zwei Rotationsniveaus gewählt, die im Bereich der Flammentemperaturen als temperaturinsensitiv gelten, d.h. deren relative Besetzungsdichte nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird.

Die experimentell bestimmten OH-Konzentrationsprofile sind für verschiedene Stöchiometrien der Propenflamme zwischen $\Phi=1.5 - 2.3$ in Abb. 5.17 gezeigt. Alle Konzentrationsverläufe zeigen dabei einen steilen Anstieg der OH-Konzentration auf einen Maximalwert, an den sich ein flach abfallender Konzentrationsverlauf anschließt, d.h. auch im Abgas der Flamme werden noch relativ hohe OH-Konzentrationen beobachtet. Die maximalen OH-Molenbrüche variieren in Abhängigkeit von der Flammzusammensetzung zwischen 0.004 und 0.0015. Der steile Anstieg der Konzentration resultiert vor allem aus der umfassenden Beteiligung des OH-Radikals an den Prozessen in der Reaktionszone und der dort stattfindenden Energiefreisetzung, die mit einer zunehmenden Temperatur einhergeht. Hingegen sind die relativ hohen OH-Konzentration im Abgas hauptsächlich

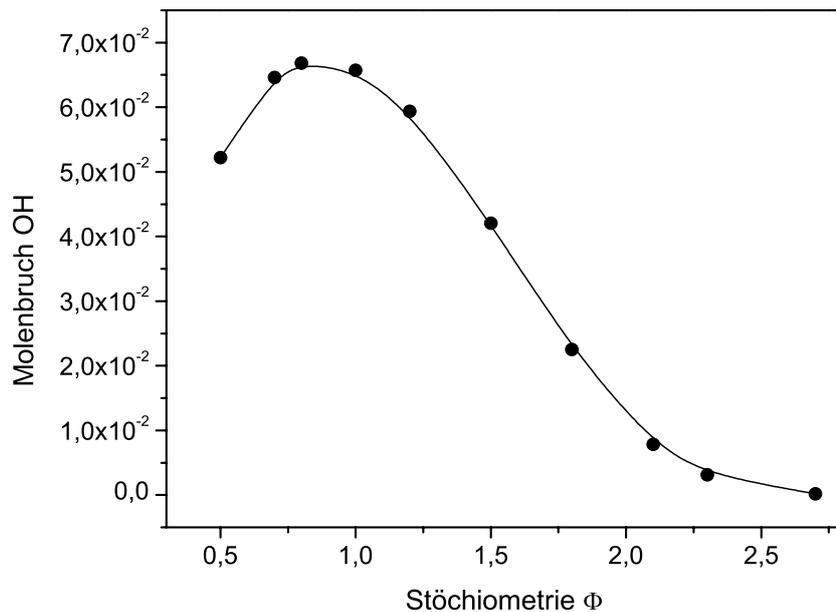


Abb. 5.18: Konzentrationen des OH-Radikals für den adiabatischen Grenzfall berechnet mit dem CHEMKIN-Programm für verschiedene Stöchiometrien einer Propen-Flamme.

auf das adiabatische Gleichgewicht bei diesen hohen Temperaturen zurückzuführen. Aus diesen Daten lassen sich zwei Trends ableiten: Zum einen verringert sich mit zunehmender Stöchiometrie die OH-Konzentration sehr deutlich und zum anderen wird die maximale Konzentration erst bei größeren Abständen von der Brenneroberfläche beobachtet. Die abnehmende OH-Konzentration unter brennstoffreichen Bedingungen ist partiell auf eine unterschiedliche Flammentemperatur zurückzuführen. Dominierender ist vermutlich aber ein abweichender Reaktionsablauf bei höheren Stöchiometrien. Simulationsrechnungen für den adiabatischen Grenzfall, die für verschiedene Stöchiometrien der Propenflamme durchgeführt werden, sind in Abb. 5.18 gezeigt. Dabei ist ausgehend von der maximalen OH-Konzentration nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung mit zunehmendem Brennstoffüberschuss ein starker Abfall der OH-Konzentrationen zu erkennen. Demnach bestätigen diese für den idealisierten Fall berechneten Konzentrationen den experimentellen Trend sehr gut. Ein Vergleich der absoluten Konzentrationen mit diesen adiabatischen Simulationen ist allerdings nicht ratsam, da wichtige Parameter wie der Wärmerücktransport zur Brenneroberfläche bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt werden. Für einen quantitativen Vergleich mit einem an aktuelle Erkenntnisse angepassten Reaktionsmechanismus, der eine sehr gute Übereinstimmung zeigt, sei auf das Kap. 5.6 verwiesen.

Die Verschiebung der Konzentrationsmaxima der einzelnen Profile ist mit den unterschiedlichen Flammengeschwindigkeiten (bei konstanter Kaltgasgeschwindigkeit) zu begründen, durch die ein Abheben der Flammenfront von der Brenneroberfläche resultiert, das auch schon bei den Chemilumineszenz- und Temperaturmessungen beobachtet wurde. Anhand der in Kap. 5.2.3 vorgestellten Chemilumineszenz-Messungen kann das

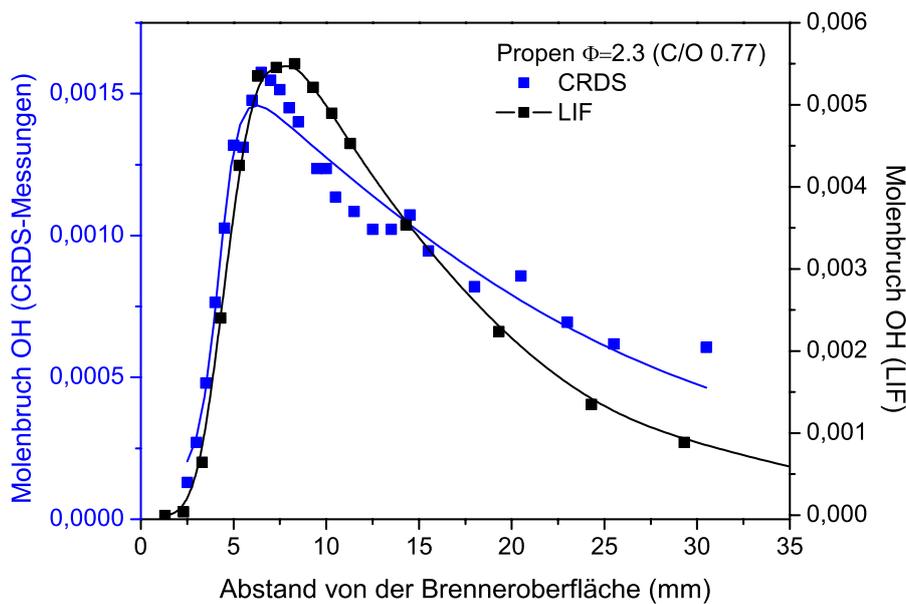


Abb. 5.19: Vergleich der mit LIF und CRDS gemessenen Konzentrationsprofile des OH-Radikal am Beispiel der Propen ($\Phi = 2.3$)-Flamme.

Abheben der Flammenfront quantifiziert werden. Ein Vergleich mit diesen Daten zeigt, dass die maximale OH-Konzentration immer erst bei leicht größeren Abständen hinter der Flammenfront beobachtet wird.

Vergleich CRDS - LIF Messungen

Die Ergebnisse der CRDS-Messungen lassen sich mit den OH-Konzentrationsprofilen aus LIF-Messungen vergleichen, die unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden [140]. In Abb. 5.19 sind beispielhaft die Konzentrationsprofile für die Propen ($\Phi=2.3$)-Flamme gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass beide spektroskopische Methoden den Konzentrationsverlauf nahezu identisch wiedergeben, sich aber in den absoluten Konzentrationen Abweichungen ergeben. Mit einem Molenbruch von 0.0016 gegen über 0.0055 ergeben die CRDS-Messungen eine dreifach geringere OH-Konzentration als die vergleichbaren LIF-Messungen. Dabei ist zu beachten, dass für diese LIF-Messungen eine relative Genauigkeit von 5% und ein Fehler in den absoluten Werten von 50% angegeben wurde, der sich aus den angenommenen Fehlern der Quantenausbeute, Detektion, Laserbandbreite, etc. zusammensetzt [140]. Im Rahmen dieser Fehlergrenzen ist dementsprechend eine zufriedenstellende Übereinstimmung zu verzeichnen. Der absolute Fehler der CRDS-Messungen lässt sich mit kleiner als 5% abschätzen und setzt sich hauptsächlich aus der Genauigkeit bei der Bestimmung von Absorption, Flammentemperatur sowie effektivem Absorptionsweg zusammen.

Detaillierte Simulationsrechnungen mit einem für Propen optimierten Reaktionsmodell, das in Kap. 5.6 vorgestellt wird, bestätigen zudem die Tendenz der niedrigeren Konzentrationen.

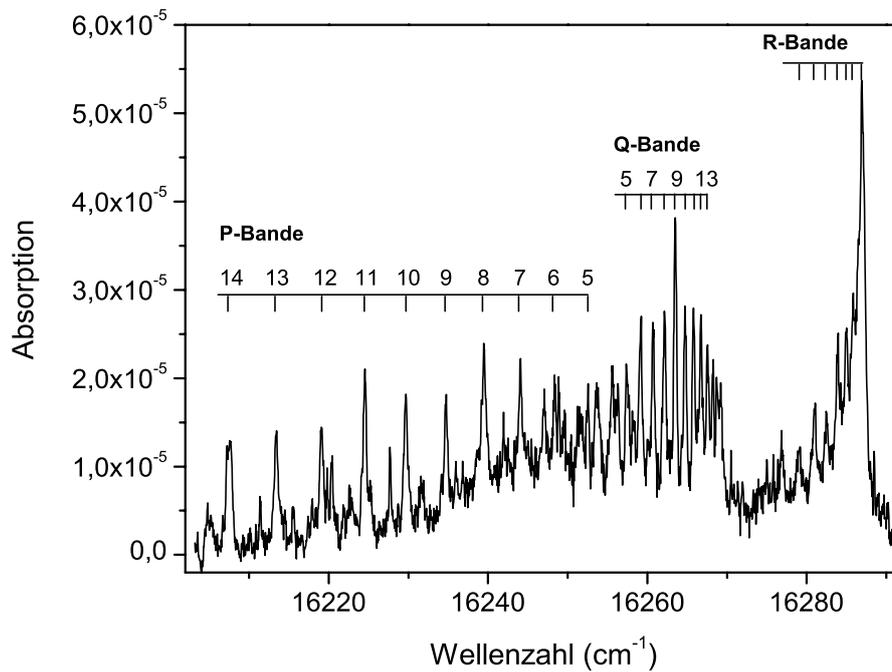
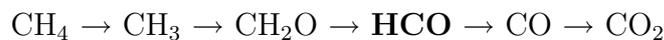


Abb. 5.20: Absorptionsspektrum des HCO-Radikals, das in einer Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme in einer Höhe von 1.5 mm über der Brenneroberfläche aufgenommen wurde.

5.5.3 HCO-Radikal

Bedeutung des HCO-Radikals

Das Formylradikal (HCO) ist als wichtiges Intermediat sowohl in der Oxidation von Kohlenwasserstoffen als auch in der Verbrennungschemie bekannt. In der Methanverbrennung liegt es beispielsweise auf dem primären Oxidationspfad und wird hauptsächlich durch die Zersetzungs- und Abstraktionsreaktionen von Formaldehyd (CH_2O) gebildet:



Die Reaktionen von HCO-Radikalen werden dabei maßgeblich durch die Konzentration von Wasserstoffatomen beeinflusst. Einerseits können sich HCO-Radikale aufgrund der niedrigen Bindungsenergie von C–H sehr schnell zersetzen und damit H-Atome produzieren, andererseits sind auch Rekombinationsreaktionen von H und HCO zu CH_2O möglich, die entsprechend H-Atome konsumieren. Die Konkurrenz zwischen diesen Reaktionen zusammen mit weiteren Radikalen wie O, OH sowie O_2 deuten auf eine wichtige Rolle des HCO-Radikals in dem chemischen Reaktionsablauf bei der Verbrennung hin. Die Reaktionen mit dem HCO-Radikal sind außerdem wichtig für die Bestimmung der Flammgeschwindigkeiten. Darüber hinaus wird das Formylradikal in der Literatur als ein guter Indikator zur Lokalisierung des Ortes der größten Wärmefreisetzung "heat release" in der Flamme diskutiert [148, 156]. Diese Zone entspricht der Flammenfront und

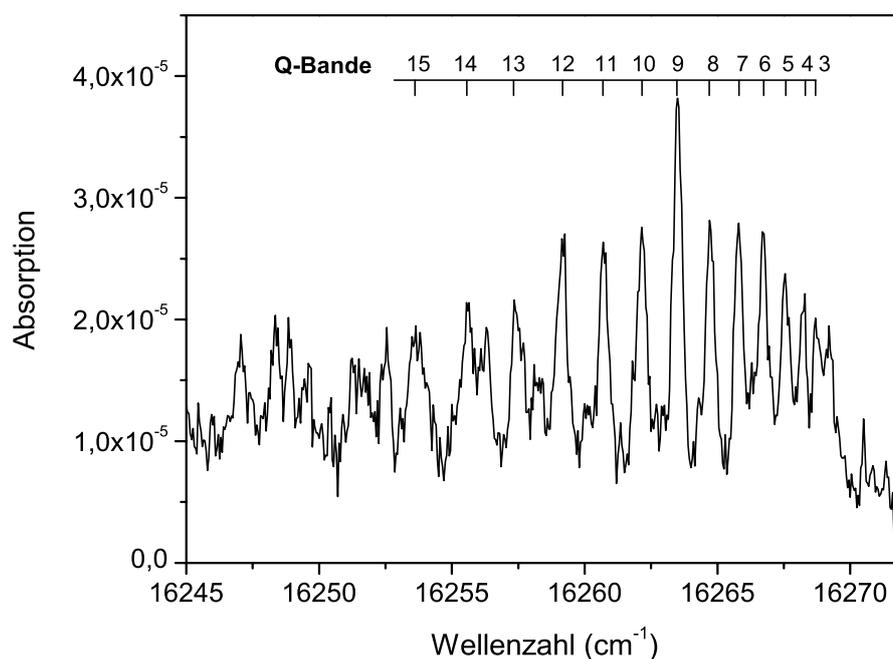


Abb. 5.21: Absorptionsspektrum der Q-Bande des HCO-Radikals in der $(0,9^0,0) - (0,0^1,0)$ Vibrationsbande des $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ Übergangs. Die von der Rotationsquantenzahl abhängige Linienverbreiterung resultiert aus der Prädissoziation des angeregten \tilde{A} -Zustandes.

ist als charakteristische Größe für die Beschreibung einer Flamme sehr wichtig, allerdings nicht durch direkte Messungen, sondern nur mit Hilfe von Indikatormolekülen zu ermitteln.

Spektroskopie des HCO-Radikals

Für das HCO-Radikal sind zwei elektronische Übergänge bekannt – die *hydrocarbon flame* (oder auch *ethylen flame*) Banden im nahen UV ($B^2A'' \leftarrow X^2A'$) sowie die *roten* Banden ($\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$). Die *hydrocarbon flame* Banden, die 1934 von Vaidya entdeckt wurden, sind allerdings noch nicht im Detail analysiert [157, 158]. Die roten Absorptionsbanden des HCO-Radikals wurden erstmalig 1953 von Ramsay [159] in Absorptionsexperimenten durch Blitzlichtphotolyse von Glyoxal, Acet- und Formaldehyd entdeckt. Durch weitere Untersuchungen von Herzberg und Ramsay [160], Johns *et al.* [161] und Brown *et al.* [162] sind diese Übergänge mittlerweile vollständig analysiert.

Die Energiedifferenz für den Übergang aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand $\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A'$ beträgt ungefähr 16000 cm^{-1} und liegt damit im roten Wellenlängenbereich.

In der Verbrennungsdiagnostik sind bisher nur wenige Studien über das Formylradikal bekannt. Der erste Nachweis von HCO mittels laserinduzierter Fluoreszenz erfolgte 1990 von Jeffries *et al.* [163] durch Anregung in den $\tilde{B}(0,0,2) - \tilde{X}(0,0,0)$ -Zustand bei 244 nm. Allerdings konnten durch diese Messungen nur relative Konzentrationsprofile erhalten



| λ (nm) | spektrale | | Methode | Absorptionsquerschnitt | | Referenz |
|----------------|----------------|-----------|------------|--|------------------|------------|
| | Resonanz | Auflösung | | $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ | | |
| | | | | $\sigma_{original}$ | $\sigma_{korr.}$ | |
| 613.69 | R Bandenkopf | | CRDS | 1.6 ± 0.3 | — | [164] |
| 614.5 | P/Q Bandenkopf | 1 nm | Absorption | 1.1 ± 0.2 | 0.84 ± 0.2 | [165] |
| 614.59 | P/Q Bandenkopf | 1 nm | Absorption | 2.3 ± 0.6 | 1.8 ± 0.5 | [166] |
| 614.70 | P(2)/Q(9) | 20 MHz | Absorption | 3.6 ± 1.6 | 1.1 ± 0.4 | [167] |
| 615.75 | P(8) | | CRDS | 0.49 ± 0.1 | — | [164] |
| 615.80 | P(9) | 0.1 nm | ICLAS | 1.1 ± 0.4 | 1.1 ± 0.4 | [166, 168] |
| 616.37 | P(11) | 0.3 nm | CRDS | 0.39 ± 0.07 | 0.71 | [164] |
| 230 | | | Absorption | 7.3 ± 1.2 | — | [169] |

Tab. 5.3: Übersicht der experimentell bestimmten Absorptionsquerschnitte für spektrale Resonanzen des HCO-Radikals im Bereich von 613.69 – 616.37 nm. Einige dieser Absorptionsquerschnitte wurden von Lozovsky *at al.* bzgl. der Laserlinienbreite korrigiert [168].

werden – in erster Linie aufgrund fehlender Quenchingparameter für den \tilde{B} -Zustand, die keine Korrekturen der Quantenausbeute erlauben. In ähnlichen Experimenten wurde ein Nachweis durch eine $\tilde{B}(0,0,0) - \tilde{X}(0,0,0)$ -Anregung bei 258 nm demonstriert [156]. Aufgrund der starken Prädissoziation des \tilde{A} -Zustandes und der damit verbundenen niedrigeren Fluoreszenzausbeute sind diese Übergänge für einen Nachweis mit LIF wenig geeignet.

Ein erster qualitativer Nachweis des HCO-Radikals mittels der CRDS wurde 1997 von Scherer und Rakestraw präsentiert [95]. Die ersten Konzentrationsprofile wurden später von McIlroy in einer Methanflamme unter Niederdruckbedingungen gemessen [96]. Quantitative Studien in Kohlenwasserstoffflammen mit länger-kettigen Brennstoffen sind bisher nicht bekannt.

Spektroskopischer Nachweis

Die im folgenden durchgeführten Messungen des HCO-Radikals erfolgen am $\tilde{A}^2A'' - \tilde{X}^2A'$ Übergang im Bereich von 16170 – 16300 cm^{-1} . Abbildung 5.20 zeigt das Absorptionsspektrum des $(0,9^0,0) - (0,0^1,0)$ -Schwingungsbands im $\tilde{A}^2A'' - \tilde{X}^2A'$ Übergang, das in einer brennstoffreichen Propenflamme aufgenommen wurde. In dem Spektrum ist sehr deutlich die charakteristische R-Bande einschließlich des Bandenkopfes sowie die Q-Bande zu erkennen. Weiterhin zeigen sich auch die Rotationslinien des P-Zweigs, von denen einige mit der Q-Bande zusammenfallen. Die genauen Positionen der einzelnen Rotationslinien lassen sich mit Hilfe der in der Literatur tabellierten Werte zuordnen [160].

Bei der genauen Betrachtung des detaillierten Absorptionsspektrums der Q-Bande in Abb. 5.21 zeigt sich auch hier der Einfluss der Prädissoziation des angeregten \tilde{A} -Zustandes. Die Prädissoziation des $\tilde{A}^2A'' - \tilde{X}^2A'$ Systems wurde bereits in einigen Arbeiten genauer untersucht. Hierbei konnte eine homogene Linienverbreiterung mit einer starken

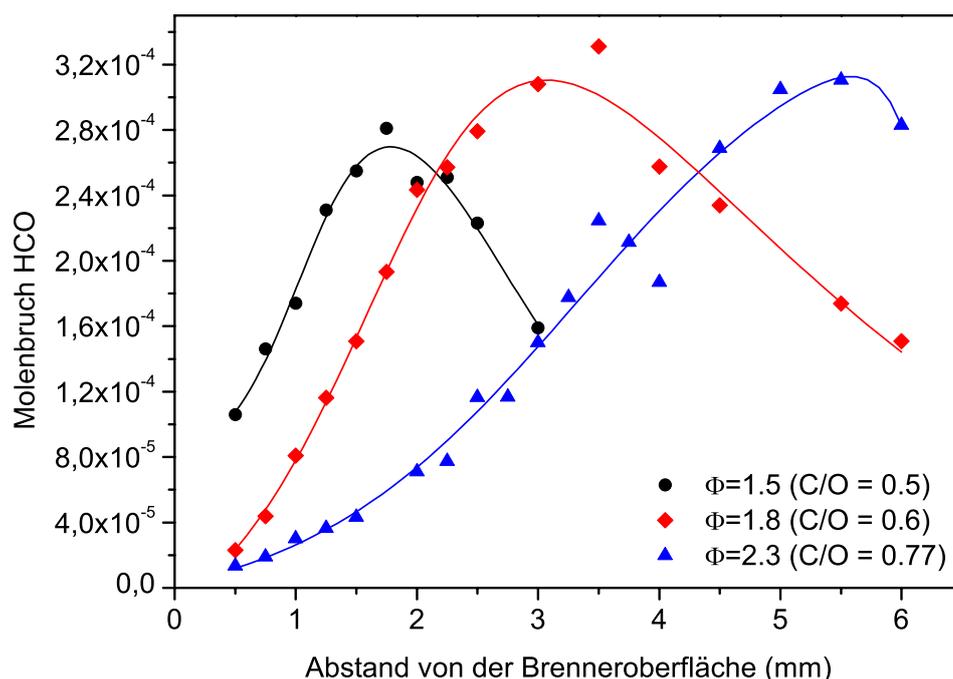


Abb. 5.22: Konzentrationsprofile des HCO-Radikal in verschiedenen brennstoffreichen Propenflammen unterschiedlicher Stöchiometrie.

Abhängigkeit von dem Rotations- und Vibrationszustand sowohl bei niedrigen als auch hohen Quantenzahlen gezeigt werden [95, 170]. Diese sind auf eine zustandsselektive Prädissociation zurückzuführen, die auf einen starken Renner-Teller-Effekt⁸ im angeregten Zustand beruhen. Aufgrund dieser Verbreiterung eignen sich die Spektren nur bedingt zur Temperaturbestimmung nach dem im Kap. 3.4.3 beschriebenen Verfahren und sind stark fehlerbehaftet, da bisher keine systematischen Untersuchungen dieses Effektes bekannt sind, die eine Korrektur erlauben würden. Ein einzelner rovibronischer Übergang kann aber mit ausreichender Genauigkeit für die Konzentrationsbestimmung des HCO-Radikals verwendet werden.

Absorptionsquerschnitt

Eine quantitative Bestimmung erfordert die genaue Kenntnis des Absorptionsquerschnittes der entsprechenden Resonanz, die zur Konzentrationsbestimmung herangezogen wird. Im Gegensatz zu dem OH-Radikal ist diese Datenbasis für das HCO-Radikal nicht so umfangreich und beschränkt sich in dem $\tilde{A}^2A'' - \tilde{X}^2A'$ Band bisher auf einige wenige Absorptionslinien, die in Tab. 5.3 zusammengefasst sind. Basierend auf diesen Daten werden für die Konzentrationsmessungen des HCO-Radikals in dieser Arbeit die P(9) und

⁸Als Renner-Teller-Effekt bezeichnet man die Aufspaltung der Potentialflächen eines entarteten elektronischen Zustandes beim Übergang von linearer zu gewinkelter Kerngeometrie und die sich daraus ergebende Wechselwirkung der elektronischen Zustände [171].



| Spektroskopische Daten des HCO-Radikals | | |
|--|---------|--------|
| Rotationskonstanten (cm^{-1}) | A_0 | 24.75 |
| | B_0 | 1.48 |
| | C_0 | 1.40 |
| Vibrationsfrequenzen (cm^{-1}) | ν_1 | 2443 |
| | ν_2 | 1851 |
| | ν_3 | 1072 |
| Grundzustandstermenergien (cm^{-1}) | Q(9) | 153.20 |

Tab. 5.4: Spektroskopische Daten des HCO-Radikals für die Berechnung von Zustandssummen und Konzentrationen [95, 160, 172].

insbesondere die Q(9)-Linie aufgrund ihrer größeren Absorptionsquerschnitte gewählt. Die Absorptionsquerschnitte des HCO-Radikals sind dabei weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung. So sind erst kürzlich neue Ergebnisse vorgestellt worden, die eine Korrektur des Absorptionsquerschnittes des HCO-Radikals im UV-Bereich bei 230 nm um etwa einen Faktor 2 von $3.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ auf $7.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$ vorschlagen [169].

Konzentrationsprofile

Die Konzentrationsprofile des HCO-Radikals sind für verschiedene Brennstoffzusammensetzungen in Abb. 5.22 gezeigt; die Berechnung erfolgt nach dem in Kap. 3.4.4 beschriebenen Verfahren, wobei die erforderlichen spektroskopischen Konstanten in Tab. 5.4 zusammengestellt sind.

Im Vergleich zum OH-Radikal zeigt sich, dass das HCO-Radikal nur in einem schmalen Bereich der Flammenfront von wenigen mm über der Brenneroberfläche lokalisiert ist. Mit zunehmender Stöchiometrie wird dabei die Position der maximalen HCO-Konzentration zu größeren Abständen von der Brenneroberfläche verschoben, wobei sich gleichzeitig auch die Zone, in der HCO detektiert werden kann, verbreitert. Beides kann vorrangig mit dem Abheben und dem Auseinanderziehen der Flammenfront erklärt werden. Die Verschiebung deckt sich daher gut mit der Ansicht in der Literatur, in der das HCO-Radikal als Indikator für die 'heat release' vorschlagen wird [148].

Die absoluten Konzentrationen des HCO-Radikals sind im Vergleich zum OH-Radikal deutlich, d.h. um eine Größenordnung, geringer. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie betragen die maximalen Molenbrüche zwischen 2.8×10^{-4} und 3.3×10^{-4} . Die HCO-Konzentrationen zeigen damit nicht so signifikante Konzentrationsschwankungen bei Änderung der Stöchiometrie, wie es beim OH-Radikal beobachtet wurde. Auffällig ist allerdings, dass mit zunehmender Stöchiometrie kein kontinuierlicher Trend festzustellen ist. Die maximale HCO-Konzentration wird in der Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme beobachtet. Sowohl die brennstoffärmere ($\Phi = 1.5$)- als auch brennstoffreichere ($\Phi = 2.3$)-Flammenzusammensetzung weisen niedrigere Konzentrationen auf.

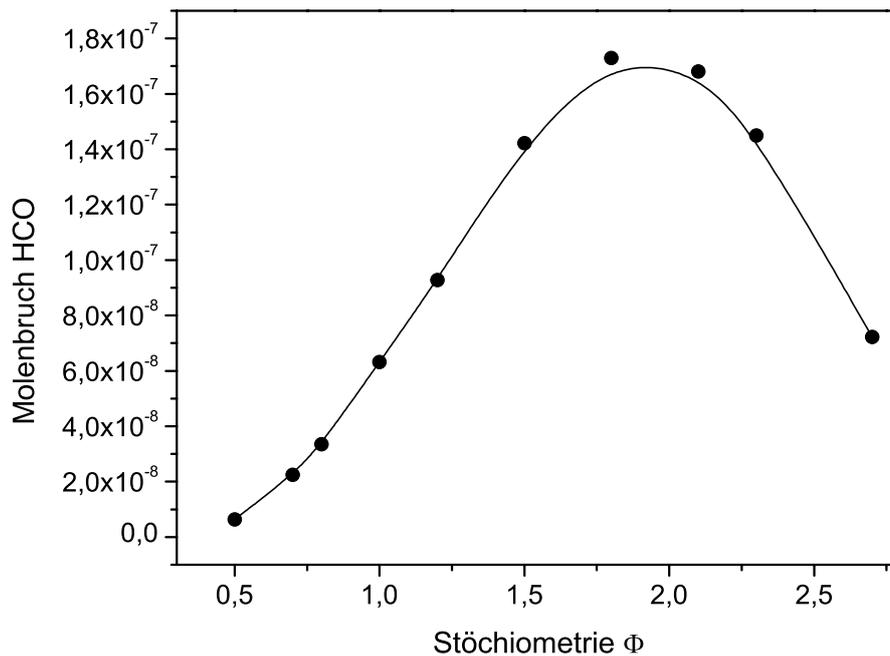


Abb. 5.23: Konzentrationen des HCO-Radikals für den adiabatischen Grenzfall berechnet mit dem CHEMKIN-Programm für verschiedene Stöchiometrien einer Propen-Flamme.

Eine erste Beurteilung dieser Beobachtung ermöglicht wiederum eine CHEMKIN-Berechnung für den adiabatischen Fall. Die hieraus resultierenden HCO-Konzentrationen sind für verschiedene Stöchiometrien in Abb. 5.23 gezeigt. Nach diesen Berechnungen ist die höchste HCO-Konzentration in den untersuchten Propenflammen bei einer Stöchiometrie von $\Phi=1.8$ zu erwarten. Sowohl für brennstoffärmere als auch -reichere Flammen werden niedrigere Konzentrationen vorhergesagt. Diese Modellrechnungen geben entsprechend den Trend der CRDS-Messungen eindeutig wieder. Für einen quantitativen Vergleich mit einem aktuellen Reaktionsmechanismus sei auf das Kap. 5.6 verwiesen.

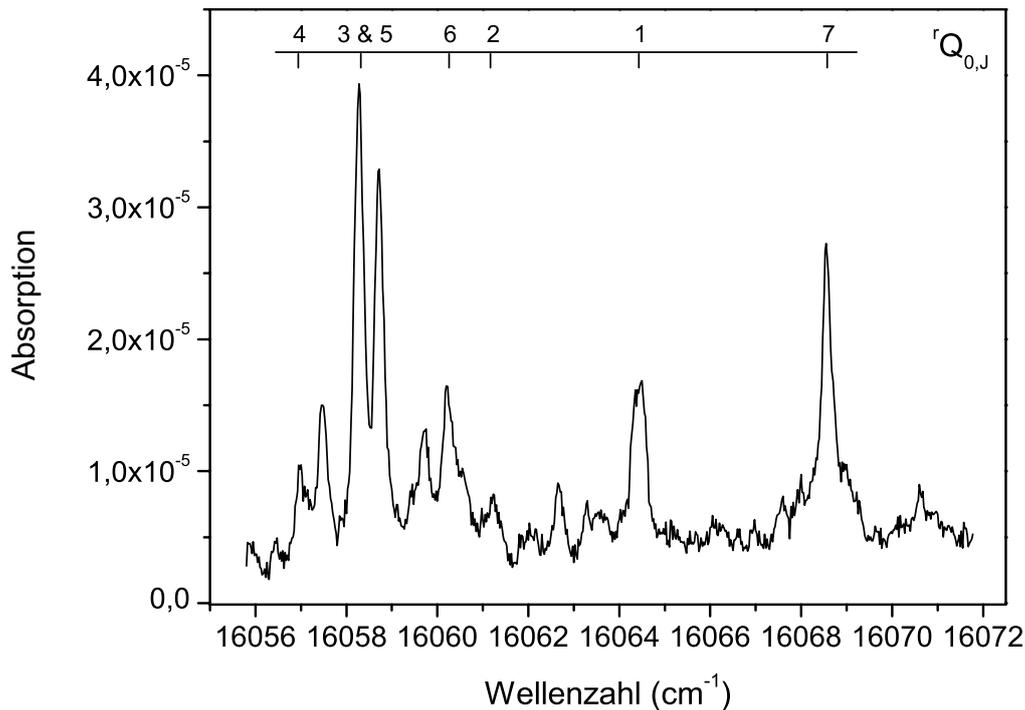
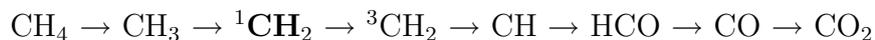


Abb. 5.24: Absorptionsspektrum des $^1\text{CH}_2$ -Radikals. Das Spektrum wurde in einer Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme in 1.5 mm über der Brenneroberfläche aufgenommen.

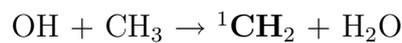
5.5.4 $^1\text{CH}_2$ -Radikal

Bedeutung des $^1\text{CH}_2$ -Radikals

Als weiteres reaktives Intermediat der Verbrennung wird das Methylenradikal ($^1\text{CH}_2$) untersucht. Das $^1\text{CH}_2$ -Radikal ist in mehrerer Hinsicht in der Kohlenwasserstoffverbrennung von Bedeutung. So entsteht es als Intermediat in der Methanverbrennung auf dem Reaktionspfad der Wasserstoffabstraktion:



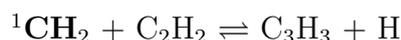
Die entscheidende Reaktion bei der Bildung des $^1\text{CH}_2$ -Radikals ist dabei eine Reaktion mit dem OH-Radikal:



Ein weiterer Bildungsweg des Methylenradikals ist durch Reaktionen von C_2 -Spezies gegeben. Auf der anderen Seite ist das $^1\text{CH}_2$ -Radikal insbesondere aufgrund seiner Fähigkeit, Additionsreaktionen mit Doppelbindungen sowie Insertionsreaktionen mit C–H-Bindungen einzugehen, sehr interessant für die Flammenchemie, speziell im Hinblick auf molekulare Wachstumsprozesse (vgl. Carbenchemie) [173]. In brennstoffreichen Flammen kann z.B. das Methylenradikal mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagieren und damit auch direkt oder indirekt zur Bildung von Vorläufermolekülen des Benzols beitragen.



Modellrechnungen verschiedener Flammen (Acetylen, Ethylen und Propen) zeigten, dass bei C₂/C₃-Brennstoffen das ¹CH₂-Radikal eine entscheidende Rolle bei der Bildung des Propargylradikals (C₃H₃) einnimmt (vgl. hierzu auch Abb. 5.3). Obwohl einzelne Reaktionen generell sehr brennstoffabhängig sind, zeigte sich, dass folgende Reaktion auch unabhängig vom Brennstoff eine große Bedeutung aufweist [150]:



Das in dieser Reaktion gebildete Propargylradikal wird seinerseits als ein entscheidender Vorläufer bei der Benzol-Bildung diskutiert, so dass dem Methylenradikal damit auch – im Hinblick auf die Rußbildung – eine bedeutende Rolle bei dem Aufbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen zukommt [149].

Spektroskopie des ¹CH₂-Radikals

Die Spektroskopie des Methylenradikals ist trotz einiger intensiver Studien noch immer nicht vollständig aufgeklärt. Aufgrund seiner geraden Anzahl an Elektronen kann das Methylenradikal in zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen als Singulett (¹CH₂) oder Triplett (³CH₂) vorliegen, die im Grundzustand sehr dicht zusammen liegen (vgl. Abb. 5.25). Der energetisch niedrigste Zustand ist der Triplett-Grundzustand $\tilde{X}^3\Sigma_g^-$. Der niedrigste Singulett-Zustand \tilde{a}^1A_1 ist aber nur $\approx 3160 \text{ cm}^{-1}$ vom Triplett-Zustand⁹ separiert [14] und kann somit bereits durch die thermische Energie innerhalb der Flamme angeregt bzw. besetzt werden.

Der ${}^3\Sigma_u^- \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$ Übergang aus dem Triplett-Grundzustand in einen elektronischen angeregten Triplett-Zustand wird erst im Vakuum UV bei $\approx 141.5 \text{ nm}$ beobachtet [14, 176]. Bei dem Singulett-Zustand hingegen finden sich mit dem $\tilde{b}^1B_1 \leftarrow \tilde{a}^1A_1$ -Übergang bereits Absorptionslinien im roten Wellenlängenbereich. Diese Übergänge wurden als erstes 1966 von Herzberg und Johns durch Blitzlichtphotolyse von Diazomethan untersucht und charakterisiert [177].

Das Methylenradikal ist ein sehr gutes Beispiel für den Einfluss der elektronischen Struktur auf die Reaktivität. Reaktionen mit dem Singulett Radikal (¹CH₂) sind generell schneller – teilweise um den Faktor 100 – als mit dem Triplett Analogon (³CH₂) [99, 178]. In Simulationsrechnungen werden daher die beiden elektronischen Zustände auch als zwei separate Moleküle behandelt.

Die Spektroskopie des CH₂ Radikals ist aufgrund verschiedener gegenseitiger Störungen sowohl des \tilde{a}^1A_1 und \tilde{b}^1B_1 Zustandes als auch mit dem Triplett-Grundzustand recht kompliziert. Als Folge sind trotz einiger intensiver Studien noch immer 95 % der Linien im sichtbaren Spektrum nicht zugeordnet [179].

Eine Detektion von ¹CH₂ in Verbrennungssystemen mittels Fluoreszenztechniken gestaltet sich wegen eines äußerst schnellen Fluoreszenzquenchings im angeregten Zustand in

⁹Die Angaben zu diesem Energieunterschied schwanken in der Literatur [14, 174, 175].

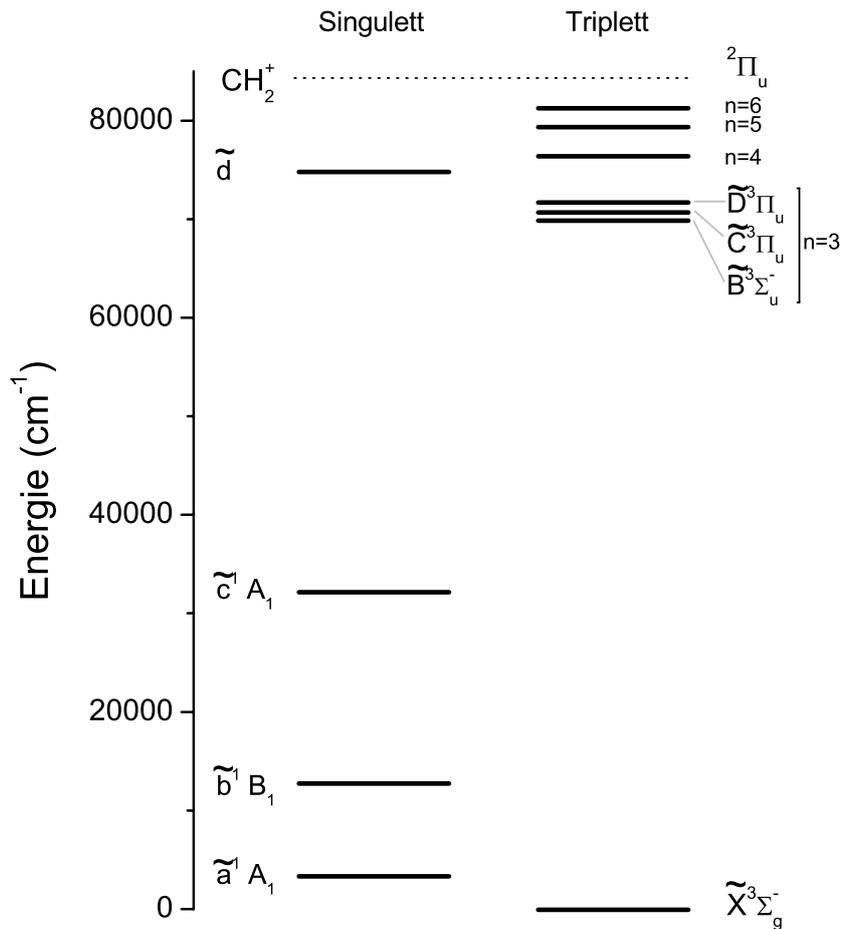


Abb. 5.25: Schematische Darstellung der Energieniveaus im Methylenradikal. Aufgrund seiner geraden Anzahl an Elektronen kann das Methylenradikal in zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen als Singulett ($^1\text{CH}_2$) oder Triplett ($^3\text{CH}_2$) vorliegen. Der Triplett-Grundzustand ist dabei nur um $\approx 3160 \text{ cm}^{-1}$ vom Singulett-Zustand separiert, so dass dieser bereits thermisch besetzt werden kann [14].

Verbindung mit der geringen Konzentration des $^1\text{CH}_2$ Radikals in Flammen sehr schwierig. So konnten Sappey *et al.* selbst bei sehr geringen Drücken von nur 5 Torr in einer Methanflamme nur bei jedem 3. – 5. Laserpuls überhaupt ein Fluoreszenzphoton detektieren [180]. Eine Detektion bei höheren Drücken ist damit praktisch unmöglich. Auch eine Detektion mit massenspektrometrischen Methoden gestaltet sich äußerst schwierig, da Singulett- und Triplett-Methylen die gleiche Masse aufweisen und sich zudem in ihren Ionisierungsenergien nur geringfügig unterscheiden ($\approx 0.5 \text{ eV}$).

Mit der sensitiven CRDS ist im Gegensatz dazu die Detektion von $^1\text{CH}_2$ in Flammen bis hin zu atmosphärischen Bedingungen möglich [96, 98, 99].



| Spektroskopische Daten des $^1\text{CH}_2$ -Radikals | | |
|--|---------------|---------|
| Rotationskonstanten (cm^{-1}) | A_0 | 20.157 |
| | B_0 | 11.194 |
| | C_0 | 7.062 |
| Vibrationsfrequenzen (cm^{-1}) | ν_1 | 2787 |
| | ν_2 | 1351 |
| | ν_3 | 2839 |
| Grundzustandstermenergien (cm^{-1}) | ${}^rQ_{0,4}$ | 168.963 |
| | ${}^rQ_{0,7}$ | 445.611 |

Tab. 5.5: Spektroskopische Daten des $^1\text{CH}_2$ -Radikal für die Berechnung der Zustandssummen und Teilchendichten [174, 181, 182].

Spektroskopischer Nachweis

Anhand des Übersichtsspektrums in Abb. 5.15 wurde bereits deutlich, dass sich die Absorptionslinien des $^1\text{CH}_2$ -Radikals über einen weiten spektralen Bereich verteilen. Für die Untersuchungen der Propenflammen werden im Folgenden die Resonanzen in der $(0,13,0) - (0,0,0)$ Bande des $\tilde{b}^1B_1 \leftarrow \tilde{a}^1A_1$ -Übergangs im Bereich von $16055 - 16070 \text{ cm}^{-1}$ gewählt, deren Banden relativ nahe an den Resonanzen des HCO-Radikals liegen. In Abb. 5.24 ist ein detailliertes Absorptionsspektrum mit den wichtigsten Linienzuordnungen dargestellt, das in einer brennstoffreichen Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme aufgenommen wurde. Die intensivste Linie in diesem Spektrum resultiert dabei aus einer Überlagerung zweier eng benachbarter Übergänge (${}^rQ_{0,3} + {}^rQ_{0,5}$).

Absorptionsquerschnitte

Im Vergleich zum HCO-Radikal ist die Datenbasis für Absorptionsquerschnitte des $^1\text{CH}_2$ -Radikals bisher noch weniger erhärtet. Die hohe Reaktivität und die hohe Quenchrates vom metastabilen \tilde{a}^1A_1 -Zustand in den Triplett-Grundzustand erschweren dabei die Erzeugung von bekannten Konzentrationen (z.B. durch Photolyseexperimente) mit einer bekannten rovibronischen Verteilung, die für eine exakte Bestimmung des Absorptionsquerschnittes erforderlich wären. Aus diesem Grund existieren erst wenige zuverlässige Daten für das $^1\text{CH}_2$ -Radikal und keine direkten Messungen des Absorptionsquerschnittes. In der Vergangenheit konnten daher nur relative Konzentrationsprofile bestimmt werden [183] oder der Absorptionsquerschnitt musste anhand von Simulationsrechnungen abgeschätzt werden [99]. Damit war entsprechend nur ein relativer Vergleich der Konzentrationsverläufe, aber keine direkte Bestimmung absoluter Konzentrationen möglich. Lediglich für einige wenige Linien im $(0,14,0)$ und $(0,15,0)$ -Schwingungsband des \tilde{b}^1B_1 -Zustands sind bisher die Einstein-Koeffizienten der spontanen Emission bekannt, die von Garcia-Moreno und Moore 1993 bestimmt worden sind [179]. Auf Basis dieser Messungen konnten Derzy *et al.* durch einen Vergleich dieser Linienintensitäten für einige weitere verschiedene Rotationslinien – vor allem im $(0,14,0)$ und $(0,13,0)$ -Schwingungsband – relative Einstein-B Koeffizienten bestimmen [175]. Nach dieser Methode ergibt sich für den

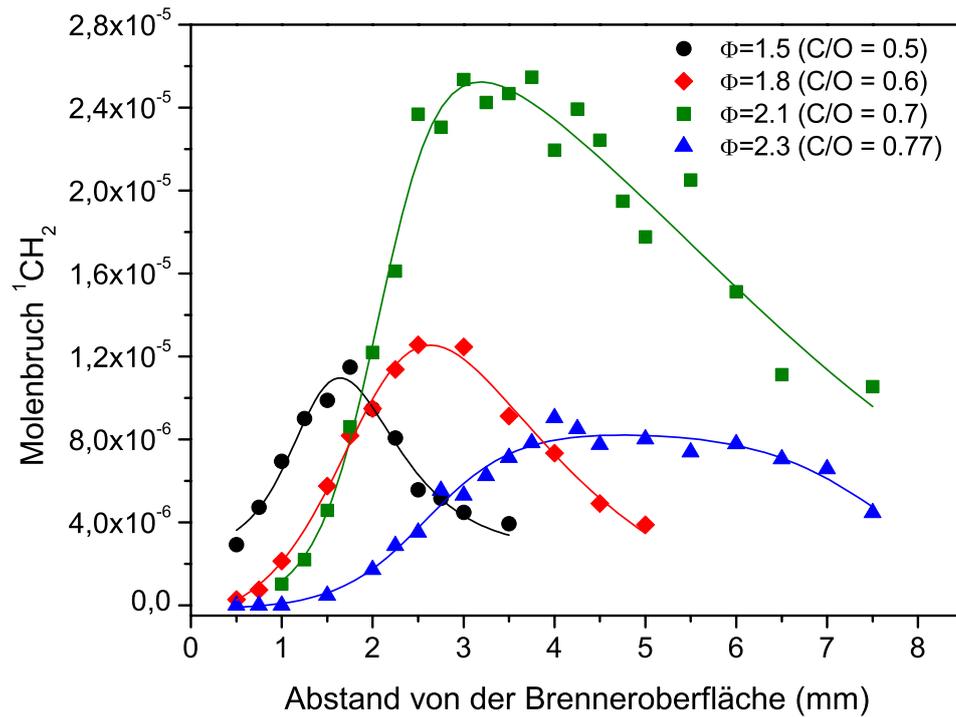


Abb. 5.26: Konzentrationsprofil des $^1\text{CH}_2$ -Radikals in verschiedenen brennstoffreichen Propenflammen unterschiedlicher Stöchiometrie zwischen $\Phi = 1.5 - 2.3$.

$(0,13,0) 4_{14} \leftarrow (0,0,0) 4_{04}$ Übergang (${}^rQ_{0,4}$) ein relativer Einstein-Koeffizient von $B_{ik} = 4.4 \times 10^8 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sowie für den $(0,13,0) 7_{17} \leftarrow (0,0,0) 7_{07}$ Übergang (${}^rQ_{0,7}$) ein relativer Einstein-Koeffizient von $B_{ik} = 8.6 \times 10^8 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Absorptionsquerschnitt σ_{ik} für einen individuellen Übergang $k \leftarrow i$ lässt sich aus diesen Daten mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnen [123, 175]:

$$B_{ik} = \frac{1}{h\nu_0} \int_0^\infty \sigma_{ik}(\nu - \nu_0) d\nu \quad (5.4)$$

- B_{ik} : Einstein-Koeffizient ($\text{m}^2 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
 h : Planck'sche Konstante
 ν_0 : zentrale Wellenzahl der Resonanz

In dem untersuchten Spektralbereich stehen damit zwei Resonanzen für eine quantitative Konzentrationsbestimmung zur Verfügung. Die Bestimmung der absoluten Teilchendichte erfolgt analog zum HCO-Radikal (vgl. Kap. 3.4.4), wobei die hierfür erforderlichen Termenergien des Grundzustands sowie die Rotations- und Schwingungskonstanten in Tab. 5.5 zusammengestellt sind [174, 181, 182].



Konzentrationsprofile

Abbildung 5.26 zeigt die gemessenen Konzentrationsverläufe des $^1\text{CH}_2$ -Radikals für mehrere Propenflammen unterschiedlicher Stöchiometrie. Wie bereits beim HCO-Radikal beobachtet wurde, ist auch das $^1\text{CH}_2$ -Radikal in einer schmalen Zone nahe der Brenneroberfläche lokalisiert. Auch hier zeigt sich, dass sich die maximale Konzentration mit zunehmender Stöchiometrie zu größeren Abständen von der Brenneroberfläche verschiebt, wobei sich gleichzeitig die Zone verbreitert, in der das $^1\text{CH}_2$ -Radikal detektiert werden kann. Gegenüber dem HCO-Radikal werden die maximalen Konzentrationen des $^1\text{CH}_2$ -Radikals bei einem leicht größeren Abstand beobachtet (≈ 0.5 mm), was darauf hin deutet, dass in brennstoffreichen Propenflammen das $^1\text{CH}_2$ -Radikal erst zu einem späteren Zeitpunkt im Reaktionsablauf in größeren Konzentrationen gebildet wird.

Die absoluten Konzentrationen des $^1\text{CH}_2$ fallen mit maximalen Molenbrüchen zwischen 0.9 und 2.5×10^{-5} in Abhängigkeit von der Stöchiometrie deutlich geringer aus als die des HCO-Radikals. Auffällig ist auch bei diesem Radikal, dass mit zunehmender Stöchiometrie kein kontinuierlicher Trend festzustellen ist. Eine maximale $^1\text{CH}_2$ -Konzentration wird bei der Propen ($\Phi = 2.1$)-Flamme beobachtet. Die Konzentrationsunterschiede zur brennstoffärmeren ($\Phi = 1.5$) bzw. ($\Phi = 1.8$) als auch zur -reicheren Zusammensetzung ($\Phi = 2.3$) unterscheiden sich hier um einen Faktor zwei. Ein ähnlicher Trend wurde bereits bei dem HCO-Radikal beobachtet und ist damit ein deutliches Indiz, dass sich die Reaktionsverläufe in diesen Flammen deutlich unterscheiden und empfindlich auf eine Änderung des Brennstoff/Oxidator-Verhältnisses reagieren.

5.5.5 H_2O

Im Übersichtsspektrum (vgl. Abb. 5.15) zeigen sich neben den Absorptionslinien des HCO und $^1\text{CH}_2$ -Radikals eine Reihe weiterer intensiver Resonanzen im Bereich von $15350 - 15500 \text{ cm}^{-1}$. Eine erfolgreiche Zuordnung dieser Linien gelingt durch Vergleich mit Simulationsrechnungen mit den Programmpaketen HITRAN (v11.0) sowie HITEMP. Das HITRAN-Paket (*high-resolution transmission molecular absorption database*) ist ursprünglich als spektroskopische Datenbank und Simulationsprogramm relevanter Moleküle der Atmosphärenchemie entwickelt worden und wurde mit dem Äquivalent HITEMP (*high-temperature spectroscopic absorption parameters*) auch für einen höheren Temperaturbereich von 1000 K bis 1500 K erweitert. Mit der Software HAWKS (*HITRAN Atmospheric Workstation*) steht zudem eine komfortable Oberfläche für die Benutzung von HITRAN und HITEMP zur Verfügung [184, 185].

Berechnungen mit dem HITRAN/HITEMP-Programm im Spektralbereich von $15350 - 15500 \text{ cm}^{-1}$ lassen Absorptionslinien des H_2O -Moleküls sowie des OH-Radikals (Schwingungsübergänge im Grundzustand) erwarten, wobei letztere äußerst schwach sind und die intensiven Linien demnach ausschließlich auf das H_2O -Molekül zurückzuführen sind. Die Übergänge in diesem Spektralbereich lassen sich dabei hauptsächlich Rotationslinien aus dem $3\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ Vibrationsband zuordnen, wobei einige weitere Linien zusätzlich

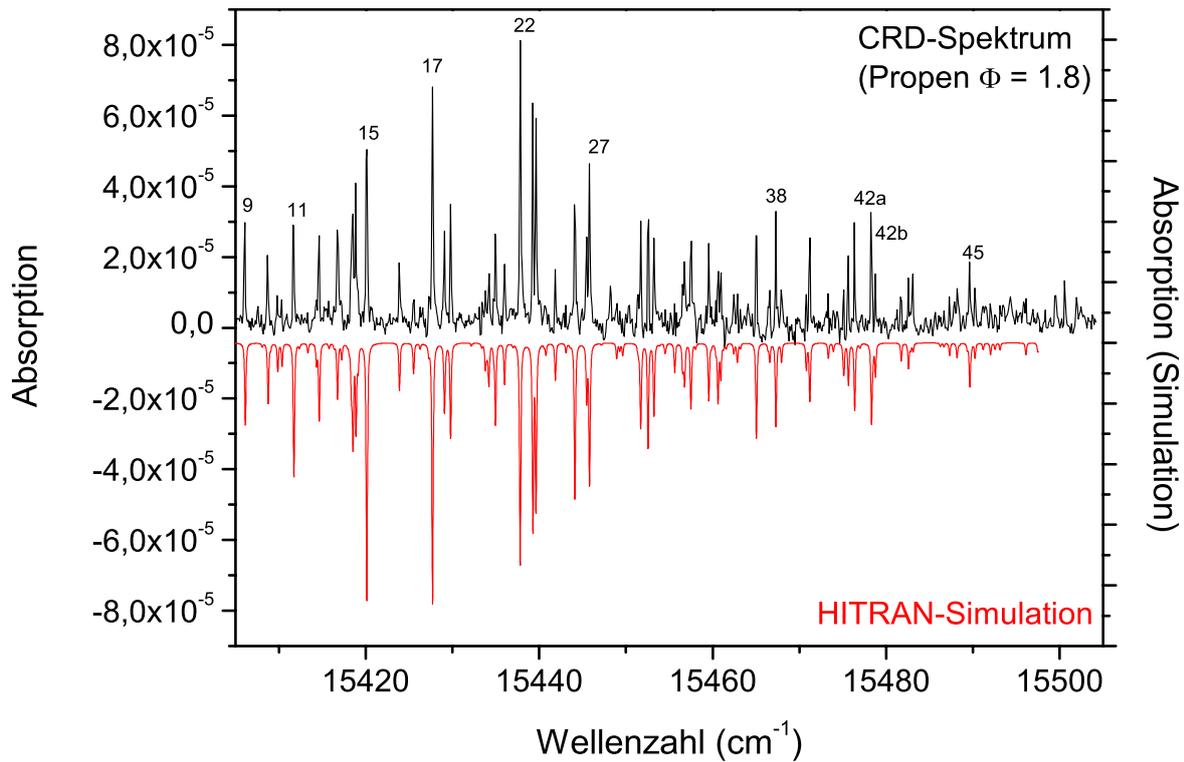


Abb. 5.27: CRD-Spektrum von H_2O in einer Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme zusammen mit einer HITRAN-Simulation für $T=1500\text{ K}$; eine detaillierte Zuordnung der einzelnen spektroskopischen Übergänge findet sich in Tab. 5.6.

aus dem $2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3$ Vibrationsband resultieren. Alle spektralen Übergänge in diesem Wellenlängenbereich gehen vom Schwingungsgrundzustand (000) aus.

Abbildung 5.27 zeigt das in einer Propen ($\Phi = 1.8$)-Flamme aufgenommene Absorptionsspektrum zusammen mit einem von HITRAN simulierten Spektrum. Die gute Übereinstimmung beider Spektren ist offensichtlich. Eine genaue Zuordnung zu einer Reihe intensiver Rotationslinien findet sich in Tab. 5.6, wobei hierfür die gängige Notation der einzelnen Rotationslinien durch (J, K_a, K_c) verwendet wird [101].

Um evtl. Einflüsse und Überlagerungen von weiteren Spezies ausschließen zu können, die aufgrund der komplexen Flammenchemie des Brennstoffes Propen (und den damit verbundenen Spezies) zurückzuführen wären, werden zur Verifizierung dieser Ergebnisse zusätzliche Messungen in einer stöchiometrischen Methanflamme durchgeführt, die eine deutlich einfachere Flammenchemie aufweist. Abbildung 5.28 zeigt das resultierende Absorptionsspektrum einer Methanflamme, das bei gleichem Abstand über der Brenneroberfläche gemessen wurde, zusammen mit einer entsprechenden HITRAN-Simulation. Dabei zeigt sich auch hier eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Intensitätsverhältnisse, was besonders gut anhand der Ausschnittsvergrößerung in Abb. 5.28 zu erkennen ist.

Ein direkter Vergleich zwischen den Absorptionsspektren der Methan- und der Propen-



flamme zeigt, dass in der Methanflamme deutlich höhere Absorptionen gemessen werden. Die stärkste Resonanz (#17 bzw. #22) zeigt eine Absorption von 1.2×10^{-4} gegenüber 8×10^{-5} in der Propenflamme.

Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, dass die Messungen bei dem gleichen Abstand über der Brenneroberfläche durchgeführt wurden. Die Flammenfront der stöchiometrischen Methanflamme befindet sich dabei näher an der Brenneroberfläche als die der brennstoffreicheren Propenflamme. Die Intensitätsunterschiede sind daher in erster Linie auf die unterschiedlichen Messpositionen relativ zur Flammenfront und darüber hinaus auf verschiedene Flammentemperaturen und unterschiedliche Reaktionsabläufe in den Flammen zurückzuführen.

Die hier vorgestellte Detektion eines Hauptverbrennungsproduktes im sichtbaren Spektralbereich eröffnet neue Perspektiven für die Verbrennungsdiagnostik. Für den laserspektroskopischen Nachweis der Hauptbestandteile – wie H_2O – wird üblicherweise die Raman-Streuung verwendet, wobei die Anwendung dieser Technik bei Niederdruckbedingungen aufgrund der geringeren Teilchendichte sowie Streuung an Fenstern schwierig ist. Eine weitere verbreitete Methode des Nachweises von Verbrennungsprodukten und -produkten ist die Diodenlaserspektroskopie (*tunable diode laser spectroscopy*, TDLS). Der Nachweis von Wasser erfolgt hier insbesondere an Resonanzen im Infraroten (z.B. bei 1.343, 1.391 oder 1.799 μm) [186, 187]. Eine Einschränkung der TDLS als eine klassische Absorptionstechnik ist allerdings ihre geringe Sensitivität.

Der Nachweis von geringen H_2O -Konzentrationen in Flammen ist bisher mit der Cavity Ring-down Spektroskopie nur im infraroten Spektralbereich durchgeführt worden. Während Scherer *et al.* von einem Nachweis bei $\approx 3.1 \mu\text{m}$ in einer Niederdruckflamme berichten [102], konnte Xie *et al.* in einer atmosphärischen Flamme bei 812 – 819 nm Rotationslinien im (211) und (310)-Schwingungsband detektieren [101]. Die erstmals hier genutzten Resonanzen im sichtbaren Spektralbereich bei 650 nm bieten nun auch die Möglichkeit, mit üblichen Farbstofflasern einen empfindlichen Nachweis von H_2O durchzuführen. Selbst in einer komplexen Verbrennungssituation wie der in einer Propenflamme, in der das Angebot an verschiedenen Radikalen deutlich größer ist als in einer Methanflamme, sind keine offensichtlichen Interferenzen mit anderen Spezies zu beobachten. Damit könnten zukünftig auch Messungen von H_2O -Profilen durchgeführt werden, die zu einer Verbesserung von Flammenmodellen führen könnten, deren Qualität oftmals mit Majoritätenspezies validiert wird.

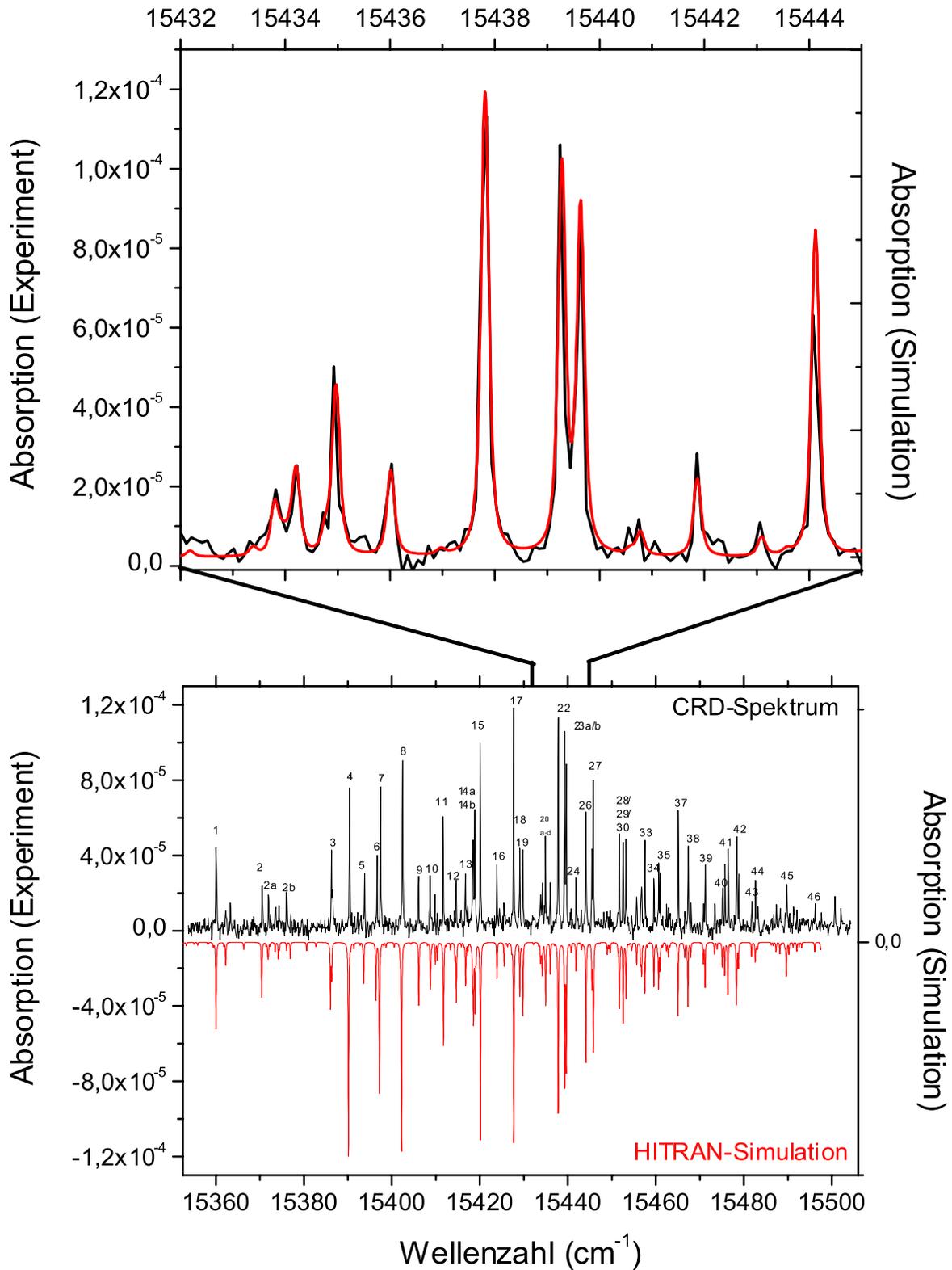


Abb. 5.28: Absorptionsspektrum von H₂O in einer stöchiometrischen Methanflamme zusammen mit einer HITRAN-Simulation; eine detaillierte Zuordnung der einzelnen spektroskopischen Übergänge findet sich in Tab. 5.6.



| Linie | Wellenzahl (cm ⁻¹) | Schwingungsband | (J', K _a ', K _c ') ← (J, K _a , K _c) |
|-------|--------------------------------|-----------------|--|
| 1 | 15360.0502 | 3 1 1 | (2 1 1) ← (2 1 2) |
| 2 | 15370.4218 | 3 1 1 | (1 0 1) ← (0 0 0) |
| 2a | 15371.9099 | 3 1 1 | (6 2 4) ← (6 2 5) |
| 2b | 15376.0728 | 2 1 2 | (3 1 2) ← (2 2 1) |
| 3 | 15386.0548 | 3 1 1 | (2 1 2) ← (1 1 1) |
| 4 | 15390.1545 | 3 1 1 | (2 0 2) ← (1 0 1) |
| 5 | 15393.6069 | 2 1 2 | (3 0 3) ← (2 1 2) |
| 6 | 15396.3922 | 2 1 2 | (2 1 2) ← (1 0 1) |
| 7 | 15397.1758 | 3 1 1 | (2 1 1) ← (1 1 0) |
| 8 | 15402.20469 | 3 1 1 | (3 1 3) ← (2 1 1) |
| 9 | 15406.1304 | 3 1 1 | (3 0 3) ← (2 0 2) |
| 10 | 15408.7626 | 2 1 2 | (3 1 3) ← (2 0 2) |
| 11 | 15411.7319 | 3 1 1 | (3 2 2) ← (2 2 1) |
| 12 | 15414.6506 | 3 1 1 | (4 1 4) ← (3 1 3) |
| 13 | 15416.7537 | 3 1 1 | (3 2 1) ← (2 2 0) |
| 14a | 15418.5389 | 2 1 2 | (4 1 4) ← (3 0 3) |
| 14b | 15418.8843 | 3 1 1 | (3 1 2) ← (2 1 1) |
| 15 | 15420.1337 | 3 1 1 | (4 0 4) ← (3 0 3) |
| 16 | 15423.894 | 2 1 2 | (5 0 5) ← (4 1 4) |
| 17 | 15427.7114 | 3 1 1 | (5 1 5) ← (4 1 4) |
| 18 | 15429.0883 | 3 1 1 | (4 2 3) ← (3 2 2) |
| 19 | 15429.7915 | 3 1 1 | (5 0 5) ← (4 0 4) |
| 20a | 15433.7959 | 3 1 1 | (4 3 2) ← (3 3 1) |
| 20b | 15434.208 | 2 1 2 | (2 2 1) ← (1 1 0) |
| 20c | 15434.9689 | 3 1 1 | (4 3 1) ← (3 3 0) |
| 20d | 15436.0138 | 2 1 2 | (6 1 6) ← (5 0 5) |
| 22 | 15437.8123 | 3 1 1 | (4 1 3) ← (3 1 2) |
| 23a | 15439.281 | 3 1 1 | (6 0 6) ← (5 0 5) |
| 23b | 15439.6371 | 3 1 1 | (4 2 2) ← (3 2 1) |
| 24 | 15441.8662 | 2 1 2 | (7 0 7) ← (6 1 6) |
| 26 | 15444.119 | 3 1 1 | (5 2 4) ← (4 2 3) |
| 27 | 15445.8069 | 3 1 1 | (7 1 7) ← (6 1 6) |
| 28 | 15451.7069 | 3 1 1 | (5 3 3) ← (4 3 2) |
| 29 | 15452.553 | 3 1 1 | (8 0 8) ← (7 0 7) |
| 30 | 15453.2315 | 3 1 1 | (5 1 4) ← (4 1 3) |
| 31 | 15455.6304 | 3 1 1 | (5 3 2) ← (4 3 1) |
| 32 | 15456.7695 | 3 1 1 | (6 2 5) ← (5 2 4) |
| 33 | 15457.4845 | 3 1 1 | (9 1 9) ← (8 1 8) |
| 34 | 15459.5495 | 2 1 2 | (4 2 3) ← (3 1 2) |
| 35 | 15460.6187 | 3 1 1 | (5 2 3) ← (4 2 2) |
| 37 | 15465.0358 | 3 1 1 | (6 1 5) ← (5 1 4) |
| 38 | 15467.286 | 3 1 1 | (7 2 6) ← (6 2 5) |
| 39 | 15471.195 | 2 1 2 | (6 2 5) ← (5 1 4) |
| 40a | 15475.129 | 3 1 1 | (6 4 2) ← (5 4 1) |
| 40b | 15475.6458 | 3 1 1 | (7 1 6) ← (6 1 5) |
| 41 | 15476.369 | 3 1 1 | (6 3 3) ← (5 3 2) |
| 42a | 15478.3105 | 3 1 1 | (6 2 4) ← (5 2 3) |
| 42b | 15478.7634 | 3 1 1 | (8 1 7) ← (7 1 6) |
| 43 | 15481.7338 | 3 1 1 | (9 2 8) ← (8 2 7) |
| 44 | 15482.5722 | 3 1 1 | (7 3 5) ← (6 3 4) |
| 45 | 15489.3419 | 3 1 1 | (6 5 2) ← (5 5 1) |
| 45 | 15489.6371 | 2 1 2 | (3 3 0) ← (2 2 1) |
| 46 | 15496.1055 | 3 1 1 | (7 3 4) ← (6 3 3) |

Tab. 5.6: Detaillierte Zuordnung zu den in Abbildung 5.27 und 5.28 gezeigten Absorptionsübergängen des H₂O-Moleküls.



5.6 Vergleich mit CHEMKIN-Simulationsrechnungen

Die Prozesse der Verbrennung sind ein komplexer Vorgang, an dem viele Parallelreaktionen und Radikale beteiligt sind (vgl. Abb. 5.2 und 5.3), wie die Untersuchungen in den vorangegangenen Kapiteln zeigen konnten. Für ein besseres, detailliertes Verständnis dieser einzelnen Prozesse werden daher auch Simulationsrechnungen mit Flammenmodellen herangezogen. Ein Vergleich zwischen experimentellen Daten und Modellrechnungen ermöglicht so Unzulänglichkeiten beim Verständnis der komplexen Flammensysteme aufzudecken. Quantitative Messungen einzelner Bestandteile können helfen, die entwickelten Modelle zu bestätigen oder weiter zu verbessern. Durch eine detaillierte Analyse dieser Reaktionsmodelle, die auch Reaktionsfluss- und Sensitivitätsanalysen umfassen, können so die Bedeutungen einzelner reaktiver Zwischenprodukte und sogar einzelner Reaktionen ermittelt werden.

Detaillierte Simulationsrechnungen einer Flamme müssen neben einer Vielzahl einzelner Elementarreaktionen auch thermodynamische und Transport-Daten berücksichtigen. Mit dem Programmpaket CHEMKIN [137] und dem entsprechenden PREMIX-Code [188] für ebene, laminare, vorgemischte Flammen steht eine leistungsfähige Software für die Durchführung dieser Simulationsrechnungen zur Verfügung. Für eine realistische Modellierung einer individuellen Flamme muss weiterhin ein geeigneter Mechanismus vorliegen, der die entsprechenden Elementarreaktionen mit den Geschwindigkeitskoeffizienten berücksichtigt.

Für Methan/Sauerstoff-Gemische liegt hier ein allgemein anerkannter und ständig an neueste reaktionskinetische Ergebnisse angepasster Mechanismus des *Gas Research Institute* (GRI-Mech 3.00) vor [138]. Dieser berücksichtigt allerdings nur C_1 und C_2 Spezies als Brennstoffe und ist damit für die Simulationen von Propen als C_3 -Brennstoff nicht geeignet. Für die Simulation der hier untersuchten Flammen muss einerseits der Abbau des Brennstoffs Propen, andererseits auch der Aufbau hochmolekularer Verbindungen (insbesondere die Bildung von Benzol) unter brennstoffreichen Niederdruckbedingungen berücksichtigt werden. Die hierfür notwendigen Mechanismen befinden sich noch weitgehend in der Entwicklung und werden einer ständigen Validierung unterzogen. Quantitative Messungen können hier für die Entwicklung besonders hilfreich sein. Ein über das Internet allgemein zugänglicher Reaktionsmechanismus für Brennstoffe bis C_3 ist von Konnov entwickelt worden [190], dessen Qualität für diese Flammen aber schwer einzuschätzen ist.

Am Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrum (DLR, Stuttgart) wird bereits seit einigen Jahren ein Reaktionsmechanismus entwickelt, der die Modellierung langkettiger Kraftstoffe unter brennstoffreichen Zusammensetzungen zum Ziel hat. Basierend auf den Daten von Wang und Frenklach [191] ist dieser Mechanismus im wesentlichen um zwei Modelle erweitert worden: die PAH-Bildung [192] und Kombinationsreaktionen für größere Moleküle [193]. Der Mechanismus zum Aufbau von PAH's berücksichtigt dabei Spezies bis zum C_{30} . Die Kombinationsreaktionen sind in erster Linie für die Simulation von

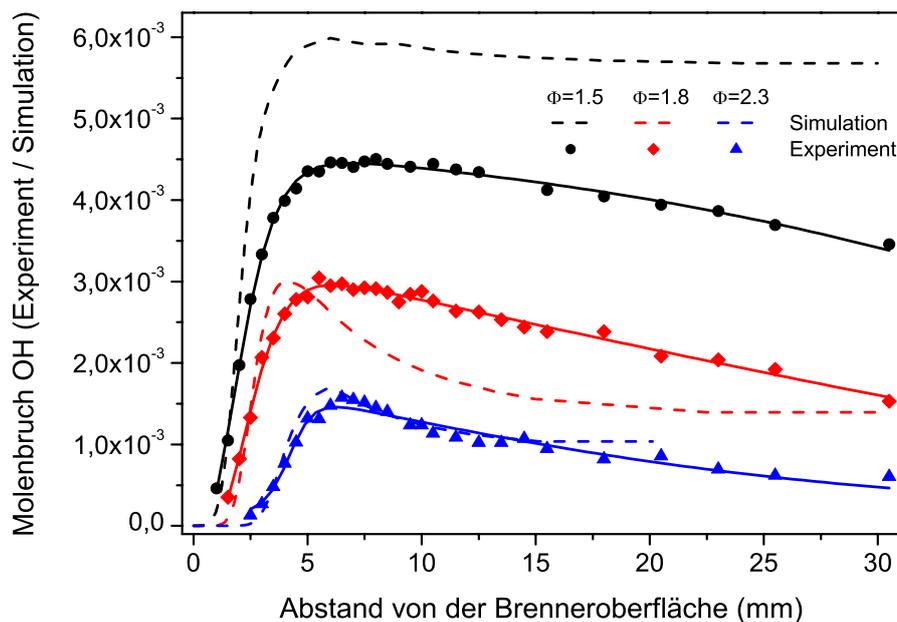


Abb. 5.29: Vergleich der experimentell bestimmten OH-Konzentrationsprofile mit Simulationsrechnungen des CHEMKIN-Paketes und dem DLR-Mechanismus [137, 188, 189].

größeren Spezies (Benzol, Naphthalin) implementiert und für die Simulation kleinerer Radikale im Prinzip nicht direkt erforderlich.

Durch eine Kooperation mit Dr. Elke Goos und Dr. Marina Braun-Unkhoff (DLR, Stuttgart) ergab sich die Möglichkeit, diesen Mechanismus auf die verschiedenen, hier untersuchten Propenflammen anzuwenden. Dieser Mechanismus ist in erster Linie für kohlenstoffhaltige Brennstoffe bis C_6 unter Hochdruckbedingungen bis ≈ 10 bar entwickelt und optimiert [189] worden, sollte aber auch unter Niederdruckbedingungen die Prozesse gut wiedergeben.

OH-Radikal

Das OH-Radikal als ubiquitäres Spezies eignet sich sehr gut für eine erste Beurteilung der Simulationsrechnungen mit dem DLR-Mechanismus. In Abb. 5.29 sind die Ergebnisse der Simulationsrechnungen den experimentellen Daten für drei Propenflammen ($\Phi = 1.5$, $\Phi = 1.8$ und $\Phi = 2.3$) gegenübergestellt. Sowohl beim Verlauf als auch der Position der maximalen Konzentration ist eine sehr gute Übereinstimmung für alle Flammen zwischen Simulationsrechnungen und Experiment zu beobachten. In der Beurteilung der absoluten Konzentrationen ist zwischen den einzelnen Flammen zu differenzieren. Bei der brennstoffreichsten Propenflamme ($\Phi = 2.3$) in diesem Vergleich kann eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment festgestellt werden. Mit abnehmender Stöchiometrie ist allerdings eine leichte Diskrepanz zu beobachten. Bei der OH-Konzentration der Propen ($\Phi = 1.5$)-Flamme beträgt der Unterschied in den absoluten Konzentrationen zwischen Experiment und Simulation einen Faktor 0,5, wobei das

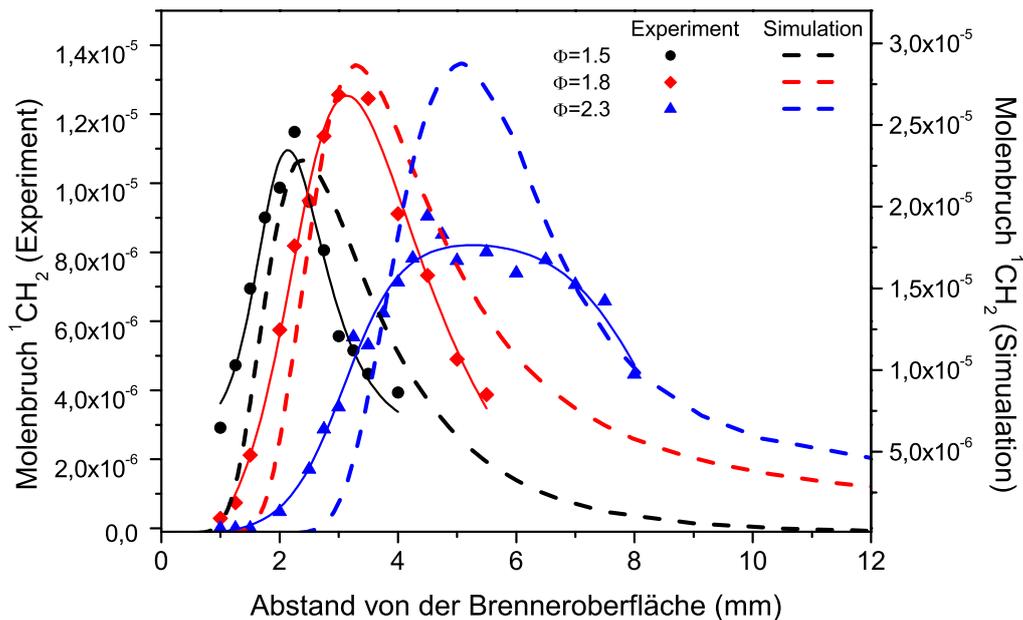


Abb. 5.30: Vergleich der experimentell bestimmten $^1\text{CH}_2$ -Konzentrationsprofile mit Simulationsrechnungen des CHEMKIN-Pakets und dem DLR-Mechanismus [137, 188, 189].

Modell die Konzentration überschätzt.

Gegenüber den vorangegangenen LIF-Messungen und Simulationsrechnungen zeigt dieser Vergleich, dass die mit CRDS gemessenen Konzentrationsprofile eine signifikante Verbesserung aufweisen. Speziell für die brennstoffreichste Propen ($\Phi = 2.3$)-Flamme, bei der in der Vergangenheit noch eine Abweichung zwischen Modell und Experiment um einen Faktor 2.5 festgestellt werden musste [140], zeigen diese Messungen hier eine nahezu perfekte Übereinstimmung, die sowohl auf eine Verbesserung der Flammenmodelle als auch eine höhere Genauigkeit der experimentellen Bestimmung zurückzuführen ist.

$^1\text{CH}_2$ -Radikal

Für das $^1\text{CH}_2$ -Radikal ist der Vergleich zwischen den Simulationsrechnungen und experimentellen Daten in Abb. 5.30 gezeigt. Auch hier lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung beim Verlauf und der Position der maximalen Konzentration feststellen. Die mit zunehmender Stöchiometrie beobachtete Verbreiterung der Zone, in der das $^1\text{CH}_2$ -Radikal nachgewiesen wird, geben die Modellrechnungen gut wieder. Weiterhin ist bemerkenswert, dass auch die Simulationsrechnungen in Übereinstimmung mit den hier gemessenen Daten vorhersagen, dass die maximale $^1\text{CH}_2$ -Konzentration in der Propen ($\Phi=1.8$)-Flamme gebildet wird. In den absoluten Werten sind allerdings zum Teil Abweichungen zu beobachten, wobei hier aber der gleiche Trend wie beim OH-Radikal festzustellen ist, dass die Simulationsrechnungen die experimentell bestimmten $^1\text{CH}_2$ -Konzentration überschätzen – in diesem Falle aber um einen Faktor 2 – 2.5. Die beste Übereinstimmung wird für die Propen ($\Phi = 1.5$)-Flamme beobachtet. Mit zunehmender

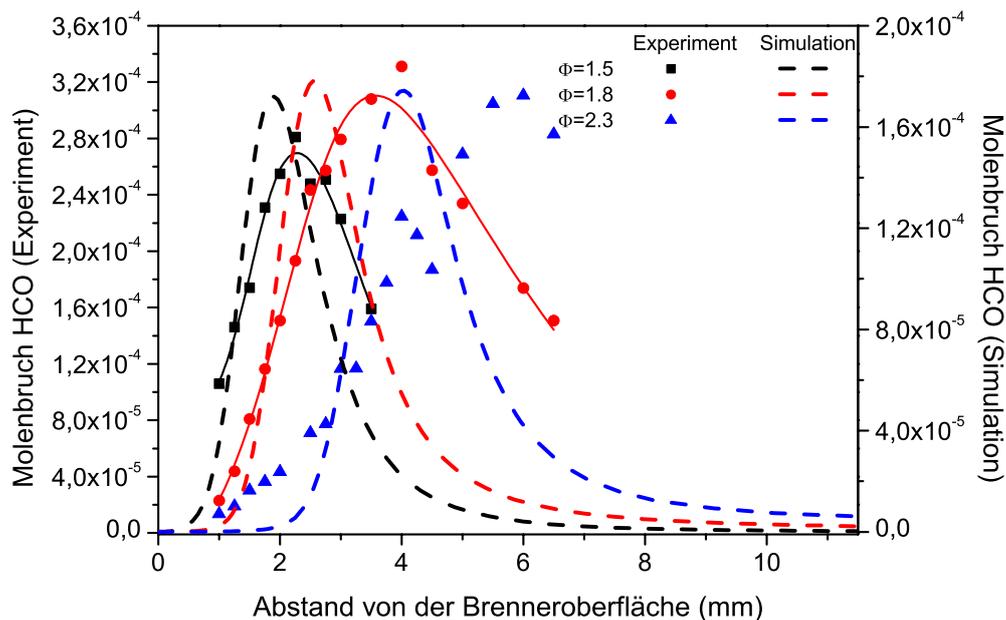


Abb. 5.31: Vergleich der experimentell bestimmten HCO-Konzentrationsprofile mit Simulationsrechnungen des CHEMKIN-Pakets und dem DLR-Mechanismus [137, 188, 189].

Stöchiometrie lässt sich dann eine geringfügig größere Diskrepanz in den absoluten Werten feststellen.

Bei diesem Vergleich und der Bewertung der Abweichungen ist zu berücksichtigen, dass hier sehr geringe Konzentrationen mit Molenbrüchen von bis 10^{-6} verglichen werden und das Modell bisher noch nicht weiter bezüglich Flammentemperatur und Reaktionsmechanismen optimiert wurde. Auch könnten Ungenauigkeiten bei den bisher bekannten Absorptionsquerschnitten für die Abweichung verantwortlich sein. Die hier erzielte Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation kann daher als sehr gut bezeichnet werden und ließe sich durch eine Sensitivitätsanalyse wahrscheinlich noch weiter verbessern.

HCO-Radikal

Auch für das HCO-Radikal lässt sich ein Vergleich zwischen Experiment und Simulation durchführen, der in Abb. 5.31 gezeigt ist. Wieder kann eine zufriedenstellende Übereinstimmung bei den maximalen absoluten Konzentrationen festgestellt werden, wobei hier allerdings die Simulationen die experimentellen Werte um einen Faktor 2 unterschätzen. Auch der in den Experimenten beobachtete Trend einer höheren HCO-Konzentration in der Propen ($\Phi=1.8$)-Flamme, sowohl gegenüber der Propen ($\Phi=1.5$)-Flamme als auch der Propen ($\Phi=2.3$)-Flamme, wird durch die Simulationen eindeutig bestätigt.

Bei der Verteilung des HCO-Radikals sowie der Position der maximalen Konzentrationen sind allerdings Unterschiede festzustellen. Die experimentellen Werte deuten durchweg auf eine deutlich breitere Verteilung des HCO-Radikals in der Flammenfront hin als es



durch die Simulationen wiedergegeben wird. Diese Abweichung könnten sich einerseits durch eine etwas inhomogenere Verteilung des HCO-Radikals in den Flammenrandzonen erklären lassen, andererseits ist der für die Simulationen verwendete DLR-Mechanismus bisher nur für hohe Drücke (10 bar) aber nicht für die bei diesen Experimenten vorherrschenden Niederdruckbedingungen (50 mbar) validiert. Die HCO-Reaktionen in dem Flammenmodell sind allerdings von dem Flammendruck sehr stark abhängig, so dass die Abweichungen auch hierin begründet sein können. Durch eine Sensitivitätsanalyse sowie die Optimierung von Reaktionsraten in dem Modell speziell für die Niederdruckbedingungen ließe sich auch hier eine Verbesserungen erzielen.

Fazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der DLR-Mechanismus die experimentellen Werte für alle drei Radikale bereits sehr gut wiedergibt. Die besten Übereinstimmungen werden für das OH- und $^1\text{CH}_2$ -Radikal erzielt. Dennoch gibt es Ansatzpunkte, die Vorhersage mit diesen Modellen noch weiter zu verbessern. Die hier diskutierten Abweichungen sind im Falle des OH-Radikals hauptsächlich auf Temperatureffekte zurückzuführen. Die OH-Konzentration ist sehr temperatursensitiv, d.h. durch eine Variation des experimentell gemessenen Temperaturprofils innerhalb der Fehlergrenzen von ± 50 K wäre auch für die brennstoffärmeren Flammen noch eine deutlich bessere Übereinstimmung zu erwarten. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit aber nicht weiter verfolgt werden, da die Rechnungen am DLR durchgeführt wurden. Speziell für das HCO-Radikal könnte durch eine Sensitivitätsanalyse sowie die Optimierung von Reaktionsraten und die Integration weiterer Reaktionen in das Modell, die speziell den Reaktionsablauf bei Niederdruckbedingungen berücksichtigen, noch eine weitere Verbesserung erzielt werden.

5.7 Untersuchung nicht-resonanter Effekte in den Ring-down Spektren

Während der Untersuchungen der Propenflammen im Niederdruckbrenner zeigte sich, dass die nicht-resonanten Ring-down Zeiten, d.h. die Basislinie der aufgenommenen CRDS-Spektren, in Abhängigkeit von der Messhöhe über der Brenneroberfläche variierte, d.h. es werden gegenüber der Ring-down Zeit der leeren Cavity zusätzliche Verluste beobachtet. Diese Variationen sind sowohl von den Flammenbedingungen als auch vom Brennstoff abhängig. Dieses Phänomen, das auch schon von anderen Autoren beobachtet wurde [39], soll daher im Folgenden für verschiedene Brennstoffe und Stöchiometrien systematisch untersucht und quantifiziert werden¹⁰.

¹⁰Es sollte aber an dieser Stelle noch einmal erwähnt werden, dass die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung von diesen Effekten nicht beeinträchtigt wird, da hierfür nicht die peak-Absorption sondern der integrierte Absorptionskoeffizient bestimmt wurde, bei dem als Basislinie die jeweilige nicht-

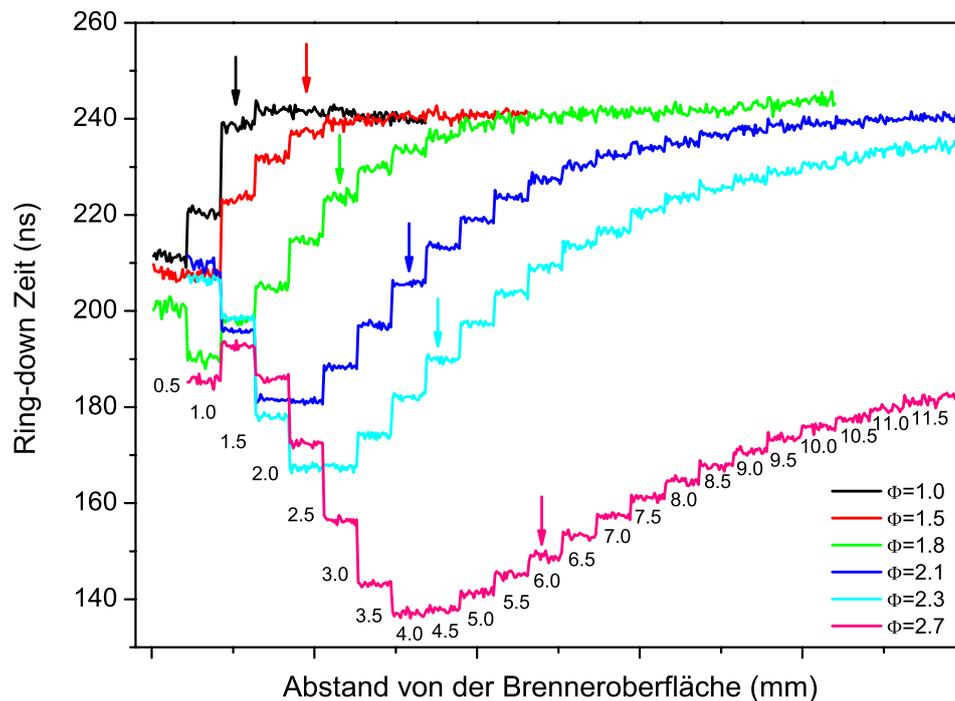


Abb. 5.32: Nicht-resonante Ring-down Zeiten für verschiedene Propenflammen, aufgenommen bei konstanter Wellenlänge im UV-Bereich. Die Pfeile symbolisieren die aus den Messungen der Chemilumineszenz abgeschätzten Position der Flammenfront.

Die Messungen werden bei verschiedenen Wellenlängen im Sichtbaren und UV durchgeführt, bei denen in den CRDS-Spektren keine schmalbandigen Absorptionsübergänge (z.B. des OH- oder HCO-Radikals) beobachtet werden. Zunächst werden die Messungen im UV bei einer Wellenlänge von 304.878 nm (32800 cm^{-1}) präsentiert. In Abb. 5.32 sind die gemessenen nicht-resonanten Ring-down Zeiten für verschiedene Höhen über der Brenneroberfläche in Propenflammen unterschiedlicher Stöchiometrie gezeigt. Bei der stöchiometrischen ($\Phi = 1.0$) und leicht brennstoffreichen Propen ($\Phi = 1.5$)-Flamme wird sehr nahe der Brenneroberfläche eine nicht-resonante Ring-down Zeit von ungefähr 210 ns beobachtet. Mit zunehmendem Abstand steigt die nicht-resonante Ring-down Zeit in kleinen Schritten bis auf einen konstanten Wert von $\approx 240\text{ ns}$ an, der bei 2 mm bzw. 3 mm erreicht wird. Betrachtet man die noch brennstoffreicheren Propenflammen ($\Phi = 1.8 - 2.7$), so zeigt sich, dass mit zunehmendem Abstand von der Brenneroberfläche die nicht-resonante Zeit zunächst auf ein Minimum abfällt, um dann bei größeren Abständen wieder auf einen konstanten Wert anzusteigen. Mit zunehmender Stöchiometrie lassen sich dabei zwei Trends beobachten: zum einen fällt die Ring-down Zeit deutlich niedriger aus und zum anderen verschiebt sich die Position des Minimums zu größeren Abständen von der Brenneroberfläche. Die Lage der Flammenfronten, die durch Messungen der Chemilumineszenz abgeschätzt werden konnten (vgl. Kap. 5.2.3),

resonante Ring-down Zeit diene.

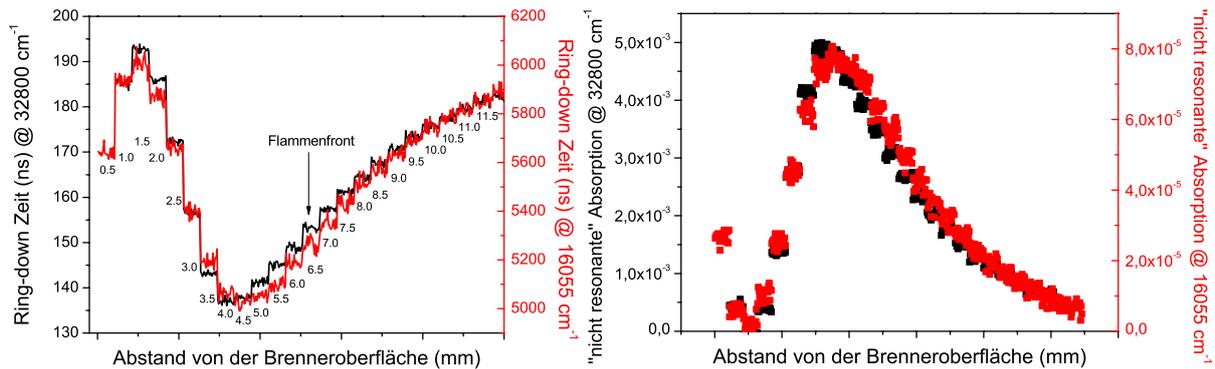


Abb. 5.33: Vergleich der nicht-resonante Effekte bei zwei verschiedenen Wellenlängen im sichtbaren und UV am Beispiel der Propen ($\Phi = 2.7$)-Flamme. Links: Gegenüberstellung der nicht-resonanten Ring-down Zeiten in Abhängigkeit von der Messhöhe über der Brenneroberfläche. Rechts: die aus diesen Daten berechnete "nicht-resonante" Absorption.

sind in Abb. 5.32 durch die Pfeile symbolisiert. Die größten zusätzlichen Verluste, d.h. die minimalen Ring-down Zeiten, werden demnach durchwegs deutlich vor der Flammenfront beobachtet. Messungen bei einer weiteren Wellenlänge im UV bei 303.03 nm (33000 cm^{-1}) bestätigen diese Trends und zeigen nahezu identische Verluste bei der absoluten Absorption.

Die gleichen Messungen werden bei einer deutlich anderen Wellenlänge von 622.858 nm (16055 cm^{-1}) im sichtbaren Wellenlängenbereich mit einem anderen Resonatorspiegelsatz wiederholt. Aufgrund der höheren Güte dieser Resonatorspiegel werden hier längere Ring-down Zeiten von $6\text{ }\mu\text{s}$ gegenüber 250 ns beobachtet. Auch bei diesen Experimenten zeigen sich die gleichen Trends, wie in Abb. 5.33 links deutlich am Beispiel der brennstoffreichsten Propen ($\Phi = 2.7$)-Flamme zu erkennen ist, wobei die Änderungen in den Abklingzeiten deutlich extremer ausfallen. Ein Vergleich mit den Messungen im UV, die ebenfalls in dieser Abbildung dargestellt sind, zeigt, dass sich die relativen Änderungen bei zwei deutlich verschiedenen Wellenlängen nahezu identisch verhalten. Die absoluten Verluste, d.h. die Absorption pro Durchgang, sind allerdings im Sichtbaren deutlich geringer (vgl. Abb. 5.33 rechts).

Für eine Erklärung dieser zusätzlichen Verluste kommen mehrere Ursachen in Betracht: eine breitbandige Untergrundabsorption, verschiedene Streuprozesse sowie der Einfluss des Temperaturgradienten in der Flamme.

Ein breitbandiger Absorber könnte zwar anhand der Messungen im UV in Erwägung gezogen werden, allerdings sprechen die vergleichbaren Beobachtungen im roten Wellenlängenbereich dagegen. Streuprozesse aufgrund größerer Teilchen (Mie-Streuung) kommen ebenfalls nicht in Betracht. Zwar entstehen in diesen brennstoffreichen Propenflammen auch größere aromatische Verbindungen (Benzol, Naphtalin), die weiter zu PAH und Rußteilchen reagieren. Die zusätzlichen Verluste treten aber durchwegs nahe bzw. unterhalb der Reaktionszone auf, wo diese Verbindungen bisweilen gar nicht oder nur in

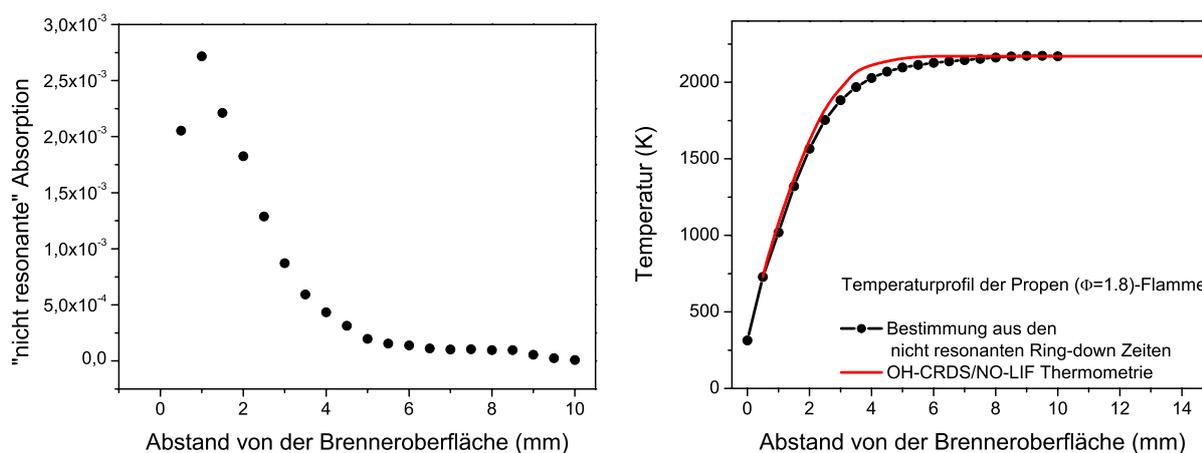


Abb. 5.34: Links: Auftragung der nicht-resonanten Absorption gegen die Messhöhe über der Brenneroberfläche. Rechts: Integrierte Kurve aus der linken Auftragung; die Randbedingungen der Integration sind durch gemessenen Temperatur im Abgas der Flamme $T_{Abgas} = 2171$ K bei $h = 10$ mm und der Temperatur des Brennstoff/Oxidatorgemisches von $T_{Edukte} = 313.15$ K bei $h = 0$ mm gegeben. (Daten für die Propenflamme der Stöchiometrie $\Phi = 1.8$).

zu vernachlässigenden Konzentrationen entstehen [142].

Eine plausible Erklärung für diese nicht-resonanten Effekte ist die Beeinflussung des Laserstrahls in der Flammenregion aufgrund eines Temperaturgradienten (*beam-steering*). Die Temperaturunterschiede in der Flamme führen zu geringen Unterschieden in den Brechungsindizes der Gasphase, die wie eine "thermische Linse" wirken können. Durch den langen Absorptionsweg bei der CRDS, der mit einem mehrfachen Probendurchtritt verbunden ist, werden diese Einflüsse besonders deutlich.

Da die nicht-resonante Ring-down Zeit bei großen Abständen über der Brenneroberfläche konstant ist, wurde versucht, diese zusätzlichen Verluste zu quantifizieren. Dies erfolgt dabei aus den nicht-resonanten Ring-down Zeiten τ_0 der Spektren und der Ring-down Zeit der leeren Cavity $\tau_{0-\infty}$ nach folgender Gleichung:

$$A_{Verluste} = \frac{d}{c} \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_{0-\infty}} \right) \quad (5.5)$$

Abbildung 5.34 links zeigt diese zusätzliche Absorption $A_{Verluste}$ berechnet für die Propen ($\Phi=1.8$)-Flamme. Unter der Annahme, dass sich die zusätzlichen Verluste proportional zum Temperaturgradienten dT/dh verhalten, wäre entsprechend der Temperaturgradient bei einer Höhe von 1 mm am größten.

Aus diesen Überlegungen heraus kann durch Integration der Kurve in Abb. 5.34 links ein Temperaturprofil berechnet werden, das in Abb. 5.34 rechts gezeigt ist. Die hierfür notwendigen Randbedingungen sind für $h = 10$ mm die gemessene Flammentemperatur im Abgas $T_{Abgas} = 2171$ K sowie für $h = 0$ mm die Temperatur des Brenn-



gas/Oxidatorgemisches $T_{Edukte} = 313.15 \text{ K}$, das der temperierten Brenneroberfläche des McKenna-Brenners entspricht.

Der hieraus resultierende Temperaturverlauf ist den experimentell bestimmten OH-CRDS und NO-LIF Temperaturprofilen (vgl. Kap. 5.4) in Abb. 5.34 rechts gegenübergestellt und zeigt eine gute Übereinstimmung mit diesen. Auch für die weiteren Propenflammen lassen sich nach dieser Methode ähnlich gute Übereinstimmungen erzielen. Einschränkung muss allerdings festgehalten werden, dass die integrierte Temperaturkurve den Verlauf nicht unbedingt quantitativ wiedergeben muss. Sie eignet sich aber gut, um ein qualitatives Temperaturprofil abzuschätzen.

Die hier beobachteten Ergebnisse stehen allerdings in einem Widerspruch zu Simulationsrechnungen des Strahlverlaufs in einem Ring-down Resonator. Mit Hilfe des kommerziellen Softwarepakets GENERAL LASER ANALYSIS AND DESIGN (GLAD) konnten Spuler und Linne verschiedene Resonatoren mit einer fiktiven Flamme simulieren [39]. Dabei zeigte sich, dass in Flammen unter atmosphärischen Bedingungen die Strahlwanderung (*beam steering*) einen signifikanten Effekt hervorruft. Bei Niederdruck und gleichzeitiger Verwendung von Brennern mit einem großen Matrixdurchmesser, d.h. den hier vorliegenden Versuchsbedingungen, sind die Effekte nach diesen Simulationsrechnungen aber vernachlässigbar [39]. Da die Verluste insbesondere nahe bzw. unterhalb der Reaktionszone am ausgeprägtesten sind und dort insbesondere eine Vielzahl kleinerer Teilchen und Radikale auftreten, könnten diese Verluste nach diesen Simulationen nur durch eine Streuung an diesen Teilchen hervorgerufen werden. Bestätigt wird diese Beobachtung auch von Sappey *et al.*, die die CRDS als extrem sensitiv gegenüber der Streuung an kleinen Partikeln bestätigen und für einen Nachweis atmosphärischer Partikel eingesetzt haben [194].

Allerdings müssen die bei den GLAD-Simulationen angenommenen Bedingungen nicht notwendigerweise mit den hier untersuchten Bedingungen übereinstimmen. So wird beispielsweise eine leichte Krümmung der Flammen bei den GLAD-Simulationen nicht berücksichtigt. Die Variation in den nicht-resonanten Ring-down Zeiten scheint damit auf einen überlagerten Effekt von Streuprozessen an kleinen Teilchen und eine geringfügige Strahlablenkung aufgrund des soeben diskutierten Temperaturgradienten zurückzuführen zu sein.

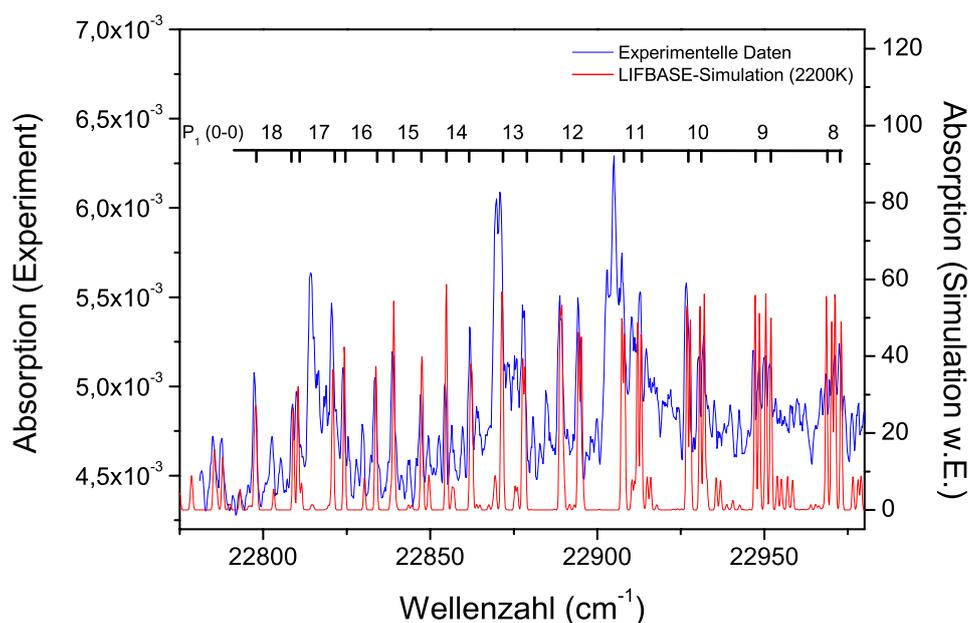


Abb. 5.35: Absorptionsspektrum einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme mit Zuordnungen einzelner Linien zu Resonanzen des CH-Radikals im elektronischen $A^2\Delta - X^2\Pi$ Übergang.

5.8 Ausblick: Detektion weiterer Spezies

Zwei weitere wichtige Spezies konnten erfolgreich in einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme im blauen Spektralbereich bei ≈ 435 nm qualitativ nachgewiesen werden. Die Abbildungen 5.35 und 5.36 zeigen das aufgenommene Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von $22800 - 22950$ cm^{-1} . Hier zeigen sich eine Vielzahl von Absorptionslinien, die außerdem von mehreren, ansteigenden breitbandigen Strukturen mit Bandenköpfen überlagert werden.

5.8.1 CH-Radikal

Mit Hilfe des Simulationsprogramms LIFBASE [136] lassen sich die meisten Linien dem elektronischen $A^2\Delta(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ Übergang des CH-Radikals zuordnen. In Abb. 5.35 sind die P_1 -Übergänge im Schwingungsband (0-0) für verschiedene Rotationszustände von $J = 8 - 18$ gekennzeichnet. Im Spektrum ist die Aufspaltung der einzelnen Rotationslinien aufgrund der Λ -Verdopplung deutlich erkennbar [13]. Da die spektroskopische Nomenklatur des OH-Radikals von Dieke und Crosswhite [129], die auch für das CH-Radikal übernommen wurde, keine gesonderte Bezeichnung für die Λ -Verdopplung beinhaltet, sind jeweils zwei Linien einem Rotationsübergang zugeordnet.

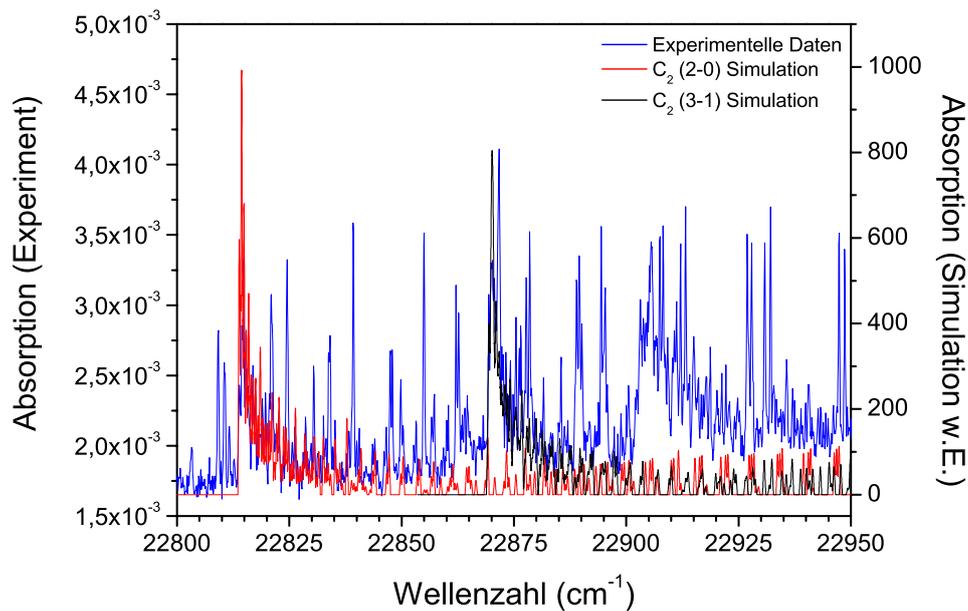


Abb. 5.36: Absorptionsspektrum einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme mit Zuordnungen einzelner Linien zu Resonanzen des C_2 -Radikals im C_2 Swan-System ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) mit $\Delta v = +2$.

5.8.2 C_2 -Radikal

Mit Hilfe der Literatur und einem Simulationsprogramm lassen sich auch die verbleibenden Strukturen eindeutig identifizieren. Die breitbandigen, ansteigenden Strukturen können dabei verschiedenen Bandenköpfen der *Swan*-Banden des C_2 -Radikals ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) mit $\Delta v = +2$ zugeordnet werden. Abbildung 5.36 zeigt das gemessene Absorptionsspektrum zusammen mit dem simulierten Spektrum für die zwei Schwingungsbanden (2-0) und (3-1) des C_2 -Radikals. Das C_2 -Radikal ist ein weiteres wichtiges Intermediat der Verbrennungschemie, das insbesondere in brennstoffreichen Kohlenwasserstoffflammen gebildet wird und für das grünliche Leuchten einer Flamme mitverantwortlich ist. Zum Nachweis des C_2 -Radikals wird (in der Verbrennungsdiagnostik) typischerweise diese *Swan*-Bande ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) genutzt, deren Vibrationsbanden sich allerdings über einen weiten Bereich zwischen 340 – 780 nm erstrecken.

Aufgrund der starken Interferenzen dieser beiden Radikale in diesem Spektralbereich wird nicht weiter versucht, die Radikale auch quantitativ nachzuweisen. Für zukünftige Untersuchungen sollten hier andere Übergänge, z.B. der $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ des CH -Radikals bzw. für das C_2 -Radikal andere Schwingungsübergänge der *Swan*-Bande, in Betracht gezogen werden.



5.9 Zusammenfassung

Die Cavity Ring-down Spektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung chemischer Fragestellungen. Speziell für das Verständnis der detaillierten Prozesse bei der Verbrennung sowie der Entwicklung von Simulationsmodellen sind orts aufgelöste Messungen von Schlüsselmolekülen und der Temperaturverteilung erforderlich. In diesem Kapitel wurde der systematische Nachweis einiger dieser kleiner radikalischer Zwischenprodukte in brennstoffreichen Propenflammen präsentiert, aus deren Verbrennung wichtige Erkenntnisse für die Entstehung und Bildung von Rußvorläufermolekülen und Ruß gewonnen werden können.

Eine Einschränkung aller Absorptionstechniken ist die fehlende Ortsauflösung entlang des Absorptionsweges (*line-of-sight*-Technik). Das bedeutet, dass sich lokale Unterschiede in der Konzentrationsverteilung, die z.B. in den Randbereichen einer Flamme auftreten können, nicht auflösen lassen. Mit Hilfe von tomographischen CRDS-Messungen in Kombination mit mathematischen Rekonstruktionsmethoden konnte gezeigt werden, dass sich diese Einschränkungen überwinden lassen. Am Beispiel eines inhomogenen Testobjektes – der Flamme eines Bunsenbrenners – konnte die tomographische Rekonstruktion sehr gut demonstriert und zudem durch orts aufgelöste LIF-Messungen bestätigt werden. Weitere tomographische Messungen an den Niederdruckflammen, für die eine spezielle Brennerkammer mit einer integrierten zweidimensionalen Verschiebung der Brennermatrix konstruiert wurde, zeigten, dass bei diesen Flammen die Variation der räumlichen Verteilung gering ist und bei diesen Untersuchungen vernachlässigt werden kann.

Für eine quantitative Untersuchung ist weiterhin die genaue Bestimmung des Temperaturverlaufes innerhalb der Flammen erforderlich. Bei Standardtechniken, wie der laserinduzierten Fluoreszenz, müssen dafür bislang in brennstoffreichen Flammen temperatursensitive Additive, wie z.B. das NO-Radikal, eingebracht werden, die allerdings entscheidend in den Ablauf der Verbrennungsprozesse eingreifen. Durch die hier vorgestellten Temperaturmessungen konnte gezeigt werden, dass bei einem Einsatz der sensitiven CRDS auf eine Dotierung der Flamme verzichtet werden kann, wobei das OH-Radikal als "natürliche" molekulare Temperatursonde eingesetzt wird.

Neben dem Hydroxylradikal (OH) konnten mit dem Methylen- und Formylradikal ($^1\text{CH}_2$, HCO) erfolgreich zwei weitere radikalische Intermediate in unterschiedlichen Propenflammen nachgewiesen werden, deren Detektion mit anderen Methoden bislang nicht gelungen ist. Für Brennstoff/Sauerstoff-Zusammensetzungen zwischen $\Phi = 1.5$ und $\Phi = 2.7$ (C/O-Verhältnis 0.5 – 0.9) wurden Konzentrationsprofile für die einzelnen Radikale erstellt. Darüber hinaus gelang ein qualitativer Nachweis weiterer wichtiger Moleküle. Im sichtbaren Spektralbereich bei 650 nm konnten erstmals Resonanzen des H_2O -Moleküls mittels der CRDS nachgewiesen werden. Untersuchungen mit verschiedenen Brennstoffen zeigten, dass dieser Spektralbereich frei von weiteren Interferenzen anderer Intermediate ist und eröffnet damit die Perspektive, zukünftig das Verbrennungsprodukt H_2O auch



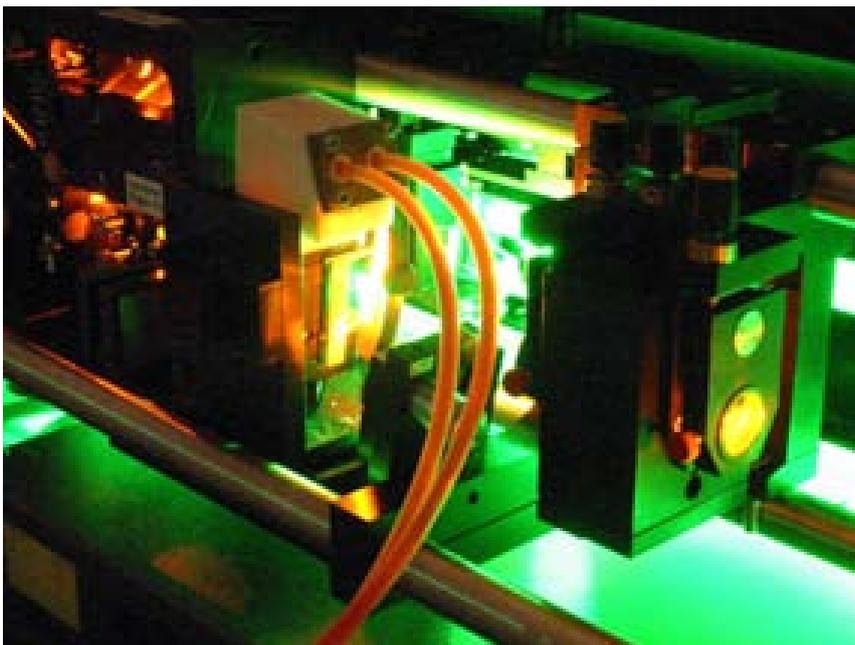
in kleinsten Konzentrationen nachzuweisen. Ebenfalls im sichtbaren Spektralbereich bei 430 nm konnten mit dem CH- und C₂-Radikal zwei weitere bedeutende Intermediate der Verbrennungschemie qualitativ nachgewiesen werden, die in vielen Flammen ebenfalls nur in sehr geringen Konzentrationen gebildet werden.

Die experimentell bestimmten Konzentrationsverläufe werden einem Vergleich mit Simulationsrechnungen unterzogen, die in Zusammenarbeit mit der DLR Stuttgart durchgeführt wurden. Diesen Simulationsrechnungen liegt ein Reaktionsmechanismus für langkettige Brennstoffe zu Grunde, der an neueste Erkenntnisse angepasst wurde. Der Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt, dass der DLR-Mechanismus die experimentellen Werte für alle drei Radikale bereits sehr gut wiedergibt. Die besten Übereinstimmungen werden für das OH- und ¹CH₂-Radikal erzielt. Speziell für das HCO-Radikal, bei dem noch deutlichere Abweichungen festzustellen sind, ließen sich durch eine Sensitivitätsanalyse, Optimierung von Reaktionsraten sowie durch die Integration weiterer Reaktionen in das Modell noch weitere Verbesserungen erzielen.

Kapitel 6

CRDS zur Bestimmung des ASE-Anteils im Laserlicht

Die Cavity Ring-down Spektroskopie eignet sich nicht nur für den hochsensitiven Nachweis von gering konzentrierten Substanzen, sondern kann auch zur Charakterisierung von Lasereigenschaften eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige Methode entwickelt, den Anteil der verstärkten spontanen Emission (*Amplified Spontaneous Emission, ASE*) im Laserlicht bei schmalbandigen Lasern mittels der CRDS zu bestimmen. Nach einer Einführung in die Ursachen und Entstehung von ASE (Kap. 6.1) wird dieses neue Messprinzip vorgestellt (Kap. 6.2) und experimentell für zwei verschiedene Lasersysteme angewendet (Kap. 6.4). Zum Abschluss wird der mögliche Einfluss der ASE auf die Qualität und Quantität von CRDS-Messungen diskutiert (Kap. 6.5).





6.1 Verstärkung der spontanen Emission (ASE)

Neben der Bandbreite der Laserstrahlung ist die spektrale Reinheit ein entscheidender Ausgangsparameter von Lasern. Sie wird vor allem durch die Verstärkung der spontanen Emission (ASE = Amplified Spontaneous Emission) bestimmt, die einen breitbandigen Untergrund um das eigentliche Lasersignal bildet. Die ASE resultiert aus einem zusätzlichen Anschwingen einer Laseraktivität an optischen Oberflächen im Laser. Da ihre Emission nicht von wellenlängenselektierenden Elementen (Gitter/Etalon) bestimmt wird, erfolgt eine Verstärkung über den vollständigen Emissionsbereich des jeweiligen laseraktiven Mediums.

In konventionellen Farbstofflasern befindet sich im Laserresonator üblicherweise eine Quarzglasküvette mit einer Farbstofflösung (vgl. Abb. 4.4). Die (Glas-)Oberflächen dieser Küvette können beispielsweise je nach Justage und Design des Lasers als zusätzliche Resonatorspiegel wirken und ein unerwünschtes Anschwingen dieser weiteren Laseraktivität (ASE) bewirken. Die ASE verlässt den Resonator durch den Auskoppelspiegel auf der gleichen Achse wie die Laserstrahlung und kann daher in den nachfolgenden Verstärkerstufen des Lasers in hohem Maße intensiviert werden.

Die verstärkte spontane Emission ist damit eine Störquelle im Laserlicht, die einerseits durch die unerwünschte Anregung anderer spektraler Resonanzen das Signal/Rausch-Verhältnis herabsetzt, und andererseits auch noch eine von der Laseremission abweichende Polarisation aufweisen kann. Beides kann zu unerwünschten Effekten auf das Messsignal führen und letztlich die Genauigkeit einer Messung deutlich beeinträchtigen [195]. Für moderne, kommerziell erhältliche Farbstofflaser wird heutzutage der ASE-Anteil am Laserlicht vom Hersteller je nach Modell mit $10^{-2} - 10^{-3}$ spezifiziert¹. Durch eine Frequenzverdopplung (SHG) wird die ASE im Laserlicht nahezu vollständig unterdrückt, da dieser nichtlineare optische Prozess eine genaue Phasenanpassung und damit eine hohe spektrale Reinheit erfordert. Die verstärkte spontane Emission ist damit im Wesentlichen auf der fundamentalen Wellenlänge eines Lasers von praktischer Bedeutung.

Aufgrund des großen Intensitätsunterschiedes zwischen dem intensiven schmalbandigen Anteil und dem schwachen breitbandigen Untergrund ist die Messung des ASE-Anteils bei schmalbandigen Laser recht schwierig. Die meisten Diagnoseinstrumente haben weder einen ausreichend großen dynamischen Messbereich noch können sie unterschiedliche Intensitäten über mehrere Größenordnungen exakt auflösen.

In den meisten Fällen wird die ASE daher lediglich qualitativ bestimmt. Dies geschieht z.B. indem der Laserstrahl auf ein Etalon gelenkt und das entstehende Ringmuster auf einem Schirm bzw. mit einer CCD-Kamera beobachtet wird. Durch die visuelle Beurteilung des Kontrastes der Etalon-Ringe kann bei der Laserjustage der ASE-Anteil entsprechend reduziert werden. Für eine quantitative Bestimmung des ASE-Anteils wird der Laserstrahl üblicherweise mit einem Gitter spektral aufgespalten und die mit Photodi-

¹Verkaufsprospekt LPD 3000 der Firma Lambda Physik, Göttingen.



den gemessenen Intensitäten des Laserlichts und des ASE-Untergrundes ins Verhältnis gesetzt [196–198]. Noch präziser ist die Aufnahme der vollständigen Laseremission in kleinen Wellenlängenschritten mit einem Spektrometer [199], wobei auch hier die Intensitäten von Laserlicht und ASE-Untergrund ins Verhältnis gesetzt werden.

Für diese Methoden sind allerdings, aufgrund des hohen Intensitätsunterschiedes zwischen Laserstrahl und ASE kalibrierte Neutraldichtefilter für eine präzise Messung unerlässlich. Eine weitere Einschränkung all dieser Methoden ist zudem der hohe zeitliche Aufwand. So ist eine Messung auf Einzelpuls-Niveau in der Regel nicht möglich.

6.2 Prinzip der ASE-Bestimmung für schmalbandige Laser mittels der CRDS

In Kapitel 4 wurde eine zu große Bandbreite des Lasers im Vergleich zur molekularen Resonanz als Störquelle identifiziert, die generell zu multiexponentiellen Abklingkurven führt und damit die Auswertung von CRD-Spektren deutlich erschweren kann. Auf der anderen Seite kann man sich diesen Effekt auch zu Nutze machen, um den ASE-Anteil im Laserlicht sehr einfach und akkurat zu bestimmen. Entsprechende Messungen hierzu wurden erstmalig im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

Die Grundidee besteht darin, gezielt einen nicht-monoexponentiellen Abfall einer Ring-down Kurve zu erzeugen, indem die zentrale Laserwellenlänge auf einen starken Absorptionsübergang abgestimmt wird. Bei einem idealen, schmalbandigen Laser (ohne ASE) würde diese Ring-down Kurve einem streng monoexponentiellen Verlauf entsprechen. Der spektrale Bereich der ASE kann sich hingegen über den gesamten Emissionsbereich des Laserfarbstoffes erstrecken, der oftmals mehrere 10 nm beträgt [113]. Dieser Anteil im Laserlicht wird nicht durch die Absorption geschwächt und klingt daher mit der Ring-down Zeit des leeren Resonators ab. Die resultierende Abklingkurve ist entsprechend eine Überlagerung zweier Exponentialkurven mit einer kurzen Abklingzeit (τ_{Abs}) und einer langen Abklingzeit (τ_{cavity}), d.h. die Ring-down Kurve entspricht einem biexponentiellen Verlauf:

$$I_{CRD}(t) = y_0 + \underbrace{A_{Abs} \cdot e^{-(t-t_0)/\tau_{Abs}}}_{Absorption} + \underbrace{A_{cavity} \cdot e^{-(t-t_0)/\tau_{cavity}}}_{ASE} \quad (6.1)$$

Aus den Anteilen dieser beiden Exponentialkurven an der resultierenden Ring-down Kurve lässt sich entsprechend der ASE-Anteil bestimmen, indem die Amplituden A_{Abs} und A_{cavity} ins Verhältnis gesetzt werden. Je niedriger der ASE-Anteil im Laserpuls ist, desto geringer fällt die Amplitude A_{cavity} gegenüber der Amplitude A_{Abs} ins Gewicht. Für eine erfolgreiche Anwendung dieser Methode müssen dabei folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Linienbreite des Laserpulses muss deutlich schmaler sein als die Linienbreite des Absorptionsüberganges. Die Schmalbandigkeit des Laserstrahls im Vergleich



zum Absorptionsübergang ist wichtig, da anderenfalls Linienbreiteneffekte (vgl. Kap. 4.1) zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen können.

- Es muss ein signifikanter Unterschied zwischen der resonanten und nicht-resonanten (d.h. leerer Cavity) Ring-down Zeit bestehen. Im sichtbaren Spektralbereich, in dem üblicherweise die fundamentale Wellenlänge von Farbstofflasern liegt, finden sich hierfür eine Vielzahl starker, atomarer Resonanzen.
- Das spektrale Profil des ASE-Anteils muss breiter sein als das des Absorptionsübergangs.

Diese Randbedingungen sind jedoch relativ leicht zu erfüllen: Die Bandbreiten moderner Farbstofflaser liegen in den meisten Fällen bereits im richtigen Bereich. Andernfalls kann auch in einem gewissen Rahmen die Linienbreite der Resonanz über die Temperatur eingestellt werden (vgl. Kap. 3.4.2), um die effiziente schmalbandige Absorption der zentralen Wellenlänge zu realisieren.

6.3 Besonderheiten des experimentellen Aufbaus

Die Untersuchungen werden mit einem schmalbandigen Farbstofflaser (ScanMate 2E, Lambda Physik) durchgeführt, der von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Quantel Brilliant B) mit einer Leistung von 450 mJ/Puls und einer Repetitionsrate von 10 Hz bei einer Pulsdauer von 5 ns gepumpt wird. Als laseraktives Medium wird der Farbstoff Rhodamin B ($c=0.22$ g/l, Lösungsmittel Methanol) verwendet. Die Bandbreite des Farbstofflasers ist vom Hersteller für das interne wellenlängenselektierende Gitter mit 0.142 cm^{-1} und bei zusätzlicher Verwendung eines Etalons mit 0.0172 cm^{-1} bei einer Wellenlänge von 566 nm spezifiziert. Die korrekte Synchronisation zwischen wellenlängenselektierendem Gitter und Etalon wird fortlaufend während der Messungen mit einem Monitoretalon kontrolliert. Um einen möglichst geringen ASE-Untergrund bei den Messungen zu gewährleisten, wird der Laser nur mit Oszillator und Vorverstärker jedoch ohne den Hauptverstärker betrieben.

Der experimentelle Aufbau zur ASE-Bestimmung ist in Abb. 6.1 gezeigt. Zur Verbesserung des Strahlprofils befindet sich im Strahlengang zwischen Farbstofflaser und Cavity ein Keplerteleskop bestehend aus zwei plankonvexen Linsen mit den Brennweiten $f = 100\text{ mm}$ und $f = 200\text{ mm}$, zwischen denen sich im Brennpunkt eine Lochblende befindet. Zur Kontrolle der Wellenlängen und der Laserbandbreite wird über einen Strahlteiler, der sich zwischen Teleskop und Cavity befindet, ein Teil des Laserpulses in ein Wavemeter (Burleigh WA-5500) eingekoppelt.

Der Resonator besteht aus zwei hochreflektierenden Spiegeln (Newport Mirrors - vgl. Tab. 3.2), die sich im Abstand von 55.5 cm befinden (g-Wert 0.445, vgl. Kap. 2.3.3). Die Detektion und Datenaufnahme entsprechen im Wesentlichen dem in Kap. 3.1.3 vorgestellten Aufbau, wobei in diesen Experimenten die Detektionsbandbreite durch

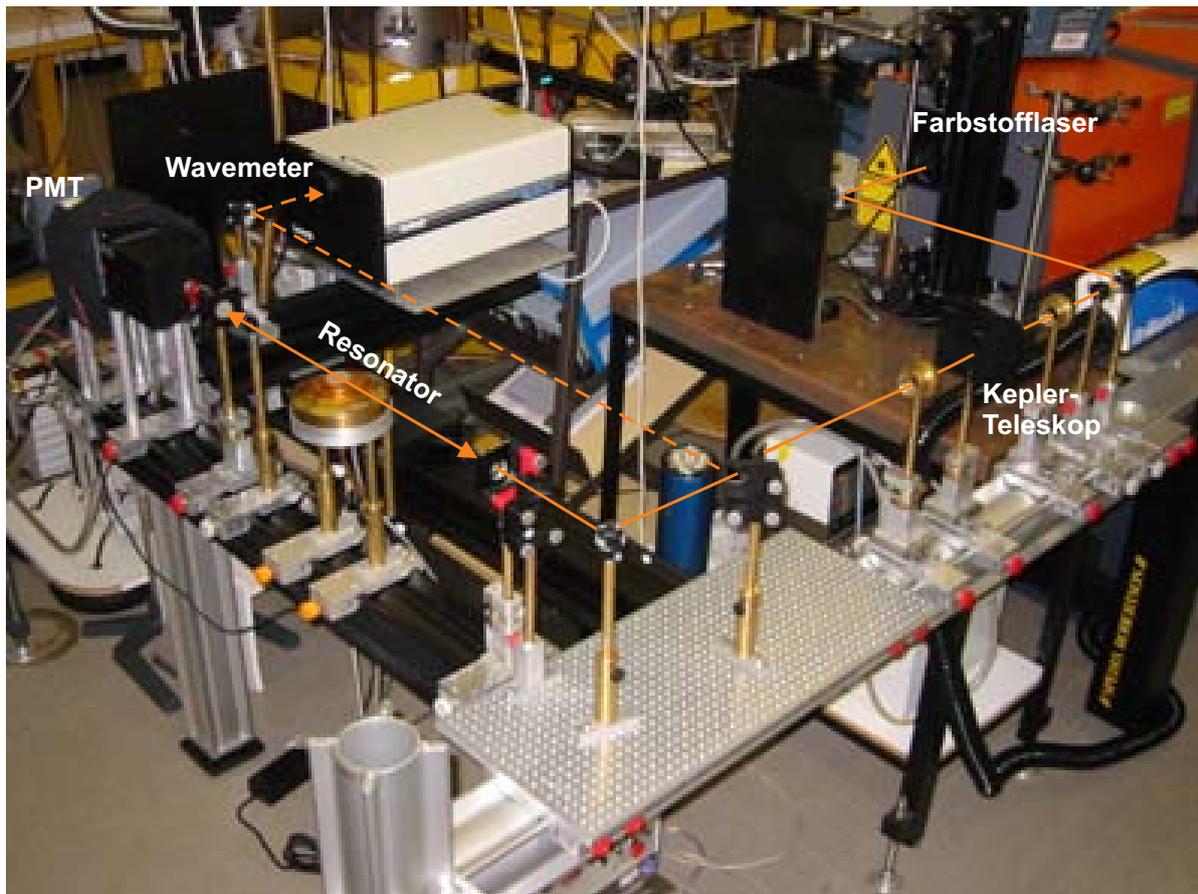


Abb. 6.1: Experimenteller Aufbau bei den ASE-Messungen mit eingezeichnetem Strahlverlauf.

einen OG570-Farbglassfilter sowie zwei Neutralsdichtefilter auf Wellenlängen ≥ 575 nm beschränkt wird.

Als Absorber mit einer hohen Absorptionsstärke werden in diesem Experiment die D-Linien von atomarem Natrium gewählt, das durch Einbringen von Natriumchlorid (NaCl) in eine laminare, vorgemischte Methan/Luft-Flamme ($\Phi = 1.3$) erzeugt wird, die von einem McKenna-Brenner mit einem Matrixdurchmesser von 2.7 cm stabilisiert wird. Die Durchflussraten (CH_4 : 0.59 slm und Luft: 4.29 slm) werden mit Hilfe von kalibrierten Massendurchflussreglern (Mykrolis Tylan FC 2900/2910) eingestellt und geregelt. Zudem wird die Brennermatrix mit Hilfe eines Thermostaten auf 25 °C temperiert. Zum Einbringen von NaCl in die Flamme ist eine Gaswaschflasche mit einer gesättigten, wässrigen NaCl-Lösung zwischen Massendurchflussregler und McKenna-Brenner geschaltet. Durch eine Überbrückung an der Gaswaschflasche kann bei konstantem Gesamtfluss die anteilige Durchflussmenge des Brenngasgemisches durch die NaCl-Lösung variiert und damit entsprechend die Natrium-Konzentration in der Flamme eingestellt werden. Abbildung 6.2 zeigt Fotos der laminaren Methan/Luft-Flamme in Abhängigkeit der zugesetzten Natrium Konzentration.



Abb. 6.2: Laminare Methan/Luft-Flamme stabilisiert an einem McKenna-Brenner mit unterschiedlichen – von links nach rechts zunehmenden – Natrium-Konzentrationen.

6.4 Ergebnisse

6.4.1 Absorptionsspektrum der Natrium D-Linien

Die korrekte Justage des Farbstofflasers wird zunächst mit Hilfe eines Monitoretalons verifiziert. Als zusätzliche Kontrolle der schmalbandigen Justage wird darüber hinaus ein Absorptionsspektrum der Natrium D-Linien² aufgenommen und eine Analyse der Linienform durchgeführt. Damit können Aussagen darüber getroffen werden, ob neben den natürlichen Verbreiterungsmechanismen (Doppler, Stoß, etc.) auch der Laserpuls einen signifikanten Anteil an der Verbreiterung der Spektrallinie aufweist, d.h. nicht optimal im schmalbandigen Modus operiert.

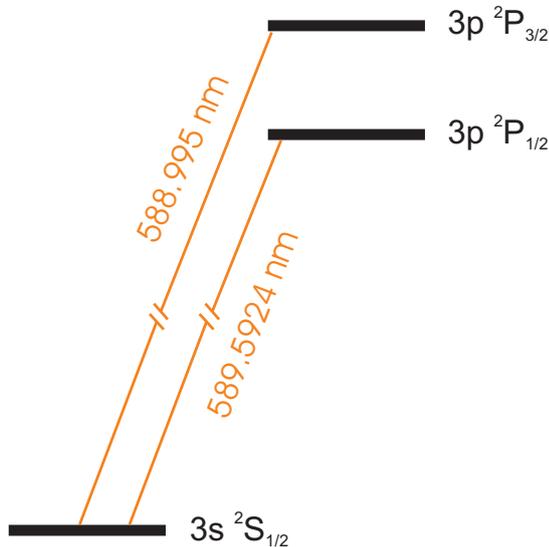


Abb. 6.3: Energieniveauschema der Natrium D-Linien.

Das Spektrum der Natrium D-Linien mit aufgelöster Feinstruktur ist in Abb. 6.4 links gezeigt. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung im angeregten p-Niveau ist der Übergang in zwei Spektrallinien aufgespalten – die D₁-Linie bei 589.5924 nm (16960.87 cm⁻¹) entspricht einem 3p ²P_{1/2} - 3s ²S_{1/2} Übergang und die D₂-Linie bei 588.9950 nm (16978.07 cm⁻¹) wird durch einen 3p ²P_{3/2} - 3s ²S_{1/2} Übergang hervorgerufen (vgl. Abb. 6.3) [119]. Für die Analyse der Linienform wird ein hochaufgelöstes Absorptionsspektrum der schwächeren Natriumresonanz 3p ²P_{1/2} - 3s ²S_{1/2} aufgenommen, das in Abb. 6.4 rechts gezeigt ist. Die Linienform der Resonanz kann sehr gut durch ein Voigtprofil

beschrieben werden mit einem entsprechenden Gaußanteil von $\Delta\omega_{\text{Gauß}} = 0.11 \text{ cm}^{-1}$ und einem Lorentzanteil von $\Delta\omega_{\text{Lorentz}} = 0.18 \text{ cm}^{-1}$. Der Gaußanteil – resultierend aus der

²Die Bezeichnung der D-Linien geht auf Joseph von Fraunhofer zurück, der das Spektrum des Sonnenlichts analysiert hat. Die von den angeregten Elementen im heißen Inneren der Sonne emittierte Schwarzkörperstrahlung wird in den kälteren, äußeren Zonen der Sonne teilweise absorbiert. Die stärksten dieser Absorptionslinien wurden von Fraunhofer selbst mit Buchstaben bezeichnet und sind z.B. auf Wasserstoff (C und F), Kalzium (H und K) oder Natrium (D) zurückzuführen.

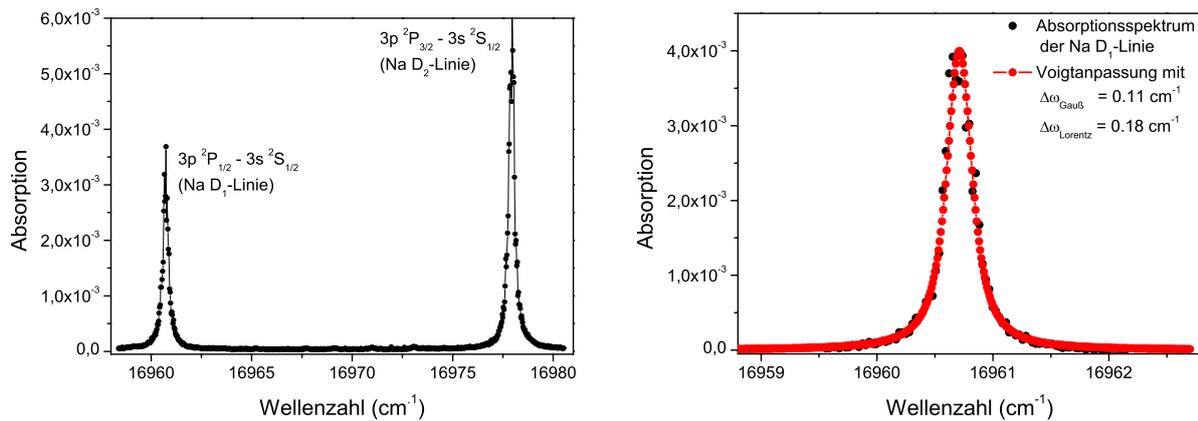


Abb. 6.4: Links: Spektrum der Natrium D-Linien. Rechts: hochaufgelöstes Absorptionsspektrum der $3p\ ^2P_{1/2} - 3s\ ^2S_{1/2}$ Resonanz.

Doppler-Verbreiterung – entspricht dabei einer Flammentemperatur von ≈ 2000 K und steht in gutem Einklang mit dem bei diesen Flammenbedingungen theoretisch zu erwartenden Wert. Der dominante Anteil bei der Linienform ist durch den Lorentzanteil und damit der Stoßverbreiterung gegeben³.

Da die genaue Stoßumgebung in der Flamme nicht bekannt ist, kann die Stoßverbreiterung nicht exakt berechnet, sondern nur mit Hilfe der Literatur abgeschätzt werden. Jongerius *et al.* untersuchten in den 80iger Jahren für atmosphärische Flammen im Temperaturbereich von 1400 – 2300 K den Einfluss verschiedener Stoßpartner auf die Linienverbreiterung der Natrium D-Linien [201, 202]. Mit Hilfe dieser Parameter kann ein theoretischer Lorentzanteil in der Flamme von $\Delta\omega_{\text{Lorentz}} = 0.13 - 0.18\ \text{cm}^{-1}$ abgeschätzt werden, der sehr gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Der große Anteil der Stoßverbreiterung wird darüber hinaus auch durch Messungen an anderen Alkaliometallen bestätigt: Settersten und Linne bestimmten beispielsweise für atomares Kalium einen Gaußanteil von 1.8 GHz und Lorentzanteil von 3.7 GHz bei 770.11 nm [203] – dies entspricht $\Delta\omega_{\text{Gau\ss}} = 0.06\ \text{cm}^{-1}$ bzw. $\Delta\omega_{\text{Lorentz}} = 0.12\ \text{cm}^{-1}$.

Die gemessene Linienform wird durch diesen Vergleich mit den theoretischen Werten sehr gut bestätigt und ist zusätzlich zum Monitoretalon ein weiteres Indiz, dass der Laser mit Etalon im schmalbandigen Betrieb läuft.

6.4.2 Optimierung der Parameter

Für die optimalen Bedingungen bei der Bestimmung des ASE-Anteils sollten sich einerseits die Ring-down Zeiten von Absorption τ_{Abs} und leerer Cavity τ_{leer} deutlich unterscheiden, was durch eine hohe Natrium-Konzentration in der Flamme erreicht werden

³Die natürliche Linienbreite des Natriumatoms – berechnet aus der Lebensdauer der angeregten Zustände [200] – beträgt für die D_1 -Linie $3.30 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ bzw. D_2 -Linie $3.28 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ und kann daher vernachlässigt werden.

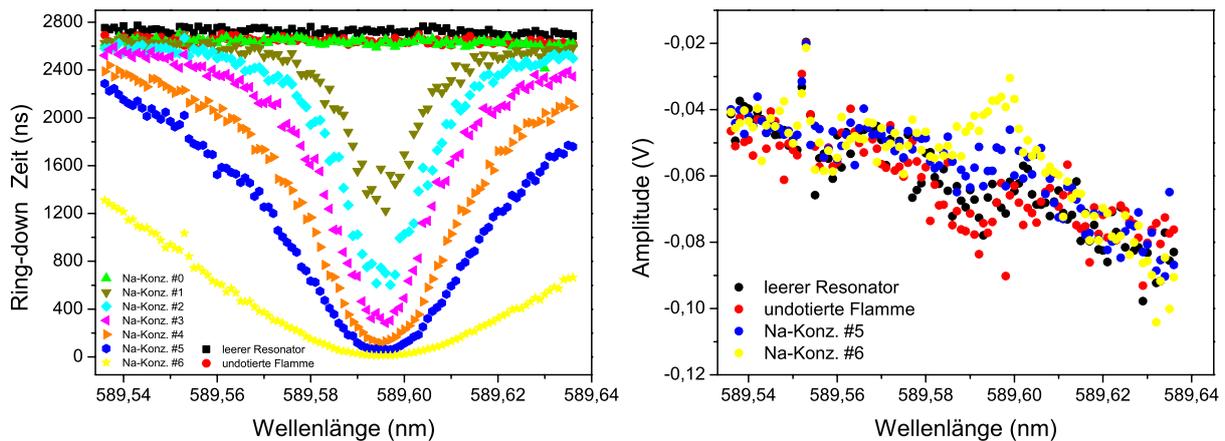


Abb. 6.5: Ermittlung der optimalen Parameter zur Bestimmung des ASE-Anteils. Links: Cavity Ring-down Spektren für verschiedene dotierte Natrium-Konzentrationen, die absoluten Teilchendichten zwischen $4.54645 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ – $1.61594 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ entsprechen. Rechts: eine zu hohe Absorption, die bereits bei einem einfachen Probendurchgang zu einer signifikanten Schwächung des Laserstrahls führt, lässt sich durch eine verringerte Amplitude in den Ring-down Kurven identifizieren (Na-Konz. #6).

kann. Andererseits sollte die Natrium-Konzentration aber auch nicht so hoch sein, dass bereits bei einem einfachen Probendurchtritt des Laserstrahls durch die Flamme eine deutliche Absorption beobachtet werden kann. Eine derartig hohe Absorption geht mit einer gleichzeitigen Verringerung von Ring-down Zeit und Amplitude einher. Die verminderte Amplitude ließe sich zwar prinzipiell rechnerisch kompensieren, führt aber dazu, dass der Fehler bei der Anpassung zunimmt. Da bei der Auswertung zwei Amplituden ins Verhältnis gesetzt werden, könnte dies einen scheinbar höheren ASE-Anteil vortäuschen als tatsächlich vorliegt. Um diesen Einfluss auszuschließen, wird durch eine Variation der zugesetzten Natrium-Konzentration in der Flamme zunächst der optimale Messbereich ermittelt, bei dem die Abklingkurve eine möglichst geringe Ring-down Zeit, aber noch keine Verringerung in der Amplitude aufweist.

Die Natrium-Konzentration in der Flamme lässt sich hierzu einfach dosieren. Abbildung 6.5 zeigt die CRDS-Spektren der Natrium D₁-Linie im Wellenlängenbereich von 589.54 nm – 589.64 nm für verschiedene Natrium Konzentrationen. Die Ring-down Zeit der leeren Cavity ohne Flamme beträgt $2723.8 \text{ ns} \pm 23.1 \text{ ns}$, d.h. die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Abklingzeiten ist kleiner als 1%. Bei entzündeter Flamme ist eine leicht geringere Ring-down Zeit von $2645.1 \text{ ns} \pm 22.7 \text{ ns}$ zu beobachten, die auf eine Untergrundabsorption der Flamme, Streuprozesse (z.B. Rayleigh) bzw. thermische Effekte (dem so genannten *beam steering*, vgl. Kap. 5.7) zurückzuführen ist. Auf die Genauigkeit bei der Bestimmung des ASE-Anteils haben diese Effekte aber keinen Einfluss.

Betrachtet man die zugehörigen Amplituden zu den einzelnen Ring-down Kurven in Abb. 6.5 rechts, so ist für die höchste Konzentration (Na-Konz. #6) eine deutliche Abnahme

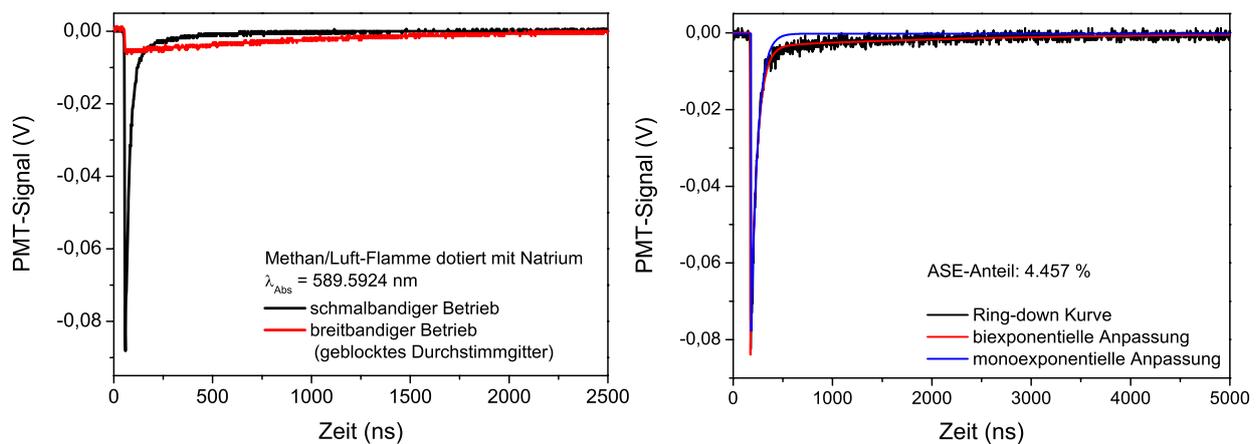


Abb. 6.6: Prinzip der Bestimmung des ASE-Anteils: rechts: Cavity Ring-down Kurve zusammen mit einer mono- und biexponentiellen Anpassung.

der Amplitude im Bereich der Resonanz zu beobachten. Bereits mit einer geringfügig niedrigeren Konzentration (Na-Konz. #5) erschließt sich aber der weite Messbereich bei dem keine signifikante Reduzierung der Amplitude im Vergleich zu den Messungen ohne Flamme bzw. mit "Natrium-freier" Flamme zu beobachten ist. Für die im Folgenden durchgeführte ASE-Bestimmung wird eine Ring-down Zeit von τ_{Abs} von $\approx 50 - 70$ ns eingestellt, die einer absoluten Teilchendichte des Natriums von $\approx 1.61 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ entspricht.

6.4.3 Bestimmung des ASE-Anteils

Nachdem die schmalbandige Justage des Lasers durch Messungen und Analyse der Linienform bestätigt werden konnte und mit Natrium ein geeigneter, starker Absorptionsübergang bei passender Konzentration gefunden wurde, sind nun die optimalen Untersuchungsbedingungen für die Charakterisierung des ASE-Untergrundes ermittelt. Das Prinzip der Bestimmung des ASE-Anteils im Laserlicht sei zunächst nochmal anhand der Abb. 6.6 links verdeutlicht. Die Wellenlänge des Lasers wird dabei mit dem Zentrum der Natrium D₁-Linie bei 589.59 nm abgestimmt. Sehr deutlich ist die aus der starken Absorption des Natriums resultierende, schnell abfallende Ring-down Kurve zu sehen. Wenn nun das interne wellenlängenselektierende Gitter im Farbstofflaser vollständig geblockt wird, ist die rote Kurve zu beobachten. In dieser Konfiguration arbeitet der Laser nicht mehr schmalbandig, sondern emittiert breitbandiges Licht mit deutlich geringerer Energie. Dies kann auch sehr deutlich an der geringeren Amplitude der Ring-down Kurve beobachtet werden. Weiterhin ist die Abklingzeit nun signifikant länger, d.h. das breitbandige Licht klingt mit der Ring-down Zeit der leeren Cavity ab. Diese Messungen sind natürlich noch nicht quantitativ, da bei geblocktem Gitter der ASE-Anteil höher ausfällt als im normalen Laserbetrieb.

Durch eine gezielte Dejustage des Oszillators/Vorverstärkers wird zunächst der Anteil

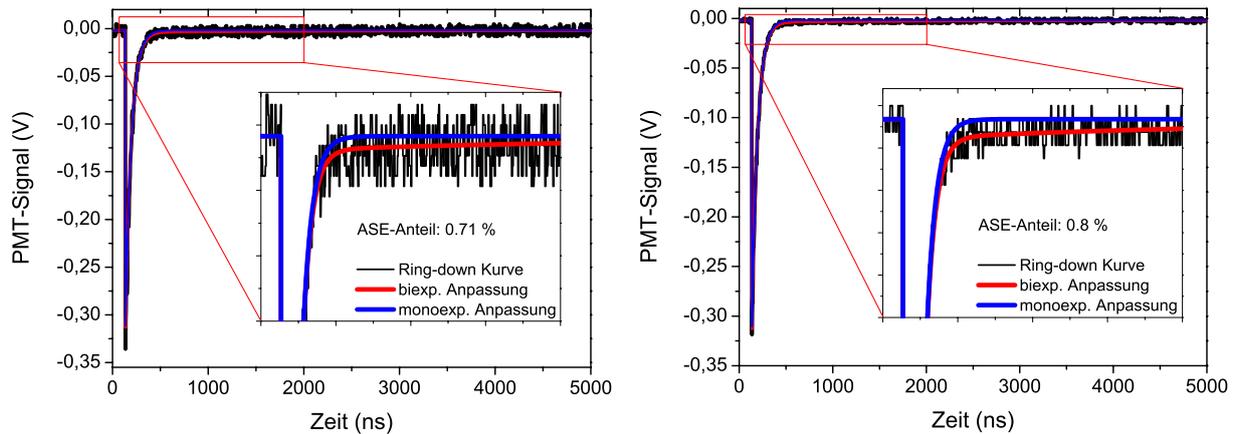


Abb. 6.7: Quantitative Bestimmung des ASE-Anteils eines schmalbandigen Lasers für eine optimierte Justage. Gezeigt sind eine gemittelte (rechts) und eine einzelne (links) Cavity Ring-down Kurve zusammen mit zwei exponentiellen Anpassungen. Anhand der biexponentiellen Anpassung lässt sich ein ASE-Anteil von 0.8% ermitteln.

der ASE erhöht. Abbildung 6.6 rechts zeigt die Einzelmessung einer Ring-down Kurve bei dieser Justage mit einer mono- und biexponentiellen Anpassung. Sehr deutlich sind die Abweichungen in der monoexponentiellen Anpassung gegenüber der Ring-down Kurve zu erkennen. Aufgrund der Schmalbandigkeit des Lasers können Linienbreiteneffekte für die Abweichungen vom monoexponentiellen Verlauf ausgeschlossen werden, so dass der Unterschied demnach nur auf die verstärkte spontane Emission zurückzuführen ist. Eine biexponentielle Anpassung mit einer fixierten zweiten Ring-down Zeit der leeren Cavity von $\tau_{leer} \approx 2550$ ns gibt die experimentelle Kurve deutlich besser wieder. Aus dem Amplitudenverhältnis der biexponentiellen Anpassung von $A_{cavity} = 0.0036$ (breitbandiger Anteil) zu $A_{Abs} = 0.0803$ (Absorption) ergibt sich damit ein ASE-Anteil von 4.46 % bei dieser Justage.

Für eine zweite Messreihe erfolgt eine optimale Justierung des Laser mit einem deutlich geringeren Anteil der verstärkten spontanen Emission. Abbildung 6.7 links zeigt eine Ring-down Kurve resultierend aus einem einzelnen Laserpuls zusammen mit einer mono- und einer biexponentiellen Anpassung. Auch hier liefert eine biexponentielle Funktion eine deutlich bessere Anpassung, was insbesondere anhand der Ausschnittsvergrößerung der Ring-down Kurve deutlich wird. Aus den Amplituden dieser Anpassungsfunktion von $A_{cavity} = 0.00222 \pm 0.0004$ (breitbandiger Anteil) und $A_{Abs} = 0.30939 \pm 0.00152$ (Absorption) berechnet sich damit ein ASE-Anteil von 0.71 %. Eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses kann durch eine Mittelung über mehrere Ring-down Kurven erreicht werden, wie es in Abb. 6.7 rechts gezeigt ist. Auch hier führt eine biexponentielle Anpassung noch zu einer leichten Verbesserung ($R^2 = 0.99531$) gegenüber einer monoexponentiellen Anpassung ($R^2 = 0.99344$). Insbesondere die Amplituden lassen sich nun mit einer größeren Genauigkeit bestimmen, d.h. die Fehler in der Anpassung sind geringer. Die biexponentielle Anpassung liefert hierbei für die Amplituden Werte



von $A_{cavity} = 0.00233 \pm 0.00015$ und $A_{Abs} = 0.30878 \pm 0.00059$. Aus dem Verhältnis dieser beiden Amplituden ergibt sich ein vergleichbarer ASE-Anteil von 0.8 %, der nur geringfügig von den Einzelpuls-Messungen abweicht.

Die bei diesen Messungen ermittelten Werte für den ASE-Anteil entsprechen den üblichen Spezifikationen von kommerziellen Farbstofflasern, sind aber etwas höher als nach den Herstellerangaben zu erwarten wäre. Neben einer unterschiedlichen Messmethode des Herstellers ist eine weitere mögliche Ursache hierfür in dem Wellenlängenbereich des verwendeten Laserfarbstoffes zu suchen. Die Messungen werden bei 589.59 nm und damit im Randbereich des Emissionsspektrums von Rhodamin B durchgeführt, das sich über einen Wellenlängenbereich von 584 – 619 nm erstreckt [113]. Aufgrund der geringeren Effizienz des Laserfarbstoffes bei einer Wellenlänge von ≈ 589 nm könnte der ASE-Anteil damit höher ausfallen als im Verstärkungsmaximum⁴.

Die Genauigkeit in der Bestimmung der ASE wird bei dem hier vorgestellten Experiment durch die Digitalisierungsrate des Oszilloskops beschränkt. Die Einstellungen an dem Oszilloskop werden zwar so gewählt, dass die gemessene Ring-down Kurve möglichst den vollständigen Messbereich ausfüllt; bei einem sehr niedrigen ASE-Anteil wird der biexponentielle Anteil aufgrund der 8-Bit Digitalisierung aber nur durch wenige verschiedene Punkte auf der y-Skala repräsentiert. Da der Digitalisierungsfehler durch die Ungenauigkeit des niederwertigsten Bits begrenzt ist, resultiert aus einer 8-Bit Messung eine Genauigkeit von $1/256$ (= 0.4 %) gegenüber $1/4096$ (= 0.02 %) bei einer 12-Bit Messung [30]. Durch den Einsatz eines Oszilloskops mit einer höherer Digitalisierung wären daher einerseits Verbesserungen von mindestens 1 – 2 Größenordnungen zu erwarten und andererseits auch noch eine Bestimmung von deutlich geringeren ASE-Anteilen möglich. Für die Charakterisierung von konventionellen Farbstofflasern ist die verwendete Digitalisierung allerdings vollkommen ausreichend.

6.4.4 ASE-Messungen am single-mode, tunable Laser (STL)

Die hier vorgestellte Methode zur Bestimmung des ASE-Anteils mit der Cavity Ring-down Spektroskopie kann auch an einem weiteren Lasersystem erfolgreich demonstriert werden – dem *single-mode, tunable* Laser der bereits in Kap. 4.3 näher vorgestellt wurde. Bei diesem Laser können allerdings aufgrund des unterschiedlichen Emissionsbereiches des STL von 632 – 639 nm (fundamentale Wellenlänge) bzw. 316 nm – 319.5 nm (SHG) nicht die Natrium D-Linien als starker Absorber verwendet werden. Anstelle derer kann man sich hier aber des OH-Radikals als einem "natürlichen" in der Flamme vorkommenden Absorber bedienen. Geeignete Spektrallinien für die ASE-Bestimmung sind beispielsweise die stärker absorbierenden P₁-Linien im $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ -Band im Bereich von ≈ 315 nm.

⁴Die Firma Continuum spezifiziert beispielsweise ihren Farbstofflaser ND6000 mit einem ASE-Anteil von 0.2 % im Emissionsmaximum von Rhodamin 6G sowie mit 0.5 % in den Randbereichen des Emissionsspektrums (<http://www.continuumlasers.com/pdfs/ND6000.pdf>).

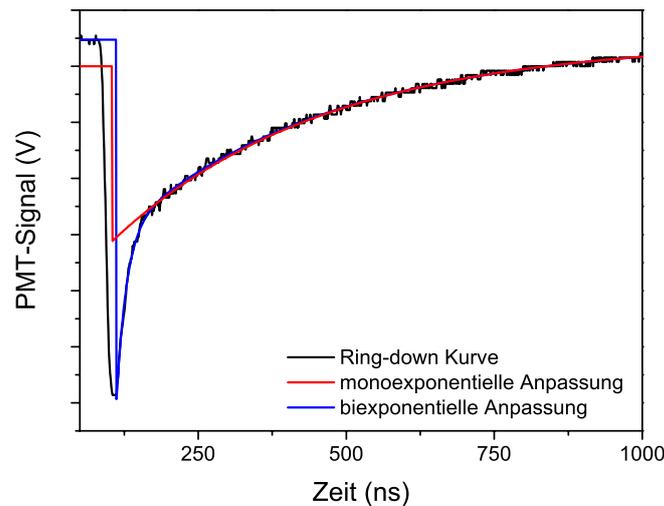


Abb. 6.8: Bestimmung des ASE-Anteils im Laserlicht des STL (vgl. Kap. 4.3). Als starker Absorber dienen hier verschiedene P-Resonanzen des OH-Radikals. Die Abbildung zeigt eine Ring-down Kurve aufgenommen in Zentrum der P_{15} -Resonanz mit einer mono- und einer biexponentiellen Anpassung.

Durch eine gezielte Dejustage des STL lässt sich ein variabler ASE-Anteil zwischen 4 % und 30 % im Laserlicht erzeugen und messen. Abbildung 6.8 zeigt eine entsprechende Ring-down Kurve für einen hohen ASE-Anteil im Laserlicht des STL. Dieser ASE-Anteil ist auf den *ungeseedeten* Anteil des *modeless*-Lasers zurückzuführen, erstreckt sich nur über einen spektralen Bereich von ungefähr 0.6 cm^{-1} und ist daher intensiv genug für eine Frequenzverdopplung.

Mit dem gegebenen experimentellen Aufbau und unter Berücksichtigung des Signal-/Rausch-Verhältnisses beträgt die Ungenauigkeit bei der Bestimmung 3×10^{-3} (resultierend aus der Standardabweichung der biexponentiellen Anpassung).

Die Sensitivität dieser Messungen ist aufgrund der geringeren Spiegelreflektivität im ultraviolettem Spektralbereich geringer als bei den soeben vorgestellten Messungen im Sichtbaren, aber noch immer ausreichend, um den ASE-Anteil von typischen Farbstofflasern zu bestimmen. Eine Einschränkung der ASE-Bestimmung mit Hilfe des OH-Radikals gibt es allerdings, da die Konzentration nur über die Flammenstöchiometrie in einem geringen Bereich variiert werden kann und sich damit nicht so flexibel einstellen lässt wie beispielsweise Natrium.

6.5 Einfluss der ASE auf quantitative Messungen

Ein zu hoher Anteil der ASE kann insbesondere bei der CRDS die Qualität wie auch die Quantität einer Messung beeinträchtigen und zu Fehlinterpretationen führen. Die Auswirkungen sollen am Beispiel einer stärkeren Absorptionslinie des OH-Radikals dis-

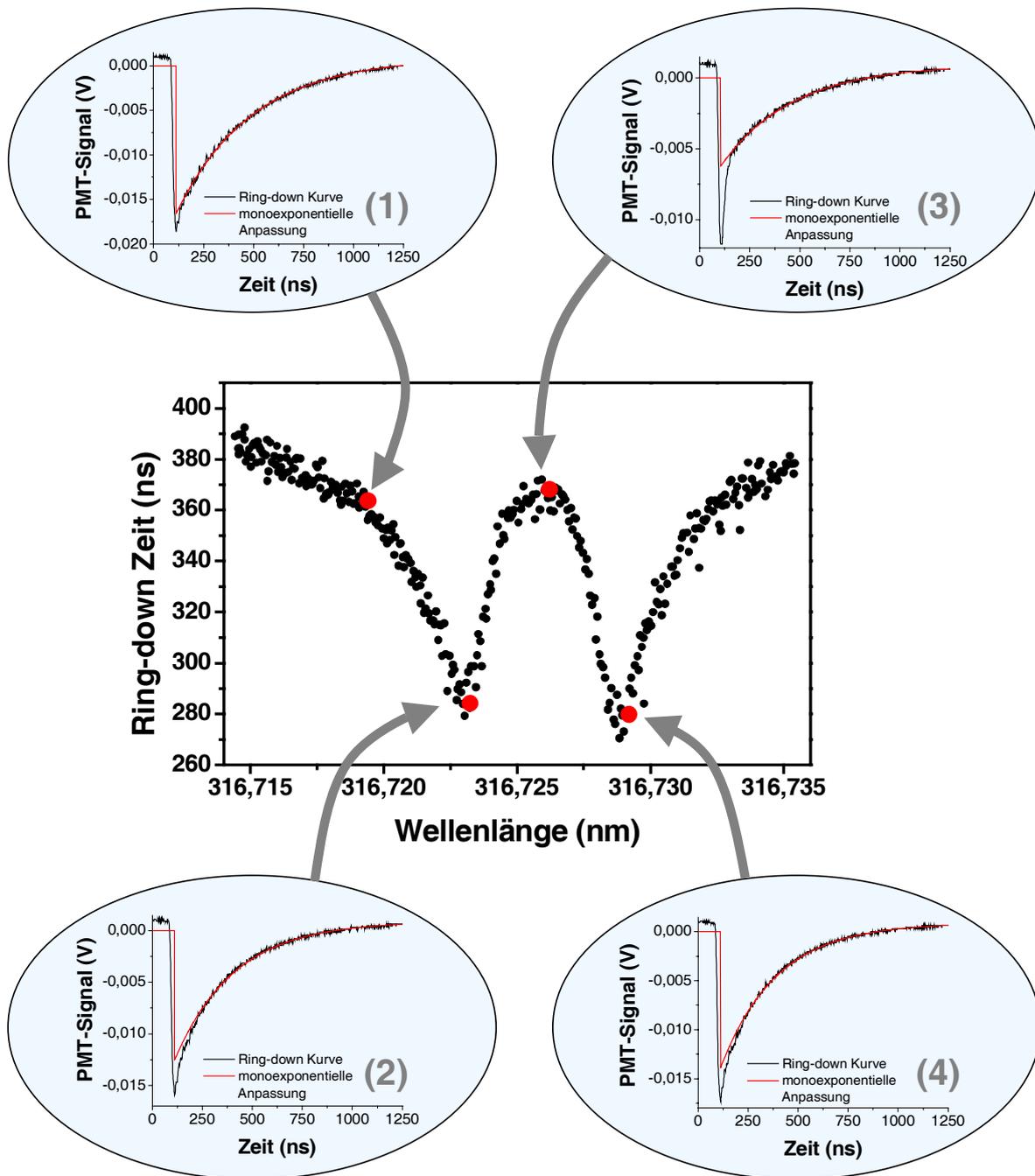


Abb. 6.9: Einfluss eines hohen ASE-Anteils im Laserlicht auf quantitative Messungen am Beispiel der Detektion des OH-Radikals. Die Abbildung zeigt das resultierende Spektrum der $P_1(15)$ -Rotationslinie der $A^2\Sigma(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ im A-X (0-0)-Band mit 4 individuellen Ring-down Kurven.



kutiert werden. Abbildung 6.9 zeigt das resultierende Spektrum der $P_1(15)$ -Linie zusammen mit vier individuellen Cavity Ring-down Kurven. Die Experimente werden an einer Methan/Luft-Flamme mit dem *single-mode, tunable* Laser durchgeführt, dessen ASE-Anteil bei diesen Messungen ungefähr 30% beträgt.

Betrachtet man das Spektrum, so fällt dabei zunächst eine unerwartete Doppelpeak-Struktur auf, deren Zentrum genau mit der zentralen Wellenlänge der $P_1(15)$ -Linie zusammenfällt. Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert eine nähere Betrachtung der einzelnen Ring-down Kurven. Während in den Randbereichen der Resonanz die Abklingkurve noch sehr gut durch eine monoexponentielle Anpassung wiedergegeben wird (vgl. Graph 1 in Abb. 6.9), werden in den beiden Zentren der "Doppelpeaks" bereits signifikante Abweichungen von dem monoexponentiellen Verlauf beobachtet (vgl. Graph 2 & 4 in Abb. 6.9). Aufgrund der hohen Schmalbandigkeit des STL können diese Abweichungen aber nicht auf Effekte der Laserlinienbreite zurückgeführt werden (vgl. Kap. 4.1). Graph 3 in Abb. 6.9 zeigt zwar wiederum einen monoexponentiellen Verlauf, allerdings fällt hier ein stark abfallender Peak zu Beginn der Abklingkurve auf. Dieser Bereich wird in der Auswertung mit *Win-CRDEval* grundsätzlich immer übergangen, um einen Einfluss des Laserpulses auf die Ring-down Kurve auszuschließen. Gleichzeitig fällt auf, dass sich die Amplitude im Vergleich zu den anderen Messpunkten deutlich verringert hat, d.h. die Konzentration des OH-Radikals ist so hoch, dass bereits eine "single-pass" Absorption zu beobachten ist. Die Ring-down Kurve in Graph 3 müsste daher in sehr kurzer Zeit von ungefähr 20 ns abfallen. Durch den hohen ASE-Anteil im Laserlicht dominiert hier allerdings die längere Komponente in der Abklingkurve.

Die Abweichungen in Graph 2 & 4 können somit auch eindeutig durch den ASE-Anteil erklärt werden, da sich hier zwei monoexponentielle Funktionen mit unterschiedlicher Lebenszeit aber vergleichbaren Amplituden überlagern.

6.6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neuartige Methode entwickelt und in diesem Kapitel vorgestellt, mit der sich der Anteil der verstärkten spontanen Emission (*Amplified Spontaneous Emission, ASE*) im Laserlicht mittels der Cavity Ring-down Spektroskopie bestimmen und somit die Güte des Laserlichtes charakterisieren lässt.

Diese Methode nutzt gezielt einen biexponentiellen Verlauf einer Ring-down Kurve aus. Hierzu wird die Wellenlänge eines schmalbandigen Lasers mit einem starken Absorptionsübergang einer atomaren oder molekularen Resonanz abgestimmt. Bedingt durch einen ASE-Untergrund wird neben einer kurzen Ring-down Zeit, die auf die Absorption zurückzuführen ist, auch eine weitere Komponente beobachtet, die mit der Ring-down Zeit des leeren Resonators abklingt und durch die ASE hervorgerufen wird. Der ASE-Anteil bestimmt sich aus dem Verhältnis dieser beiden Abklingprozesse.

Anhand zweier schmalbandiger Lasersysteme, einem ScanMate 2E (Lambda Physik) und dem *single-mode, tunable* Laser (Oxford University) konnte diese Technik erfolgreich de-



monstriert werden und ein ASE-Anteil von bis zu 0.7% bestimmt werden. Prinzipiell ließe diese Methode aber noch einen Nachweis deutlich geringerer ASE-Anteile zu. Neben dem einfach zu realisierenden experimentellen Aufbau ist ein entscheidender Vorteil dieser neuen Methode, dass die erforderliche biexponentielle Anpassung auf Basis von Einzelpuls-Messungen erfolgen kann und dabei nur eine geringe Laserenergie benötigt wird. Damit sind auch Echtzeit-Messungen während einer Laserjustage möglich, so dass eine Reduzierung der ASE bereits bei der Oszillator/Vorverstärker-Optimierung durchgeführt werden kann.



Kapitel 7

Aufbau und Charakterisierung eines cw-CRDS Experiments zur NO₂-Detektion

In diesem Kapitel wird die Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung eines CRDS-Sensors für die Spurengasanalytik beschrieben. Dieses Projekt wurde in Kooperation mit Prof. Dr. Ron K. Hanson und Dr. Jay B. Jeffries von der *Stanford University* durchgeführt. Ziel ist die Entwicklung einer empfindlichen Detektionsmethode für den Nachweis von Stickstoffdioxid, einem Schadstoff, der sowohl in der Atmosphärenchemie als auch in Verbrennungsprozessen von Bedeutung ist, und zudem auch Bestandteil von modernen Sprengstoffen ist.

Wünschenswert für einen zukünftigen Einsatz als NO₂-Sensor ist ein kostengünstiges, kompaktes System mit einer hohen Sensitivität. Aus diesen Gründen wird eine Variante der CRDS, die continuous-wave CRDS eingesetzt, bei der die Anregung mit kontinuierlich strahlenden Lasern erfolgt (cw-CRDS), die über eine sehr kompakter Bauweise verfügen. Für den experimentellen Aufbau kommen dabei verschiedene optische Komponenten in Betracht, die im Folgenden ausführlich getestet werden (Kap. 7.2). Nach einer eingehenden Charakterisierung des cw-CRDS Experimentes wird anhand verschiedener Gasmische schließlich das Detektionslimit dieses cw-CRDS Sensors bestimmt (Kap. 7.3).

7.1 Einleitung/Motivation

Stickoxide NO_x (NO und NO₂) sind giftige Gase, welche häufig als unerwünschte Nebenprodukte entstehen, beispielsweise als Schadstoffe bei der Verbrennung fossiler Ressourcen in Kraftwerken oder im Ottomotor, und dabei in die Umwelt gelangen können. In der Atmosphäre kann Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoffdioxid (NO₂) weiterreagieren, welches einerseits für den sauren Regen und den Abbau der Ozonschicht mitverantwortlich ist, andererseits aber bei starker Sonneneinstrahlung in den Sommermonaten auch die

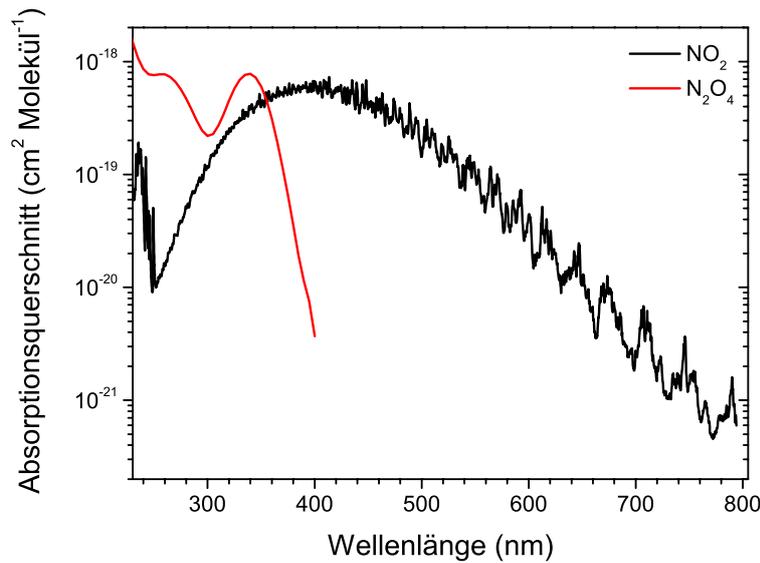
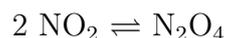


Abb. 7.1: Absorptionsquerschnitte von Stickstoffdioxid (NO_2) und Distickstofftetraoxid (N_2O_4) im Wellenlängenbereich von 200 – 800 nm [206–208].

Ozonbildung in den unteren Atmosphärenschichten (Sommersmog) unterstützt [8–10]. Weiterhin ist NO_2 auch ein typischer Spurenbestandteil von modernen Sprengstoffen – speziell Landminen, die in der Welt als Folge von bewaffneten Konflikten über große Landstriche verstreut sind. Diese Gegenden sind dadurch wirtschaftlich stark benachteiligt, da sie beachtliche Risiken für die Einwohner und Landwirte bergen, die jedoch häufig ignoriert werden und oftmals zu lebensgefährlichen Verletzungen führen. Die Entwicklung von kostengünstigen, empfindlichen NO_2 -Sensoren kann daher ein wichtiger Schritt zum Aufspüren von Minen sein und somit zur Dekontamination von derartigen Flächen beitragen. Für die Entwicklung von zuverlässigen und hochempfindlichen Nachweis-systemen besteht daher neben dem wissenschaftlichen auch ein großes wirtschaftliches Interesse.

Stickstoffdioxid ist ein braunrotes, charakteristisch riechendes, stark giftiges und äußerst korrosives Gas, das mit seinem farblosen Dimer – dem Distickstofftetraoxid (N_2O_4) – im Gleichgewicht steht [204]:



Bei hohen Temperaturen und niedrigem Partialdruck verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite zu NO_2 [205]. Bei einem optischen Nachweis muss daher dieses Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Detektionswellenlänge berücksichtigt werden, da sich die Absorptionsspektren der beiden Verbindungen teilweise überlagern.

Abbildung 7.1 zeigt die Absorptionsspektren von NO_2 und N_2O_4 . Während das NO_2 über einen weiten Spektralbereich zwischen $\lambda = 300 - 800$ nm mit einem Maximum im



UV bei $\lambda \approx 390$ nm absorbiert, erstreckt sich das Absorptionsspektrum des Dimers N_2O_4 hauptsächlich auf den Wellenlängenbereich unterhalb von 400 nm [207], d.h. das Gleichgewicht muss insbesondere im ultravioletten Spektralbereich berücksichtigt werden. So beträgt beispielsweise bei einer Wellenlänge von $\lambda = 394.5$ nm das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte ungefähr 0.05 [205, 209, 210]. Im roten Spektralbereich ist hingegen bei einer Wellenlänge $\lambda = 670.0$ nm dieses Verhältnis nahezu null, d.h. die Absorption von N_2O_4 spielt praktisch keine Rolle mehr [205, 210]. Aus diesem Grund wird in den folgenden Experimenten der rote Wellenlängenbereich für die Detektion herangezogen.

7.2 Charakterisierung einzelner Komponenten

7.2.1 Laserquelle

Bei der continuous-wave Cavity Ring-down Spektroskopie werden als Lichtquelle kontinuierlich strahlende Laser – in der Regel Diodenlaser oder Edelgas-Laser – eingesetzt (vgl. Kap. 2.4). Diodenlaser sind kleine, kompakte, kontinuierlich strahlende Laser (continuous wave = cw-Laser), die durch den massiven Einsatz in CD-/DVD-Playern und in der Nachrichtentechnik sehr kostengünstig und weit entwickelt sind. Während Diodenlaser im roten und infraroten Spektralbereich (600 nm – 3 μm) bereits seit Jahren auf dem Markt sind [186], sind Diodenlaser für den blauen und violetten (390 nm) Wellenlängenbereich erst seit wenigen Jahren technisch realisiert und kommerziell erhältlich. Der Durchstimmbereich der Diodenlaser ist mit nur einigen nm deutlich geringer als bei anderen Lasern. Dafür weisen sie aber eine sehr geringe Linienbreite von nur wenigen MHz auf und eignen sich deshalb hervorragend für hochaufgelöste Messungen. Die geringe Linienbreite der Diodenlaser erfordert allerdings insbesondere bei der cw-CRDS eine aufwendige Modulation von Resonatorlänge bzw. Laserwellenlänge (vgl. Kap. 2.4).

Eine Alternative zu Diodenlasern ist dann gegeben, wenn die zu untersuchenden Spezies ein breites Absorptionsspektrum aufweisen. In diesen Fällen lassen sich auch etwas breitbandigere Laser einsetzen, die eine Anregung von mindestens einer Resonatormode sicherstellen und damit eine aufwendige Modulation der Resonatorlänge bzw. der Frequenz des Laserlichtes (vgl. Kap. 2.4) überflüssig werden lassen.

Aus diesem Grund wird für die NO_2 -Detektion in den folgenden Experimenten ein Helium-Neon Laser (Model 105-1, Spectra Physics) eingesetzt, der bei einer Emissionswellenlänge von 632.8 nm bis zu 10 mW Leistung liefert.

7.2.2 Modulation des Laserstrahls

Beim Einsatz von kontinuierlich strahlenden Lasern muss der Anregungsstrahl periodisch unterbrochen werden, damit ein Abklingprozess und damit eine Ring-down Kurve beobachtet werden kann (vgl. Kap. 2.4). Die Abschaltung des Laserlichtes muss dabei wesentlich kürzer sein als die Ring-down Zeit und darüber hinaus reproduzierbar erfolgen

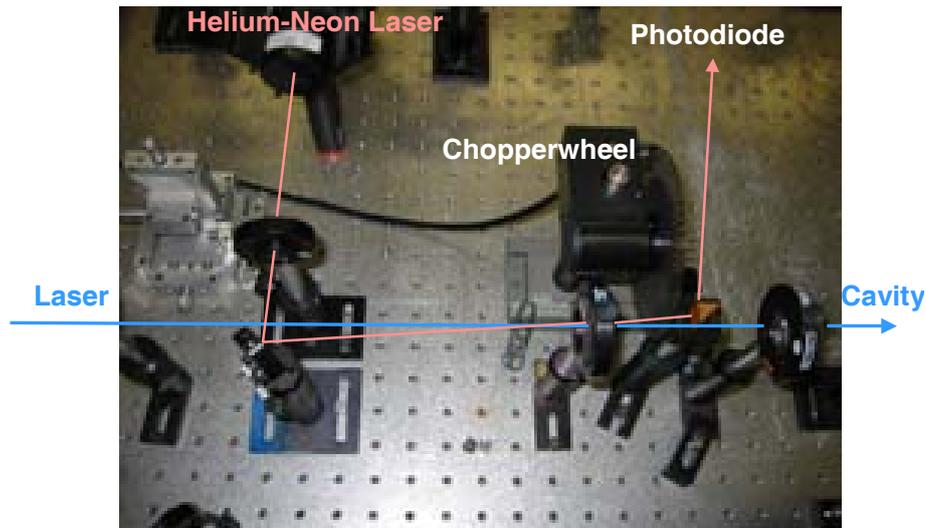


Abb. 7.2: Durch einen zusätzlichen Laser lässt sich bei Verwendung eines Chopperwheels für die cw-CRDS der Signaljitter deutlich reduzieren. Die Abbildung zeigt die Strahlführung des zusätzlichen Laserstrahls durch das Chopperwheel.

können. Hierfür werden im Folgenden zwei Komponenten getestet: ein Chopperwheel und ein akusto-optischer Modulator (AOM). Die Schaltzeit, d.h. die Zeit, die das optische Element für eine vollständige Unterbrechung des Laserstrahls benötigt, wird mit Hilfe eines Lasers in Verbindung mit einer schnellen Photodiode gemessen.

Das Chopperwheel (Modell 300 Superchopper, Palo Alto Research) besteht aus einer Metallscheibe mit vielen, gleich großen Schlitzen, die mit sehr hoher Geschwindigkeit rotiert. Die kürzeste Schaltzeit, die sich mit einem 60-schlitzigen Chopperwheel bei maximaler Drehfrequenz realisieren lässt, beträgt ≈ 400 ns (vgl. Abb. 7.3). Da sich mit hohen Spiegelreflektivitäten Ring-down Zeiten im Bereich von $5 - 7 \mu\text{s}$ erzielen lassen, scheint ein Chopperwheel damit für ein cw-CRDS Aufbau geeignet zu sein. Problematisch ist allerdings die zeitliche Synchronisation zwischen Strahlabschaltung und Datenerfassung. Zur Synchronisation dient der interne Trigger der Chopperwheelsteuerung, der allerdings zu einem hohen Signaljitter, d.h. Synchronisationsstörungen¹, von $\approx 6 - 8 \mu\text{s}$ führt. Eine mögliche Ursache hierfür könnten geringe Unterschiede bei der Schlitzgröße des Chopperwheels oder Schwankungen der Drehfrequenz sein. Aufgrund dieses hohen Signaljitters in der Größenordnung einer Ring-down Periode können zwar prinzipiell Einzelmessungen durchgeführt werden, aber eine Mittelung über mehrere Cavity Ring-down Kurven ist unmöglich.

Eine signifikante Reduzierung des Jitters kann durch die Verwendung eines zweiten, zusätzlichen Lasers erreicht werden. Wie in Abb. 7.2 gezeigt, wird dieser Laserstrahl leicht versetzt durch die gleiche Linse auf das Chopperwheel fokussiert, direkt dahinter

¹Als Jitter wird eine Signalverbreiterung aufgrund von Ungenauigkeiten der signalverarbeitenden Elektronik und "Laufunruhe" des Lasers bezeichnet.

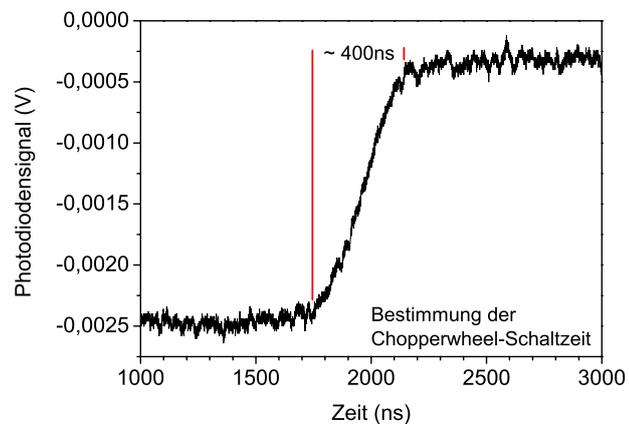


Abb. 7.3: Chopperwheel als optischer Schalter für die cw-CRDS (links); Bestimmung der minimalen An- und Abschaltzeit des Laserstrahls durch das Chopperwheel (rechts).

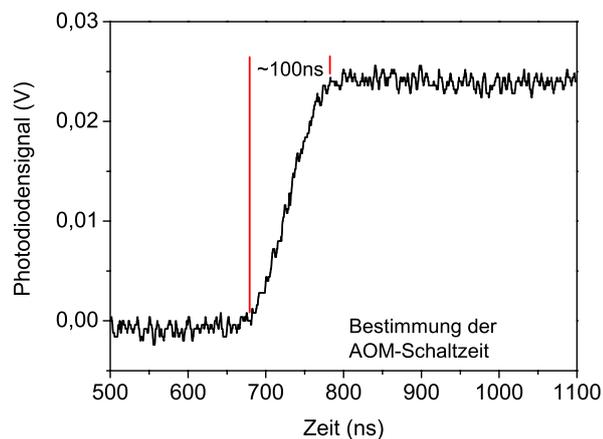


Abb. 7.4: Akusto-optischer Modulator (AOM) als optischer Schalter für die cw-CRDS (links); Bestimmung der minimalen An- und Abschaltzeit des Laserstrahls durch den AOM (rechts).

über ein Umlenkprisma um 90° reflektiert und auf eine weitere Photodiode gelenkt. Die zeitliche Synchronisation erfolgt nun durch das Signal dieser zweiten Photodiode, d.h. die reale Unterbrechung des Laserstrahls dient in diesen Fall als Referenz. Mit dieser Modifizierung lässt sich der Signaljitter zwar deutlich auf $\approx 1 \mu\text{s}$ reduzieren, ist aber dennoch für präzise Mittelungen zu hoch.

Im Hinblick auf eine Reduzierung von Signaljitter und Schaltzeit wird als weiterer optischer Schalter ein akusto-optischer Modulator (N23080, NEOS) untersucht. Bei diesem Bauteil handelt es sich um einen Kristall, in dem sich beim Anlegen einer hochfrequenten Spannung eine Ultraschallwelle ausbildet, an welcher ein einfallender Laserstrahl gebeugt wird. Beim Abschalten der hochfrequenten Spannung verschwindet das Beugungsmuster und der Laserstrahl passiert ungehindert den Kristall. Durch die Verwendung des 1.

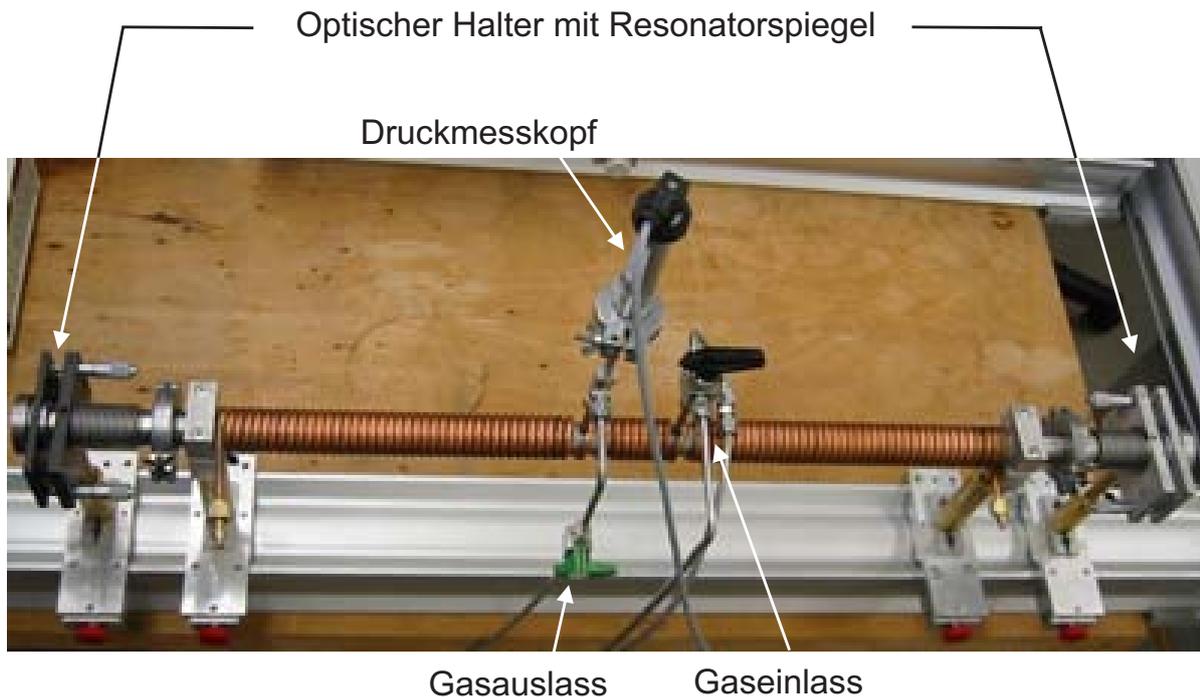


Abb. 7.5: Gaszelle für die NO_2 -Detektion mittels cw-Cavity Ring Spektroskopie. Die Resonatorspiegel befinden sich in speziellen Halterungen, die über einen elastischen Balg mit der Gaszelle verbunden sind.

Beugungsmaximums kann damit der AOM als optischer Schalter für ein Experiment eingesetzt werden. Der wesentliche Vorteil gegenüber einem Chopperwheel besteht darin, dass ein AOM zu einem beliebigen Zeitpunkt ein- und ausgeschaltet werden kann, d.h. in einem cw-CRDS Experiment kann bei Erreichen der maximalen Lichtintensität im Resonator der Laserstrahl unmittelbar geblockt und die Abklingkurve gemessen werden. Auch die minimale Schaltzeit, die sich mit dem AOM realisieren lässt, ist mit 100 ns deutlich geringer (vgl. Abb. 7.4) als beim Chopperwheel, so dass sich der AOM wesentlich besser eignet und in den weiteren Messungen eingesetzt wird.

7.2.3 Gaszelle

Für die Messung von Stickstoffdioxid wird eine Gaszelle speziell für diesen Versuch konstruiert, die in Abb. 7.5 gezeigt ist. Die Zelle besteht aus einem 85 cm langen Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 22 mm. Zwei Anschlüsse in der Mitte dienen zur Befüllung bzw. Evakuierung der Gaszelle sowie als Anschluss für den Druckmesskopf. Beide Enden des Rohres sind über elastische Verbindungen mit optischen Haltern befestigt, in denen sich die Resonatorspiegel befinden. Damit dienen sie gleichzeitig auch als Fenster der Gaszelle. Die optischen Halter lassen sich in x- und y-Richtung verstellen und ermöglichen damit eine Justage des Resonators bei beliebigen Drücken in der Gaszelle. Der Druck in der Gaszelle wird mit einem korrosionsbeständigen Messkopf (APR 250,

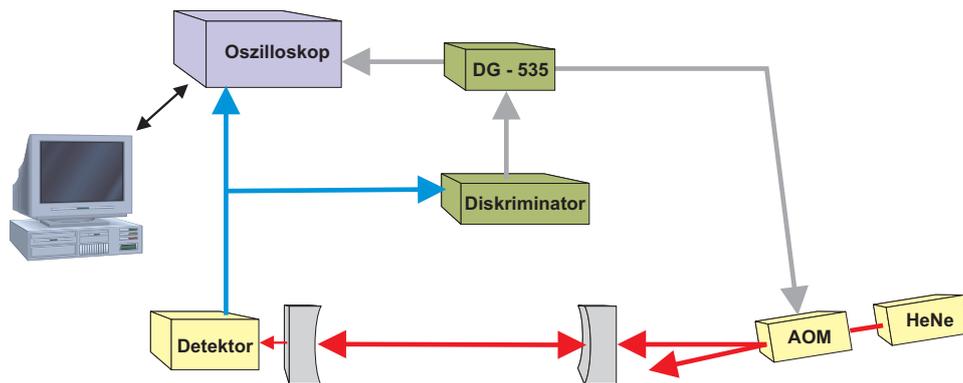


Abb. 7.6: Schematischer Aufbau mit Trigger-Schema für das cw-CRDS Experiment. Eingezeichnet sind der Laserstrahl (rot), das Signal des Detektors (blau) sowie die Signale zur zeitlichen Synchronisation (grau).

Pfeiffer Vacuum) kontrolliert, während durch eine Temperierschlange die Gaszelle zudem auf einer konstanten Temperatur gehalten werden kann.

7.2.4 Strahlführung und zeitliche Synchronisation

Gegenüber den gepulsten CRDS Experimenten, die in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, ist der cw-CRDS Aufbau deutlich kompakter. Der experimentelle Aufbau sowie die Strahlführung des cw-CRDS Sensors sind in Abb. 7.6 und 7.7 gezeigt. Der Laserstrahl des Helium-Neon-Lasers wird durch einen akusto-optischen Modulator in verschiedene Beugungsmaxima aufgespalten, wobei mittels einer Lochblende das 1. Beugungsmaximum des AOM von den übrigen Maxima abgetrennt wird. Nachdem der Strahl einen Raumfilter passiert hat, wird er schließlich über zwei Umlenkprismen in den Resonator eingekoppelt. Die weiteren Details der Detektion und Datenaufnahme entsprechen den in Kap. 3 vorgestellten Spezifikationen.

Synchronisation

Die optimale zeitliche Synchronisation zwischen der Unterbrechung des Laserstrahls und der Detektion ist entscheidend für das cw-CRDS Experiment, um eine Mittelung über viele Ring-down Kurven zu ermöglichen. Das Signal des Detektors wird dabei sowohl zum Oszilloskop (TDS220, Tektronix) als auch zu einem Diskriminator (Quad Discriminator 821, LeCroy) geleitet (vgl. Abb. 7.6). Bei Erreichen einer vorgegebenen Signalintensität gibt der Diskriminator ein Signal an einen digitalen Vierkanal Trigger- und Delaygenerator (DG-535, Stanford Research Systems) weiter. Dieser schaltet den AOM für einen definierten Zeitraum von $60 \mu\text{s}$ ab und gibt gleichzeitig einen Triggerimpuls an das Oszilloskop, so dass die Datenaufnahme zeitlich synchronisiert wird. Der Schwellenwert, d.h. die minimale Signalintensität bei der eine Messung beginnen soll, kann variabel am Diskriminator eingestellt werden.

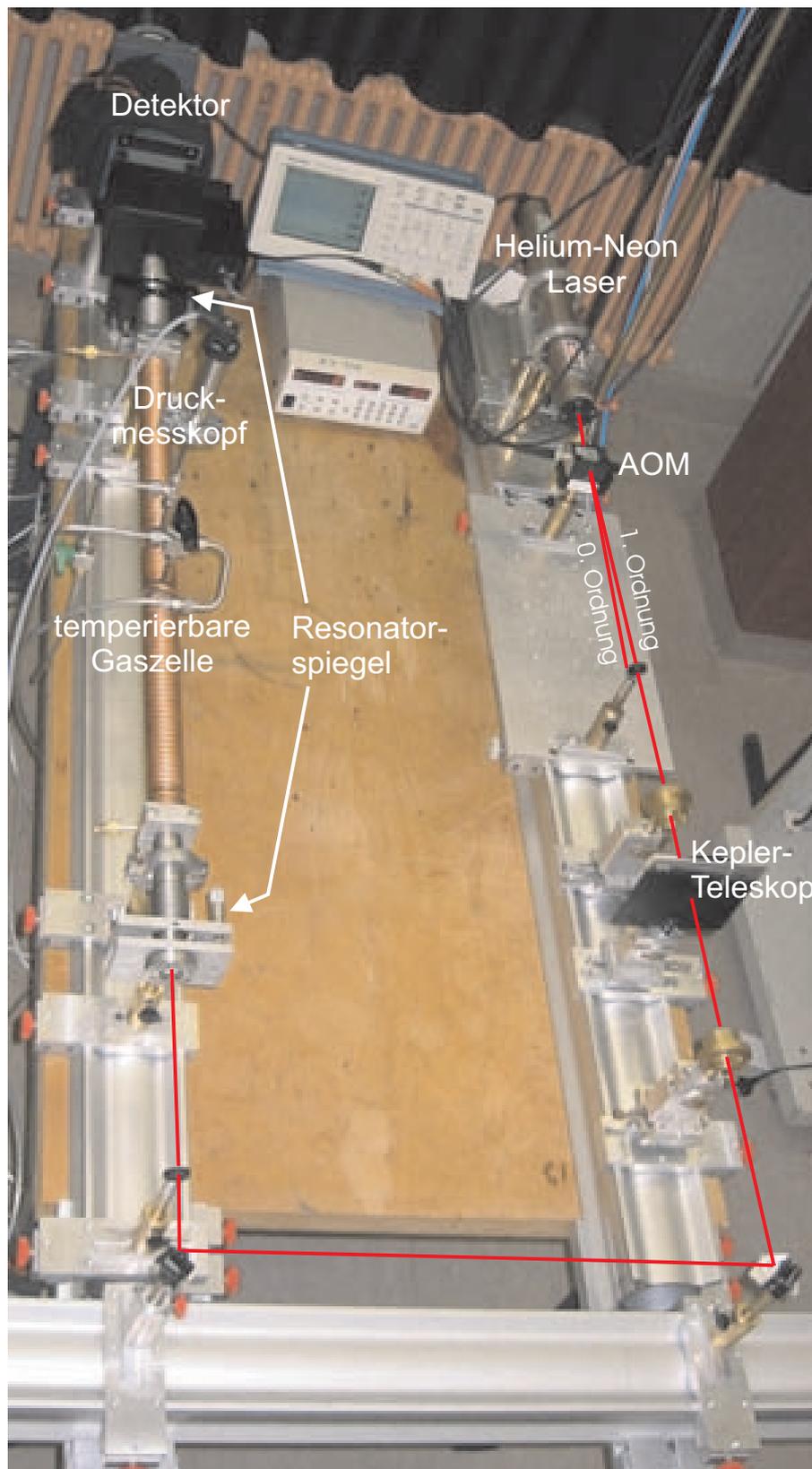


Abb. 7.7: Experimenteller Aufbau des continuous-wave Cavity Ring-down Sensors.

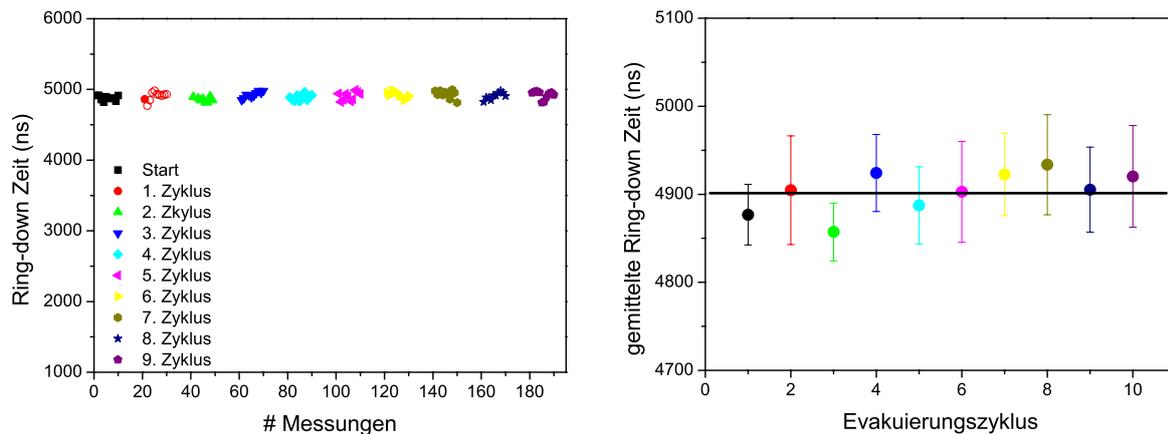


Abb. 7.8: Bestimmung der Druckstabilität des Resonators. Gezeigt sind die gemessenen Ring-down Zeiten nach einem Evakuierungs- und Belüftungszyklus (links: individuelle rechts: gemittelte).

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Druckstabilität des Resonators

Die Stabilität des Resonators gegenüber Evakuierungs- und Belüftungszyklen der Gaszelle ist ein wichtiges Kriterium für die Genauigkeit der Messungen. Aufgrund der Druckänderungen von einigen 100 mbar könnte der Resonator dejustiert werden, da auf die optischen Halter und Dichtungen veränderte Kräfte wirken. Bei der Rückkehr zum ursprünglichen Druck sollte sich dann idealerweise der vorherige Justage-Zustand (d.h. die gleiche Ring-down Zeit) wieder einstellen. Größere Abweichungen zwischen diesen Ring-Down Zeiten würden zu schwankenden Konzentrationsmessungen führen und die Nachweisempfindlichkeit entsprechend herabsetzen.

Um den Einfluss der Druckänderungen zu überprüfen und auch quantifizieren zu können, werden mehrere Evakuierungs- und Belüftungszyklen über einen Zeitraum von 2 Stunden durchgeführt. Ausgehend von einem Anfangsdruck von 800 mbar wird die Zelle jeweils auf 300 mbar evakuiert und dann wieder mit Stickstoff auf 800 mbar befüllt. Im Anschluss daran werden stets 20 Ring-down Kurven gemessen, die über jeweils 128 Einzelmessungen gemittelt werden. In Abb. 7.8 sowie in Tab. 7.1 sind die Ring-down Zeiten für insgesamt 10 dieser Zyklen dargestellt.

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass der Resonator und damit die Gaszelle sehr stabil gegenüber Druckschwankungen ist. Die Standardabweichung der gemittelten Ring-down Zeiten beträgt zwischen 0.6 % und 1.3 %, während die Schwankungen der mittleren Ring-down Zeiten zwischen den Evakuierungszyklen kleiner als 1 % ist. Geringere Druckschwankungen von einigen mbar bewirken keine signifikante Änderung in der Abklingzeit, d.h. die Genauigkeit der Bestimmung liegt in der Größenordnung von 1 % – 1.5 %.



| Messung | Ring-down Zeit (ns) | Standardabweichung (ns) |
|-----------|---------------------|-------------------------|
| Start | 4876.77 | 34.42 |
| 1. Zyklus | 4904.65 | 61.81 |
| 2. Zyklus | 4857.23 | 32.74 |
| 3. Zyklus | 4924.14 | 43.80 |
| 4. Zyklus | 4887.47 | 43.89 |
| 5. Zyklus | 4902.85 | 57.33 |
| 6. Zyklus | 4922.47 | 46.64 |
| 7. Zyklus | 4933.60 | 56.83 |
| 8. Zyklus | 4905.25 | 48.30 |
| 9. Zyklus | 4920.32 | 57.78 |

Tab. 7.1: Gemittelte Ring-down Zeiten nach einem Evakuierungs- und Belüftungszyklus der Gaszelle.

7.3.2 NO₂-Konzentrationsmessungen und Detektionslimit

Aufgrund des breitbandigen Absorptionsspektrums von NO₂ können Linienbreiteneffekte (vgl. Kap. 4.1), d.h. Abweichungen vom monoexponentiellen Verlauf der Ring-down Kurven bei diesen Messungen vermutlich ausgeschlossen werden. Um dies zu verifizieren, wird zunächst der optimale Bereich für die Auswertung der CRDS-Kurven bestimmt. Dazu werden Ring-down Kurven von zwei verschiedenen Gasfüllungen aufgenommen, zunächst mit reinem N₂ und schließlich mit einem NO₂/N₂ Gasgemisch (Abb. 7.9). In beiden Fällen können die gemessenen Cavity Ring-down Kurven mit einer monoexponentiellen Anpassung hervorragend wiedergegeben werden.

Nun soll mittels einer Verdünnungsreihe die minimal nachzuweisende Konzentration an NO₂ in diesem cw-CRDS Sensor bestimmt werden. Dazu wird ein Gasgemisch aus NO₂ und N₂ hergestellt (Partialdruck NO₂: 1 mbar (Messer Griesheim, Reinheit 1.8) und N₂: 800 mbar) und mehrere Ring-down Kurven aufgenommen. Anschließend wird die Zelle auf 300 mbar evakuiert, mit N₂ wieder bis 800 mbar gefüllt und erneut die Ring-down Zeit gemessen. Diese Prozedur wird nun solange wiederholt, bis sich kein Unterschied mehr zu den Ring-down Zeiten der Gaszelle feststellen lässt, die nur mit N₂ gefüllt ist. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 7.10 dargestellt. Die Konzentrationsänderungen sind sehr deutlich durch einen Anstieg der Ring-down Zeiten ausgehend von 2980.4 ns bis hin zu der Ring-down Zeit des leeren Resonators bei diesen Messungen von 4650 ns zu verfolgen.

Die zur Bestimmung der Konzentrationen notwendigen Absorptionsquerschnitte von NO₂ sind für einen großen Wellenlängenbereich intensiv untersucht worden (vgl. Abb. 7.1) und umfangreich dokumentiert [206–208, 211]. Mit einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{Abs} = 1.04776 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ bei einer Wellenlänge von 632.8 nm [206] ergibt sich aus den hier gemessenen Ring-down Zeiten eine NO₂-Teilchendichte von 3.899×10^{13} bis $3.620 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ bei 800 mbar (entspricht 2.01 – 18.62 ppm). Unter der Berücksichti-

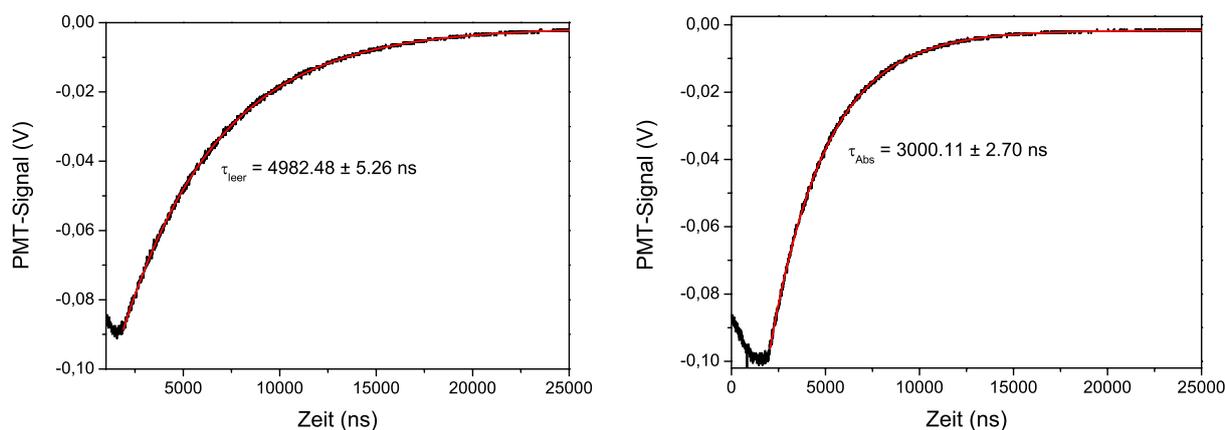


Abb. 7.9: Ring-down Kurve der leeren Gaszelle (links) und mit NO_2/N_2 -Gasgemisch (rechts).

gung der Genauigkeit bei der Bestimmung der Ring-down Zeiten beträgt der minimal detektierbare Absorptionskoeffizient in diesen Messungen $\alpha_{min} = 1.94 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ und entspricht einer Konzentration von 890 ppb.

Es ist auffällig, dass innerhalb der ersten Messreihe für eine vorgegebene Konzentration an NO_2 jeweils ein kleiner Anstieg der Ring-down Zeiten zu beobachten ist, d.h. eine scheinbare Verringerung der NO_2 -Konzentration auftritt. Temperatureffekte sind als Erklärung auszuschließen, da die Zelle während der Messung durchgehend temperiert wird und auch nach jedem Evakuierungszyklus einige Zeit gewartet wird. Auch eine verzögerte Einstellung des Gleichgewichts ist auszuschließen, da bekannt ist, dass es sich sehr schnell einstellt. Eine mögliche Erklärung liefert ein erst kürzlich von Mazurenka *et al.* beschriebenes Phänomen [212]: Demnach kann durch Adsorption von NO_2 an den Wänden der Gaszelle die Konzentration von NO_2 im Gemisch verringert werden. Entsprechend der Konzentrationsveränderung steigt die Ring-down Zeit geringfügig an. Dieser Effekt ist allerdings vornehmlich bei niedrigen Ring-down Zeiten, d.h. hohen NO_2 -Konzentrationen, von Bedeutung.

7.4 Zusammenfassung/Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung und Charakterisierung eines continuous-wave CRDS Experiments für einen empfindlichen Nachweis von Stickstoffdioxid (NO_2) vorgestellt.

Hierzu wurden zunächst verschiedene optische Komponenten getestet. Für die periodische Abschaltung des cw-Lasers erwies sich dabei ein akusto-optischer Modulator aufgrund der individuellen Ansteuerung sowie der kurzen Schaltzeit als besonders geeignet. Für die NO_2 -Messungen wurde weiterhin eine spezielle Gaszelle konstruiert, die gleichzeitig auch als Resonator dient. In Kalibrationsmessungen zeigte sich, dass diese Gaszelle sehr druckstabil gegenüber Evakuierungs- und Belüftungszyklen ist. Schließ-

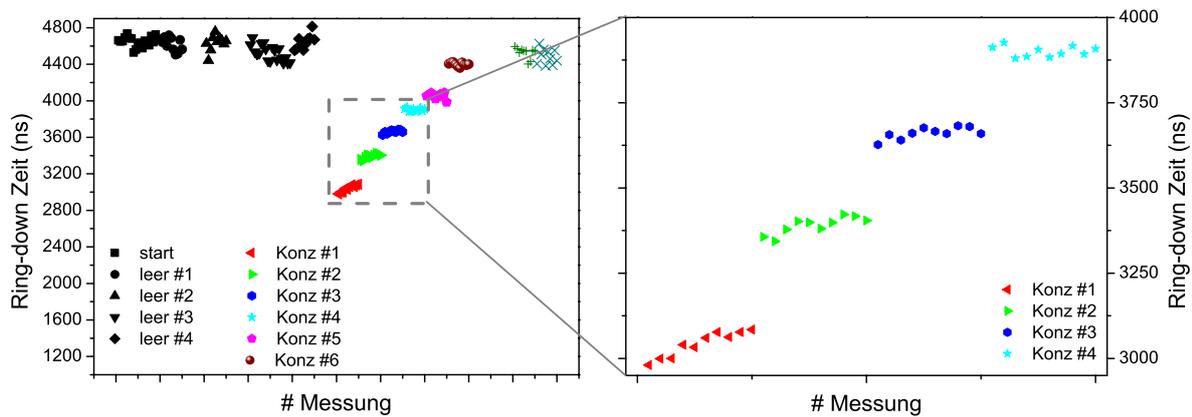


Abb. 7.10: Ring-down Zeiten für verschiedene NO_2/N_2 -Zusammensetzungen bei einer Verdünnungsreihe (links). Bei einer vorgegebenen Konzentration ist ein leichter Anstieg in den Ring-down Zeiten zu beobachten (rechts), Erklärung s. Text.

lich konnte anhand von verschiedenen NO_2/N_2 -Gasgemischen ein Detektionslimit von 890 ppb für diesen Aufbau bestimmt werden. Der experimentelle Aufbau ist gegenüber einem gepulsten CRDS Experiment deutlich kompakter und ließe sich prinzipiell auch als mobiler Sensor einsetzen. Da die entwickelte Software eine unmittelbare Anpassung der Ring-down Kurven einer Messung ermöglicht (vgl. Kap. 3.3), wäre auch ein online-Diagnoseinstrument denkbar.

Aufbauend auf diese Ergebnisse sind vielfältige Weiterentwicklungen dieses cw-CRDS Sensors denkbar: Einerseits könnte die Gaszelle für eine Durchleitung eines Gasgemisch modifiziert werden, so dass kontinuierliche Messungen erfolgen können. Zum anderen ließe sich die Sensitivität dieses Aufbaus um etwa 1 – 2 Größenordnungen steigern, indem kontinuierlich strahlende Laser im grünen bzw. blauen Spektralbereich (z.B. cw Nd:YAG oder ein blauen Diodenlaser [213]) verwendet werden und damit ein Wellenlängenbereich mit einem größeren Absorptionsquerschnitt des NO_2 genutzt wird. Hierbei müsste allerdings aufgrund der überlappenden Absorptionsspektren das $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht berücksichtigt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung moderner Verfahren zum sensitiven und berührungslosen Nachweis chemischer Substanzen ist eine wesentliche Voraussetzung für ein detailliertes Verständnis komplexer Reaktionsabläufe. Von besonderem Interesse sind hierbei oftmals kurzlebige Zwischenprodukte, die nur in geringen Konzentrationen auftreten, aber den Reaktionsablauf entscheidend beeinflussen. Die vorliegende Arbeit zeigt die erfolgreiche Anwendung (und methodische Weiterentwicklung) der Cavity Ring-down Spektroskopie (CRDS) für den hochempfindlichen Nachweis dieser radikalischen Intermediate und Spurengase in Hochtemperaturprozessen. Darüber hinaus wird eine neuartige Methode vorgestellt, mit der CRDS auch die Eigenschaften von Laserstrahlung zu charakterisieren.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand in der Konzeption und dem Aufbau einer neuen Messapparatur, die sowohl die Konstruktion eines speziellen Modellbrenners als auch die Programmierung von Steuerungs- und Auswertungssoftware umfasste. Neben der hochsensitiven CRDS wurde in die Messapparatur mit der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) eine weitere optische Methode integriert, die komplementäre Informationen liefert.

Um verlässliche quantitative Messungen zu gewährleisten, wurden zunächst einige grundlegende Aspekte der CRDS untersucht, wie z.B. der Einfluss der Linienbreite des Lasers auf das CRDS-Signal, der bisher Gegenstand aktueller Diskussion war. Für die experimentelle Untersuchung dieser fundamentalen Aspekte wurde ein neuentwickelter, äußerst schmalbandiger Laser (STL) eingesetzt (in Kooperation mit Prof. Dr. Paul Ewart, *Institut für Laserscience, Oxford University*) und mit einem üblichen, kommerziellen Farbstofflasersystem verglichen. Die Messungen mit dem STL zeigten dabei unabhängig von der Intensität einzelner Absorptionslinien einen idealen monoexponentiellen Verlauf der Cavity Ring-down Kurven, während bei dem kommerziellen Farbstofflaser ein Einfluss der Linienbreite beobachtet werden konnte, der insbesondere bei stärkeren Absorptionslinien zu multiexponentiellen Ring-down Kurven führt, die eine speziellen Auswertung erfordern. Die hochaufgelösten STL-Messungen, die nahezu frei von Einflüssen des Lasers sind, ermöglichen eine akkurate Analyse der Linienform, deren Ergebnisse sehr gut



mit theoretischen Werten übereinstimmen. Aus diesen Daten lässt sich ferner die Temperatur in der Flamme über die Doppler-Verbreiterung bestimmen, deren Wert ebenfalls hervorragend durch unabhängige Messungen mit anderen Methoden bestätigt wird.

Für die mit dem kommerziellen Laser gemessenen Cavity Ring-down Kurven waren spezielle Auswertungsmethoden erforderlich. Als wichtige Erkenntnis aus diesen Messungen konnten Bedingungen und bestimmte molekulare Resonanzen für einen präzisen Nachweis identifiziert werden, die relativ frei vom multiexponentiellen Verlauf sind. Messungen an einem Referenzobjekt zeigten, dass sich unter diesen Bedingungen präzise Ergebnisse erzielen lassen, die durch alternative Messtechniken ausgezeichnet bestätigt werden.

Ergänzend zu den Messungen wurden die Effekte der Linienbreite auch theoretisch untersucht und hierfür das Simulationsprogramm *Win-CRDSim* konzipiert und entwickelt, mit dem sich möglichst realistische "Messdaten" erzeugen lassen. Anhand dieser Datensätze konnten weitere Auswertungsstrategien für "übliche", kommerzielle Lasersysteme entwickelt, bewertet und Bedingungen für quantitative Messungen aufgezeigt werden.

Eine bekannte Einschränkung aller Absorptionstechniken, d.h. auch der CRDS, ist die fehlende Ortsauflösung entlang des Absorptionsweges (*line-of-sight*-Technik), d.h. lokale Unterschiede in der Konzentrationsverteilung, z.B. in den Randbereichen einer Flamme, können nicht aufgelöst werden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich diese Einschränkungen mit Hilfe von tomographischen Messungen in Kombination mit mathematischen Rekonstruktionsmethoden überwinden lassen. Am Beispiel eines inhomogenen Testobjektes – der Flamme eines Bunsenbrenners – konnte die tomographische Rekonstruktion sehr gut demonstriert und zudem durch ortsaufgelöste LIF-Messungen bestätigt werden.

Nachdem diese grundlegenden Voraussetzungen für einen präzisen Nachweis reaktiver Intermediate erfüllt waren, erfolgten systematische Untersuchungen an brennstoffreichen Flammen. Mit Propen (C_3H_6) wurde ein C_3 -Brennstoff gewählt, aus dessen Verbrennung wichtige Erkenntnisse zur Entstehung von Ruß und Rußvorläufermolekülen gewonnen werden können. Für die Experimente wurde eine speziell für diese Messungen konstruierte Brennerkammer verwendet, die eine optische Untersuchung bei Niederdruckbedingungen ermöglicht. Ferner können in dieser Brennerkammer durch die integrierte zweidimensionale Verschiebung der Brennermatrix bezüglich der Detektionsachse auch bei Niederdruckbedingungen (räumlich aufgelöste) tomographische Messungen durchgeführt werden. Bei den hier untersuchten Propenflammen zeigte sich allerdings, dass die Flammen sehr homogen sind und die räumliche Verteilung einzelner Intermediate bei diesen Untersuchungen vernachlässigt werden kann.

Hingegen ist die Kenntnis des genauen Temperaturverlaufs in der Flamme für die quantitative Bestimmung reaktiver Intermediate unabdingbar. Standardtechniken, wie die laserinduzierten Fluoreszenz am OH-Radikal, sind aufgrund der geringen Konzentration des OH-Radikals in brennstoffreichen Flammen hierfür nur bedingt geeignet. Aus die-

sem Grund mussten bisher temperatursensitive Additive, wie z.B. das NO-Radikal, in diese Flammen eingebracht werden, die allerdings ihrerseits wiederum entscheidend in den Ablauf der Verbrennungsprozesse eingreifen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bei einem Einsatz der sensitiven CRDS auf eine Dotierung der Flamme verzichtet werden kann und das OH-Radikal auch in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen und als "natürliche" molekulare Temperatursonde eingesetzt werden kann.

Neben dem Hydroxylradikal (OH) konnten mit dem Methylen- und Formylradikal ($^1\text{CH}_2$, HCO) erfolgreich zwei weitere radikalische Intermediate in unterschiedlichen Propenflammen nachgewiesen werden, deren Detektion mit anderen Methoden bislang nicht gelungen ist. Für Brennstoff/Sauerstoff-Zusammensetzungen zwischen $\Phi = 1.5$ und $\Phi = 2.7$ (C/O-Verhältnis 0.5 – 0.9) wurden Konzentrationsprofile für die einzelnen Radikale ermittelt und mit Ergebnissen von LIF-Messungen (OH-Radikal) sowie theoretischen Simulationsrechnungen (CHEMKIN-Paket), denen ein speziell für länger-kettige Brennstoffe entwickelter Reaktionsmechanismus (DLR Stuttgart) zugrunde liegt, verglichen. Die ersten Simulationsergebnisse zeigten eine gute Vorhersage der experimentellen Konzentrationsverläufe. Sowohl für das OH-Radikal als auch für das $^1\text{CH}_2$ -Radikal war eine sehr gute Übereinstimmung des Konzentrationsverlaufes und nur geringe Abweichungen in den absoluten Konzentrationen zu verzeichnen. Hingegen wurde bei dem HCO-Radikal ein gegenläufiger Trend beobachtet, der zeigte, dass speziell für dieses Molekül hier noch weitere Anpassungen des theoretischen Modells für eine noch präzisere Vorhersage wünschenswert wären. Anhand der hier präsentierten Messungen konnten die experimentellen Daten der Propenflammen, die bisher durch massenspektrometrische Untersuchungen vor allem größere Moleküle umfassen, um einige wichtige, kleine reaktive Intermediate erweitert werden.

Darüber hinaus konnten im sichtbaren Spektralbereich bei 650 nm erstmals Resonanzen des H_2O -Moleküls mittels der CRDS nachgewiesen werden. Untersuchungen mit verschiedenen Brennstoffen und Simulationsrechnungen zeigten, dass dieses "spektrale Fenster" bei 650 nm frei von Interferenzen anderer Intermediate ist und eröffnet damit die Perspektive, zukünftig das Verbrennungsprodukt H_2O auch in kleinsten Konzentrationen nachweisen zu können. Ferner würde sich mit der Detektion von H_2O auch die Möglichkeit bieten, Temperaturen in der Verbrennungszone zu bestimmen und damit neben dem OH-Radikal ein weiteres Molekül als Temperatursonde zu nutzen.

Ebenfalls im sichtbaren Spektralbereich bei 430 nm konnten mit dem CH- und C_2 -Radikal zwei weitere bedeutende Intermediate der Verbrennungschemie qualitativ nachgewiesen werden.

Ein weiterer Schadstoff, der bei der Verbrennung fossiler Energieträger entsteht und weitreichende Auswirkung auf chemische Vorgänge in der Atmosphäre hat, ist das Stickstoffdioxid. Für den Nachweis von NO_2 wurde ein Sensor auf Basis der continuous-wave CRDS – einer Modifikation der CRDS – aufgebaut und eingehend charakterisiert. Aufgrund der deutlich kompakteren Bauweise und der direkten Auswertung der CRDS-Messung wäre



dieser Sensor neben der Untersuchung von Verbrennungssystemen auch prinzipiell für einen mobilen Einsatz denkbar. Anhand verschiedener Gasgemische ließ sich der NO_2 -Nachweis erfolgreich demonstrieren und ein Detektionslimit für diesen NO_2 -Sensor von 890 ppb ermitteln.

Darüber hinaus präsentiert die Arbeit neben dem empfindlichen Nachweis verschiedener chemischer Substanzen auch die methodische Weiterentwicklung der CRDS zur Charakterisierung der Laserstrahlung von schmalbandigen Lasern. Hierbei konnte eine neuartige Methode entwickelt und erstmalig vorgestellt werden, mit der sich der Anteil der verstärkten spontanen Emission (*Amplified Spontaneous Emission*, ASE), die einen (meist ungewünschten) breitbandigen Untergrund im Laserlicht darstellt, mittels der Cavity Ring-down Spektroskopie präzise bestimmen lässt. Anhand zweier verschiedener schmalbandiger Lasersysteme konnte diese Technik erfolgreich demonstriert und bei diesen Lasern ein ASE-Anteil im Laserlicht bis hinunter zu 0.7% bestimmt werden. Prinzipiell ließe diese Methode aber noch einen Nachweis deutlich geringerer ASE-Anteile zu. Der entscheidende Vorteil dieser neuentwickelten Methode ist dabei, dass quantitative Echtzeit-Messungen auf Einzelpuls-Niveau während einer Laserjustage möglich sind, so dass eine Reduzierung der ASE bereits im frühen Stadium bei einer Laser-Optimierung möglich wird.

Die vorliegende Arbeit zeigt das Potential und die hervorragende Eignung der CRDS für eine präzise Analytik von Spurengasen und radikalischen Intermediaten, die nur in kleinsten Konzentrationen vorliegen. An bereits charakterisierten Untersuchungsobjekten konnte die Genauigkeit der CRDS-Ergebnisse mit Hilfe alternativer Messtechniken bestätigt werden. Gleichzeitig konnten Intermediate nachgewiesen werden, deren Detektion mit alternativen Nachweismethoden bisher nicht möglich war.

Für ein besseres Verständnis der Mechanismen zur Rußentstehung wäre ein Nachweis weiterer Radikale wünschenswert. In Kap. 5.1.2 konnte bereits gezeigt werden, dass bei der Bildung des Propargylradikals neben dem in dieser Arbeit nachgewiesenen $^1\text{CH}_2$ auch dem Ketenylradikal (HCCO) eine wichtige Rolle zukommt. Ein optischer Nachweis dieses Radikals in Verbrennungssystemen wäre von großem Interesse, da eine Detektion von HCCO bisher nur mittels LIF in Photolyseexperimenten bekannt ist [18].

Darüber hinaus eröffnet die CRDS mit ihren methodischen Varianten eine Vielzahl weiterer Perspektiven. Mit dem NO_2 -Sensor wurde bereits die Idee einer mobilen Nachweismethode aufgegriffen. Hierzu wären aber noch weitere Entwicklungsarbeiten notwendig, wie beispielsweise die selbstständige Optimierung des Resonators sowie weitere Veränderungen für ein robustes Design. Die Idee von kommerziellen sehr empfindlichen online-Diagnoseinstrumenten, z.B. für den Einsatz in Flughäfen oder in der Landwirtschaft, wird bereits seit einiger Zeit kommerziell verfolgt und zeigt das große Interesse und den Bedarf.

Ein gleichzeitiger Nachweis verschiedener Moleküle bei unterschiedlichen Wellenlängen wäre auch ein interessanter Ansatz, der weiterverfolgt werden könnte. Mit Hilfe einer Glasfaseroptik ließen sich verschiedene Laserstrahlen gleichzeitig in den Resonator ein-koppeln und durch eine Strahlteilung hinter dem Resonator auf verschiedene Detektoren lenken. Die hierfür erforderlichen dichroitischen, hochreflektierenden Spiegel ließen sich prinzipiell herstellen.

Ein weiterer entscheidender Schritt ist die Ausweitung dieser Nachweismethode auf flui-dische Systeme. Die erst kürzlich hierzu demonstrierten Experimente eröffnen eine Reihe neuer Perspektiven. Eine Anwendung der CRDS für den Nachweis von (biologischen) Makromolekülen wäre damit ebenso denkbar wie eine Kombination mit alternativen Nachweismethoden, wie z.B. der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Insbesondere durch eine Kombination der HPLC mit der sehr sensitiven cw-CRDS lie-ßen sich Detektionsgrenzen erreichen, die die bisherigen Nachweisgrenzen kommerzieller Systeme um einiges übersteigen.

Die aktuellen Entwicklungen und Perspektiven zeigen, dass die Cavity Ring-down Spek-troskopie noch ein hohes Entwicklungspotential für eine empfindliche Analytik und die Untersuchung chemischer Fragestellungen aufweist.



Anhang A

Anhang

A.1 Laseremissionsspektren bei einer Pumpwellenlänge von 351 nm

Der bei diesen Experimenten eingesetzte Farbstofflaser (LDL-205, LAS) ist mit einer dichroitischen Pumpoptik für die Wellenlängen der zweiten Harmonischen (532 nm) bzw. dritten Harmonischen (355 nm) eines Nd:YAG-Lasers ausgelegt. Für den Betrieb des Farbstofflasers wird als Pumplaser neben einem Nd:YAG-Laser auch ein Excimerlaser mit XeF eingesetzt, dessen Emissionswellenlänge von 351 nm sehr nah an der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers liegt. Viele Laserfarbstoffe (vor allem Rhodamine) sind allerdings vorzugsweise für die zweite Harmonische eines Nd:YAG bzw. für XeCl als Excimer (308 nm) optimiert [113]. Aufgrund der niedrigeren Absorption vieler Farbstoffe bei einer Wellenlänge von 351 nm sind höhere Farbstoffkonzentrationen erforderlich, die neben einer geringeren Effizienz zudem auch größere Verschiebungen bei den Emissionswellenlänge zur Folge haben. Aus diesem Grund war für die gewünschten Wellenlängen bei den Experimenten ein Test von verschiedenen Laserfarbstoffen erforderlich, wobei sich bei einigen Farbstoffen auch das Emissionsspektrum durch Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) verschieben lässt.

Im Folgenden sind die experimentell bestimmten Emissionsspektren verschiedener *Lambdachrome* Laserfarbstoffe (Lambda Physik) bei einer Pumpwellenlänge von 351 nm gezeigt.

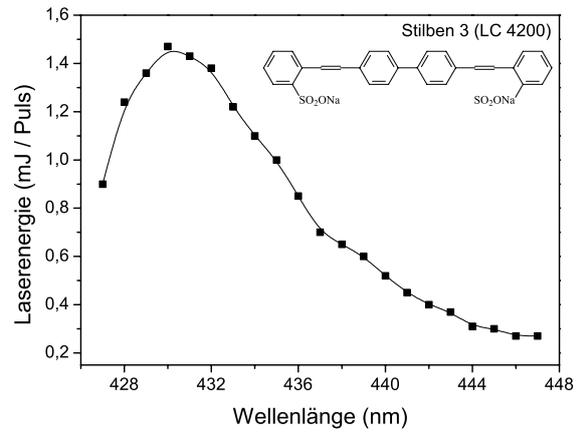
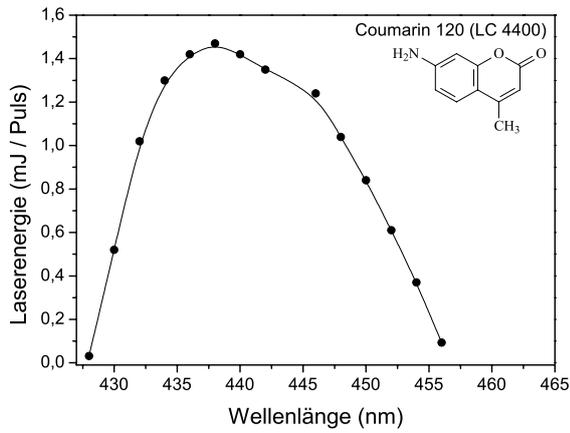


Abb. A.1: Emissionsspektren der Laserfarbstoffe Coumarin 120 (links) und Stilben 3 (rechts).

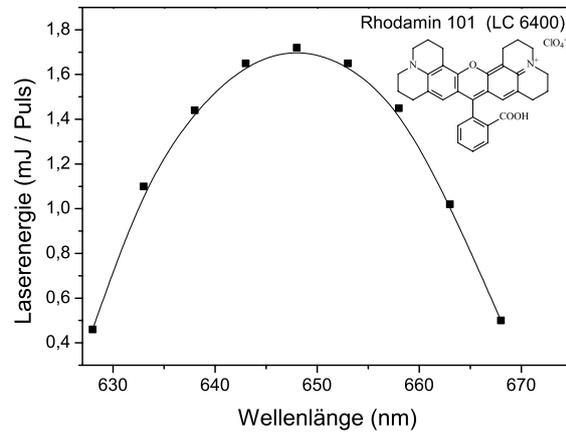
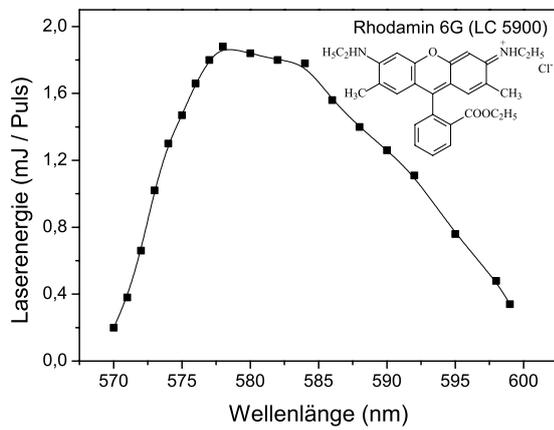


Abb. A.2: Emissionsspektren der Laserfarbstoffe Rhodamin 6G (links) und Rhodamin 101 (rechts).

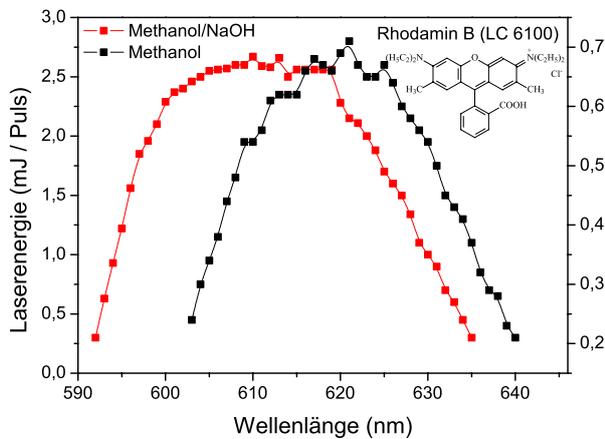


Abb. A.3: Emissionsspektrum des Laserfarbstoffes Rhodamin B (Methanol und Methanol/NaOH).



A.2 Reflektivitäten der Resonatorspiegel

Die hochwertigen Resonatorspiegel weisen ihre maximale Reflektivität in den Regel nur über einen kleinen Wellenlängenbereich von einigen 5 – 10 nm auf. Je nach verwendeten Dielektrika und den Beschichtungsbedingungen können diese Bereiche auch etwas variieren. Im Folgenden sind die experimentell – in einer Kooperation mit der Firma Laser Optik (Garbsen) – bestimmten Reflektivitäten für verschiedene Spiegelsätze aufgeführt.

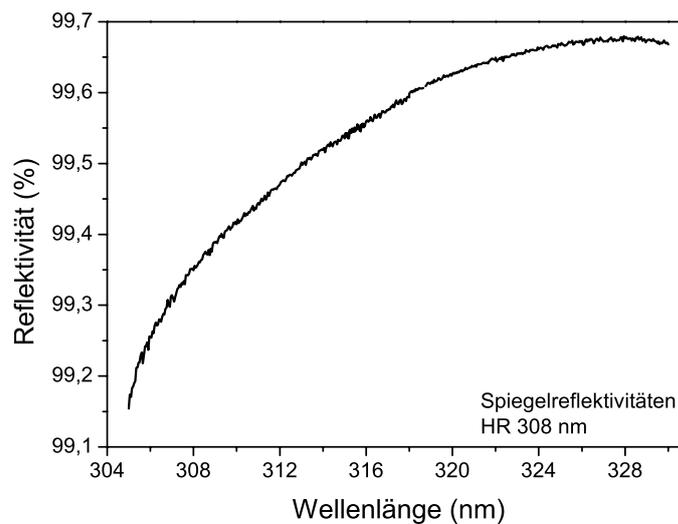


Abb. A.4: Experimentell bestimmte Reflektivitäten des Resonatorspiegelsatzes HR 308. Bei den Messungen der Reflektivität zeigte sich, dass abweichend von den Angaben des Herstellers diese Spiegel eine maximale Reflektivität bei einer Wellenlänge von 328 nm aufweisen.

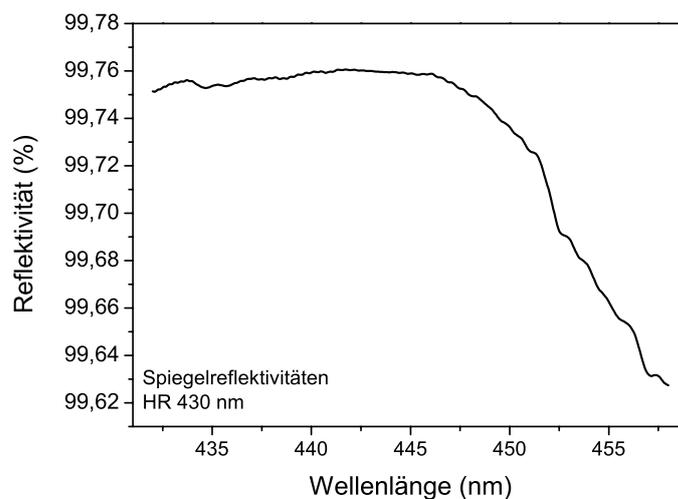


Abb. A.5: Experimentell bestimmte Reflektivitäten des Resonatorspiegelsatzes HR 430.

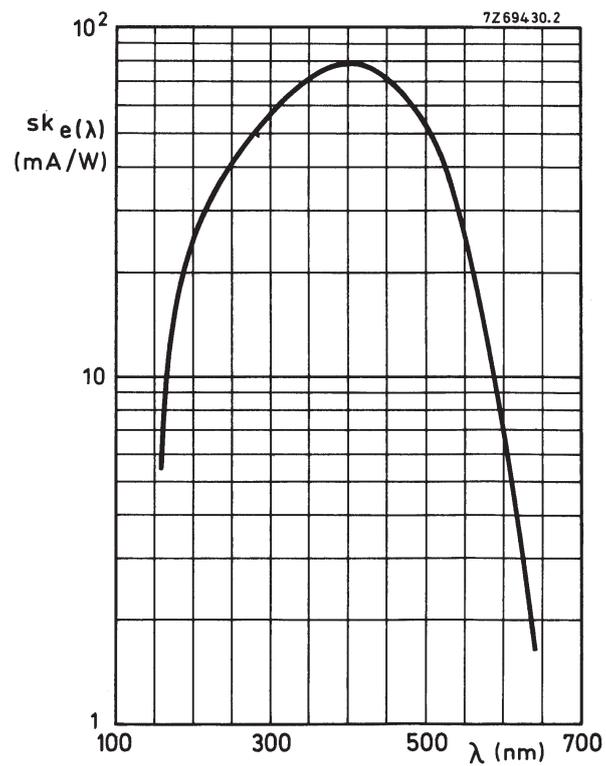


Abb. A.6: Sensitivitätskurve des Photomultipliers Philips XP-2020Q [114]. Der PMT hat einen sensitiven Detektionsbereich von $\lambda = 180 - 650$ nm mit einer maximalen Verstärkungseffizienz bei $\lambda = 400 \pm 30$ nm und einer zeitlichen Auflösung von 2.3 ns.



Häufig verwendete Abkürzungen

| | | |
|-----------|---|---|
| AOM | = | akusto-optischer Modulator |
| ASE | = | <i>Amplified Spontaneous Emission</i> , verstärkte spontane Emission |
| CARS | = | <i>Coherent Anti-Stokes Raman Scattering</i> , Kohärente Anti-Stokes Raman Streuung |
| CCD | = | <i>charged-coupled device</i> |
| cw | = | <i>continuous-wave</i> , kontinuierlich strahlende (Laser) |
| EI | = | <i>electron impact</i> , Elektronenstoßionisation |
| FCS | = | Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie |
| FSR | = | <i>free spectral range</i> , freier Spektralbereich |
| FWHM | = | <i>Full-width at half maximum</i> , Halbwertsbreite |
| GC | = | Gaschromatographie |
| HR | = | hochreflektierend |
| LIF | = | laserinduzierte Fluoreszenz |
| LII | = | laserinduzierte Inkandeszenz |
| MBMS | = | <i>molecular beam mass spectrometry</i> , Molekularstrahl Massenspektrometrie |
| PAH | = | <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i> , polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PAS | = | Photoakustische Spektroskopie |
| PMT | = | Photomultiplier Tube (=Sekundärelektronen Vervielfacher) |
| ppm | = | <i>parts per million</i> (Teile pro Million = 10^{-6}) |
| ppb | = | <i>parts per billion</i> (Teile pro Milliarde = 10^{-9}) |
| ppt | = | <i>parts per trillion</i> (Teile pro Billion = 10^{-12}) |
| REMPI | = | resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisation |
| RET | = | Rotationsenergietransfer |
| SHG | = | <i>second-harmonic generation</i> , Frequenzverdopplung |
| STL | = | <i>single-mode, tunable</i> Laser |
| TDLS | = | <i>tunable diode laser absorption spectroscopy</i> , Diodenlaser Absorptionsspektroskopie |
| TOF-MS | = | <i>Time-of-flight mass spectrometry</i> , Flugzeitmassenspektrometer |
| slm | = | Standardliter pro Minute |
| TEM | = | Transversale elektrische und magnetische Mode |
| THG | = | <i>third-harmonic generation</i> , Frequenzverdreifung |
| VET | = | Vibrationsenergietransfer |
| CRDS | = | Cavity Ring-down Spektroskopie |
| cw-CRDS | = | continuous-wave Cavity Ring-down Spektroskopie |
| CALOS | = | Cavity Leak-out Spektroskopie – synonym für cw-CRDS |
| PS-CRDS | = | Phase-Shift CRDS |
| FT-CRDS | = | <i>Fourier-Transform</i> CRDS, Fourier-Transformations CRDS |
| PD-CRDS | = | <i>Polarization-Dependent</i> CRDS, Polarisationsabhängige CRDS |
| EW-CRDS | = | <i>evanescent-wave</i> CRDS |
| CEAS | = | <i>Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy</i> |
| NICE-OHMS | = | <i>Noise-Immune Cavity Enhanced Optical Heterodyne Molecular Spectroscopy</i> |
| ICLAS | = | Intra-Cavity Laser Absorptionsspektroskopie |



Literaturverzeichnis

- [1] A. O’Keefe und D. A. G. Deacon, *Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources*, Rev.Sci.Instrum. **59** (1988) (12), 2544–2551.
- [2] G. Berden, R. Peeters und G. Meijer, *Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications [Review]*, Int.Rev.Phys.Chem. **19** (2000) (4), 565–607.
- [3] R. Engeln, G. von Helden, A. J. A. van Roij und G. Meijer, *Cavity ring down spectroscopy on solid C-60*, J.Chem.Phys. **110** (1999) (5), 2732–2733.
- [4] D. Kleine, J. Lauterbach, K. Kleinermanns und P. Hering, *Cavity ring-down spectroscopy of molecularly thin iodine layers*, Appl.Phys.B **72** (2001) (2), 249–252.
- [5] A. J. Hallock, E. S. F. Berman und R. N. Zare, *Direct monitoring of absorption in solution by cavity ring-down spectroscopy*, Anal.Chem. **74** (2002) (7), 1741–1743.
- [6] A. J. Hallock, E. S. F. Berman und R. N. Zare, *Use of broadband, continuous-wave diode lasers in cavity ring-down spectroscopy for liquid samples*, Appl.Spec. **57** (2003) (5), 571–573.
- [7] K. L. Snyder und R. N. Zare, *Cavity ring-down spectroscopy as a detector for liquid chromatography*, Anal.Chem. **75** (2003) (13), 3086–3091.
- [8] P. O. Wennberg, R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, J. P. Koplów, J. G. Anderson, R. J. Salawitch, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. S. Gao, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avallone, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan und S. C. Wofsy, *Removal of Stratospheric O₃ by Radicals - In-Situ Measurements of OH, HO₂, NO, NO₂, ClO, and BrO*, Science **266** (1994) (5184), 398–404.
- [9] M. Ammann, M. Kalberer, D. T. Jost, L. Tobler, E. Rossler, D. Piguet, H. W. Gaggeler und U. Baltensperger, *Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses*, Nature **395** (1998) (6698), 157–160.
- [10] M. G. Lawrence und P. J. Crutzen, *Influence of NO_x emissions from ships on tropospheric photochemistry and climate*, Nature **402** (1999) (6758), 167–170.
- [11] *Energie Daten 2003 – Nationale und internationale Entwicklung*, Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (Hrsg.), <http://www.bmwi.de/> (2003).
- [12] *BP Statistical Review of World Energy 2004*, <http://www.bp.com/statisticalreview2004> (2004).
- [13] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules*, Gordon and Breach Publishers, New York (1950).



- [14] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, van Nostrand Reinhold Company (1966).
- [15] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann und F. Krausz, *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy*, *Nature* **419** (2002) (6909), 803–807.
- [16] K. Kohse-Höinghaus, *Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems*, *Prog.Energy.Combust.Sci.* **20** (1994) (3), 203–279.
- [17] K. Kohse-Höinghaus, R. S. Barlow, M. Aldén und J. Wolfrum, *Combustion at the focus: laser diagnostics and control*, *Proc.Combust.Inst.* **30** (2004), 89–123.
- [18] K. C. Smyth und D. R. Crosley, *Detection of Minor Species with Laser Techniques*, in *Applied Combustion Diagnostics* (Hg. K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries), Kapitel 2, S. 9–68, Taylor and Francis, New York (2002).
- [19] P. S. Dittrich, *Konfokale Fluoreszenzspektroskopie in Mikrostrukturen - Detektion, Analyse und Sortierung von Zellen und Partikeln*, Dissertation, Universität Bielefeld (2003).
- [20] X. S. Xie und J. K. Trautman, *Optical studies of single molecules at room temperature*, *Annu.Rev.Phys.Chem.* **49** (1998), 441–480.
- [21] T. Dreier und P. Ewart, *Coherent Techniques for Measurements with Intermediate Concentrations*, in *Applied Combustion Diagnostics* (Hg. K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries), Kapitel 3, S. 69–97, Taylor and Francis, New York (2002).
- [22] K. H. Homann, *Fulleren- und Rußbildung – Wege zu großen Teilchen in Flammen*, *Angew.Chem.* **110** (1998), 2572–2590.
- [23] 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*, *Combust.Flame* **121** (2000) (4), 610–624.
- [24] J. U. White, *Very Long Optical Paths in Air*, *J.Opt.Soc.Am.* **66** (1976) (5), 411–416.
- [25] D. Herriott, R. Kompfner und H. Kogelnik, *Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers*, *Appl.Opt.* **3** (1964) (4), 523–526.
- [26] J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Uenten, 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*, *Appl.Opt.* **19** (1980) (1), 144–147.
- [27] D. Z. Anderson, J. C. Frisch und C. S. Masser, *Mirror reflectometer based on optical cavity decay time*, *Appl.Opt.* **23** (1984) (8), 1238–1245.
- [28] J. Y. Lee und J. W. Hahn, *Theoretical analysis on the dynamic absorption saturation in pulsed cavity ringdown spectroscopy*, *Appl.Phys.B* **79** (2004) (5), 653–662.
- [29] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 21. Auflage (2002).
- [30] K. W. Busch und M. A. Busch, *Cavity-ringdown Spectroscopy - An Ultratrace-Absorption Measurement Technique*, Oxford University Press, Washington DC (1999).



- [31] A. M. De Riva, G. Zavattini, S. Marigo, C. Rizzo, G. Ruoso, G. Carugno, R. Onofrio, S. Carusotto, M. Papa, F. Perrone, E. Polacco, G. Cantatore, F. Della Valle, P. Micossi, E. Milotti, P. Pace und E. Zavattini, *Very high Q frequency-locked Fabry-Perot cavity*, Rev.Sci.Instrum. **67** (1996) (8), 2680–2684.
- [32] *Los Gatos Research Inc., Mountain View, CA*, <http://www.lgrinc.com> (2004).
- [33] P. Zalicki und R. N. Zare, *Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements*, J.Chem.Phys. **102** (1995) (7), 2708–2717.
- [34] J. Martin, B. A. Paldus, P. Zalicki, E. H. Wahl, T. G. Owano, J. S. Harris, C. H. Kruger und R. N. Zare, *Cavity ring-down spectroscopy with fourier-transform-limited light pulses*, Chem.Phys.Lett. **258** (1996) (1-2), 63–70.
- [35] K. K. Lehmann und D. Romanini, *The superposition principle and cavity ring-down spectroscopy*, J.Chem.Phys. **105** (1996) (23), 10263–10277.
- [36] J. T. Hodges, J. P. Looney und R. D. Vanzee, *Response of a ring-down cavity to an arbitrary excitation*, J.Chem.Phys. **105** (1996) (23), 10278–10288.
- [37] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O’Keefe und R. J. Saykally, *Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams*, Chem.Rev. **97** (1997) (1), 25–51.
- [38] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valley, California (1986).
- [39] S. Spuler und M. Linne, *Numerical analysis of beam propagation in pulsed cavity ring-down spectroscopy*, Appl.Opt. **41** (2002) (15), 2858–2868.
- [40] *Lexikon der Optik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2003).
- [41] 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*, J.Phys.Chem. **104** (2000) (21), 4953–4961.
- [42] A. McIlroy und J. B. Jeffries, *Cavity Ringdown Spectroscopy for Concentration Measurements*, in *Applied Combustion Diagnostics* (Hg. K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries), Kapitel 4, S. 98–127, Taylor and Francis, New York (2002).
- [43] D. Romanini und K. K. Lehmann, *Ring-down cavity absorption-spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with 6, 7, and 8 stretching quanta*, J.Chem.Phys. **99** (1993) (9), 6287–6301.
- [44] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, T. G. Owano und C. H. Kruger, *Measurement of the methyl radical concentration profile in a hot-filament reactor*, Appl.Phys.Lett. **67** (1995) (1), 144–146.
- [45] R. T. Jongma, M. G. H. Boogaarts, I. Holleman und G. Meijer, *Trace gas detection with cavity ring down spectroscopy*, Rev.Sci.Instrum. **66** (1995) (4), 2821–2828.
- [46] S. Spuler, M. Linne, A. Sappey und S. Snyder, *Development of a cavity ringdown laser absorption spectrometer for detection of trace levels of mercury*, Appl.Opt. **39** (2000) (15), 2480–2486.



- [47] K. K. Lehmann, *Ring-down cavity spectroscopy cell using continuous wave excitation for trace species detection*, United States Patent 5,528,040 (1994).
- [48] D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi und F. Stoeckel, *CW Cavity ring down spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **264** (1997) (3-4), 316–322.
- [49] D. Romanini, A. A. Kachanov und F. Stoeckel, *Cavity ringdown spectroscopy - broad band absolute absorption measurements*, Chem.Phys.Lett. **270** (1997) (5-6), 546–550.
- [50] D. Romanini, A. A. Kachanov und F. Stoeckel, *Diode laser cavity ring down spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **270** (1997) (5-6), 538–545.
- [51] S. Stry, P. Hering und M. Mürtz, *Portable difference-frequency laser-based cavity leak-out spectrometer for trace-gas analysis*, Appl.Phys.B **75** (2002) (2-3), 297–303.
- [52] J. B. Paul, J. J. Scherer, A. O’Keefe, L. Lapson, J. G. Anderson, C. Gmachl, F. Capasso und A. Y. Cho, *Infrared Cavity Ringdown and Integrated Cavity Output Spectroscopy for Trace Species Monitoring*, SPIE **4577** (2001), 1–11.
- [53] J. B. Paul, L. Lapson und J. G. Anderson, *Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment*, Appl.Opt. **40** (2001) (27), 4904–4910.
- [54] B. A. Paldus, J. S. Harris, J. Martin, J. Xie und R. N. Zare, *Laser diode cavity ring-down spectroscopy using acousto-optic modulator stabilization*, J.Appl.Phys. **82** (1997) (7), 3199–3204.
- [55] K. J. Schulz und W. R. Simpson, *Frequency-matched cavity ring-down spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **297** (1998) (5-6), 523–529.
- [56] S. Cheskis, *Quantitative measurements of absolute concentrations of intermediate species in flames [Review]*, Pro.Eng.Comb.Sci. **25** (1999) (3), 233–252.
- [57] R. Engeln und G. Meijer, *A fourier transform cavity ring down spectrometer*, Rev.Sci.Instrum. **67** (1996) (8), 2708–2713.
- [58] R. Engeln, E. Vandenberg, G. Meijer, L. Lin, G. M. H. Knippels und A. F. G. Vandermeer, *Cavity ring down spectroscopy with a free-electron laser*, Chem.Phys.Lett. **269** (1997) (3-4), 293–297.
- [59] R. Engeln, G. Berden, E. Vandenberg und G. Meijer, *Polarization dependent cavity ring down spectroscopy*, J.Chem.Phys. **107** (1997) (12), 4458–4467.
- [60] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens und R. E. Huie, *Evanescent wave cavity ring-down spectroscopy for probing surface processes*, Chem.Phys.Lett. **280** (1997) (1-2), 104–112.
- [61] A. C. R. Pipino, J. W. Hudgens und R. E. Huie, *Evanescent wave cavity ring-down spectroscopy with a total-internal reflection minicavity*, Rev.Sci.Instrum. **68** (1997) (8), 2978–2989.
- [62] A. M. Shaw, T. E. Hannon, F. P. Li und R. N. Zare, *Adsorption of crystal violet to the silica-water interface monitored by evanescent wave cavity ring-down spectroscopy*, J.Phys.Chem.B **107** (2003) (29), 7070–7075.



- [63] J. Ye, L. S. Ma und J. L. Hall, *Ultrasensitive detections in atomic and molecular physics: demonstration in molecular overtone spectroscopy*, J.Opt.Soc.Am.B **15** (1998) (1), 6–15.
- [64] C. B. Dreyer, S. M. Spuler und M. Linne, *Calibration of laser induced fluorescence of the OH radical by cavity ringdown spectroscopy in premixed atmospheric pressure flames*, Comb.Sci.Tech. **171** (2001), 163–190.
- [65] J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith und D. R. Crosley, *Quasi-simultaneous detection of CH₂O and CH by cavity ring-down absorption and laser-induced fluorescence in a methane/air low- pressure flame*, Appl.Phys.B **73** (2001) (7), 731–738.
- [66] J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith und D. R. Crosley, *Combined cavity ringdown absorption and laser-induced fluorescence imaging measurements of CN(B-X) and CH(B-X) in low-pressure CH₄-O₂-N₂ and CH₄-NO-O₂-N₂ flames*, Combust.Flame **126** (2001) (3), 1725–1735.
- [67] X. Mercier, E. Therssen, J. F. Pauwels und P. Desgroux, *Measurements of absolute concentration profiles of C₂ in non-sooting and sooting diffusion flames by coupling Cavity Ring-Down Spectroscopy and Laser Induced Fluorescence*, Proc.Combust.Inst. **30** (2004), 1655–1663.
- [68] R. L. Vander Wal, *Calibration and comparison of laser-induced incandescence with cavity ring-down*, Proc.Combust.Inst. **27** (1998), 59–67.
- [69] R. L. Vander Wal und T. M. Ticich, *Cavity ringdown and laser-induced incandescence measurements of soot*, Appl.Opt. **38** (1999) (9), 1444–1451.
- [70] C. Schoemaeker-Moreau, E. Therssen, X. Mercier, J. F. Pauwels und P. Desgroux, *Two-color laser-induced incandescence and cavity ring-down spectroscopy for sensitive and quantitative imaging of soot and PAHs in flames*, Appl.Phys.B **78** (2004) (3-4), 485–492.
- [71] E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, P. Zalicki, Y. Ma und R. N. Zare, *Measurement of absolute CH₃ concentration in a hot-filament using cavity ring-down spectroscopy*, Diamond.Relat.Mater. **5** (1996) (3-5), 373–377.
- [72] E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, Y. Ma, P. Zalicki und R. N. Zare, *Spatially resolved measurements of absolute CH₃ concentration in a hot-filament reactor*, Diamond.Relat.Mater. **6** (1997) (2-4), 476–480.
- [73] 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*, Chem.Phys.Lett. **234** (1995) (4-6), 269–274.
- [74] R. Evertsen, A. Staicu, N. Dam, A. Van Vliet und J. J. ter Meulen, *Pulsed cavity ring-down spectroscopy of NO and NO₂ in the exhaust of a diesel engine*, Appl.Phys.B **74** (2002) (4-5), 465–468.
- [75] L. Pillier, C. Moreau, X. Mercier, J. F. Pauwels und P. Desgroux, *Quantification of stable minor species in confined flames by cavity ring-down spectroscopy: application to NO*, Appl.Phys.B **74** (2002) (4-5), 427–434.



- [76] J. J. L. Spaanjaars, J. J. ter Meulen und G. Meijer, *Relative predissociation rates of OH ($A^2\Sigma^+, v'=3$) from combined cavity ring down – Laser-induced fluorescence measurements*, J.Chem.Phys. **107** (1997) (7), 2242–2248.
- [77] G. Meijer, M. G. H. Boogaarts, R. T. Jongma, D. H. Parker und A. M. Wodtke, *Coherent cavity down spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **217** (1994) (1-2), 112–116.
- [78] S. Cheskis, I. Derzy, V. A. Lozovsky, A. Kachanov und D. Romanini, *Cavity ring-down spectroscopy of OH radicals in low pressure flame*, Appl.Phys.B **66** (1998) (3), 377–381.
- [79] X. Mercier, E. Therssen, J. F. Pauwels und P. Desgroux, *Cavity ring-down measurements of OH radical in atmospheric premixed and diffusion flames. A comparison with laser-induced fluorescence and direct laser absorption*, Chem.Phys.Lett. **299** (1999) (1), 75–83.
- [80] V. A. Lozovsky, I. Derzy und S. Cheskis, *Nonequilibrium concentrations of the vibrationally excited OH radical in a methane flame measured by cavity ring-down spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **284** (1998) (5-6), 407–411.
- [81] A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude und P. Ewart, *Cavity ring-down measurements in flames using a single-mode tunable laser system*, Appl.Phys.B **77** (2003) (1), 101–108.
- [82] X. Mercier, P. Jamette, J. F. Pauwels und P. Desgroux, *Absolute CH concentration measurements by cavity ring-down spectroscopy in an atmospheric diffusion flame*, Chem.Phys.Lett. **305** (1999) (5-6), 334–342.
- [83] I. Derzy, V. A. Lozovsky und S. Cheskis, *Absolute CH concentration in flames measured by cavity ring-down spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **306** (1999) (5-6), 319–324.
- [84] I. Derzy, V. A. Lozovsky und S. Cheskis, *CH, NH, and NH₂ concentration profiles in methane/air flames doped with N₂O*, Isr.J.Chem. **39** (1999) (1), 49–54.
- [85] M. X. Mercier, E. Therssen, J. F. Pauwels und P. Desgroux, *Quantitative features and sensitivity of cavity ring-down measurements of species concentrations in flames*, Combust.Flame **125** (2001) (4), 656–667.
- [86] I. Derzy, V. A. Lozovsky, N. Ditzian, I. Rahinov und S. Cheskis, *Absorption spectroscopy measurements of NH and NH₂ absolute concentrations in methane/air flames doped with N₂O*, Proc.Combust.Inst. **28** (2000), 1741–1748.
- [87] R. L. Stolk und J. J. ter Meulen, *Cavity ring down spectroscopy measurements of absolute CN concentrations during flame deposition of diamond*, J.Chem.Phys. **117** (2002) (18), 8281–8291.
- [88] A. Staicu, R. L. Stolk und J. J. ter Meulen, *Absolute concentrations of the C₂ radical in the A¹Π_u state measured by cavity ring down spectroscopy in an atmospheric oxyacetylene flame*, J.Appl.Phys. **91** (2002) (3), 969–974.
- [89] X. Mercier, L. Pillier, A. El Bakali, M. Carlier, J. F. Pauwels und P. Desgroux, *NO reburning study based on species quantification obtained by coupling LIF and cavity ring-down spectroscopy*, Faraday Discussions **119** (2001), 305–319.
- [90] A. P. Yalin, C. O. Laux, C. H. Kruger und R. N. Zare, *Spatial profiles of N₂⁺ concentration in an atmospheric pressure nitrogen flow discharge*, Plasma Sources Science Tech. **11** (2002) (3), 248–253.



- [91] A. P. Yalin, R. N. Zare, C. O. Laux und C. H. Kruger, *Temporally resolved cavity ring-down spectroscopy in a pulsed nitrogen plasma*, Appl.Phys.Lett. **81** (2002) (8), 1408–1410.
- [92] R. Evertsen, R. L. Stolk und J. J. ter Meulen, *Investigations of Cavity Ring Down Spectroscopy applied to the detection of CH in atmospheric flames*, Comb.Sci.Tech. **149** (1999) (1-6), 19–34.
- [93] R. L. Stolk und J. J. ter Meulen, *Laser diagnostics of CH in a diamond depositing flame*, Diamond.Relat.Mater. **8** (1999) (7), 1251–1255.
- [94] B. P. Wilcox, E. T. H. Chrysostom, A. McIlroy, J. W. Daily und I. M. Kennedy, *Measurement of CrO in flames by cavity ringdown spectroscopy*, Appl.Phys.B **77** (2003) (5), 535–540.
- [95] J. J. Scherer und D. J. Rakestraw, *Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy detection of formyl (HCO) radical in a low pressure flame*, Chem.Phys.Lett. **265** (1997) (1-2), 169–176.
- [96] A. McIlroy, *Laser studies of small radicals in rich methane flames: OH, HCO, and $^1\text{CH}_2$* , Isr.J.Chem. **39** (1999) (1), 55–62.
- [97] K. Kohse-Höinghaus, M. Kamphus, G. Gonzalez Alatorre, B. Atakan, A. Schocker und A. Brockhinke, *Concentration and temperature measurement in fuel-rich flames*, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IV - Physics **2** (2001) (7), 973–982.
- [98] R. Evertsen, J. A. Van Oijen, R. T. E. Hermanns, L. P. H. De Goey und J. J. ter Meulen, *Measurements of the absolute concentrations of HCO and $^1\text{CH}_2$ in a premixed atmospheric flat flame by cavity ringdown spectroscopy*, Combust.Flame **135** (2003) (1-2), 57–64.
- [99] A. McIlroy, *Direct measurement of $^1\text{CH}_2$ in flames by cavity ringdown laser absorption spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **296** (1998) (1-2), 151–158.
- [100] S. Spuler, M. Linne, A. Schocker, A. Brockhinke und K. Kohse-Höinghaus, *Measurements of CH_2 and HCO radicals in low-pressure flames by Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy (CRLAS)*, Spring 2000 Meeting of the Western States Section of the Combustion Institute, WSS/CI paper 00S-3 (2000).
- [101] J. Xie, B. A. Paldus, E. H. Wahl, J. Martin, T. G. Owano, C. H. Kruger, J. S. Harris und R. N. Zare, *Near-infrared cavity ringdown spectroscopy of water-vapor in an atmospheric flame*, Chem.Phys.Lett. **284** (1998) (5-6), 387–395.
- [102] J. J. Scherer, D. Voelkel und D. J. Rakestraw, *Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS) in low pressure flames*, Appl.Phys.B **64** (1997) (6), 699–705.
- [103] R. Peeters, G. Berden und G. Meijer, *Near-infrared cavity enhanced absorption spectroscopy of hot water and OH in an oven and in flames*, Appl.Phys.B **73** (2001) (1), 65–70.
- [104] J. J. Scherer, K. W. Aniolek, N. P. Cernansky und D. J. Rakestraw, *Determination of methyl radical concentrations in a methane air flame by infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy*, J.Chem.Phys. **107** (1997) (16), 6196–6203.



- [105] T. Yu und M. C. Lin, *Kinetics of Phenyl Radical Reactions Studied by the Cavity-Ring-Down Method*, J.Am.Chem.Soc. **115** (1993) (10), 4371–4372.
- [106] T. Yu und M. C. Lin, *Kinetics of the $C_6H_5+O_2$ Reaction at Low-Temperatures*, J.Am.Chem.Soc. **116** (1994) (21), 9571–9576.
- [107] S. S. Brown, A. R. Ravishankara und H. Stark, *Simultaneous kinetics and ring-down: Rate coefficients from single cavity loss temporal profiles*, J.Phys.Chem.A **104** (2000) (30), 7044–7052.
- [108] Y. Q. Guo, M. Fikri, G. Friedrichs und F. Temps, *An extended simultaneous kinetics and ringdown model: Determination of the rate constant for the reaction SiH_2+O_2* , PCCP **5** (2003) (20), 4622–4630.
- [109] Y. Le Grand und A. Le Floch, *Sensitive dichroism measurements using eigenstate decay times*, Appl.Opt. **29** (1990) (9), 1244–1246.
- [110] A. C. R. Pipino, *Monolithic folded resonator for evanescent wave cavity ringdown spectroscopy*, Appl.Opt. **39** (2000) (9), 1449–1453.
- [111] S. C. Xu, G. H. Sha und J. C. Xie, *Cavity ring-down spectroscopy in the liquid phase*, Rev.Sci.Instrum. **73** (2002) (2), 255–258.
- [112] B. G. Fidric, S. M. Tan, R. A. Provencal, E. R. Crosson, A. A. Kachanov und B. A. Paldus, *Bananas, Explosives and the Future of Cavity Ring-Down Spectroscopy*, Laser Focus World **39** (2003) (7), 24–29.
- [113] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda-Physik GmbH, Göttingen, 3. Auflage (2000).
- [114] *Philips Datahandbook Photomultiplier*, Philips (1990).
- [115] 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*, Rev.Sci.Instrum. **65** (1994) (9), 2908–2911.
- [116] W. H. Press, B. F. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, University Press, Cambridge (1998).
- [117] A. P. Yalin und R. N. Zare, *Effect of laser lineshape on the quantitative analysis of cavity ring-down signals*, Laser Physics **12** (2002) (8), 1065–1072.
- [118] J. Eichler und H. J. Eichler, *Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendung*, Springer Verlag, Heidelberg Berlin, 4. Auflage (2004).
- [119] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 2. Auflage (1996).
- [120] B. H. Armstrong, *Spectrum Line Profiles - Voigt Function*, J.Quant.Spec.Rad.Trans. **7** (1967) (1), 61–88.
- [121] F. Schreier, *The Voigt and Complex Error Function - A Comparison of Computational Methods*, J.Quant.Spec.Rad.Trans. **48** (1992) (5-6), 743–762.



- [122] A. C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, Gordon and Breach Publishers, 2. Auflage (1988).
- [123] R. C. Hilborn, *Einstein coefficients, cross-sections, f values, dipole-moments, and all that*, Am.J.Phys. **50** (1982) (11), 982–986.
- [124] J. T. Hodges, J. P. Looney und R. D. Vanzee, *Laser bandwidth effects in effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy*, Appl.Opt. **35** (1996) (21), 4112–4116.
- [125] L. Lehr und P. Hering, *Quantitative nonlinear spectroscopy: A direct comparison of degenerate four-wave mixing with cavity ring-down spectroscopy applied to NaH*, IEEE Quant.Elec. **33** (1997) (9), 1465–1473.
- [126] S. M. Newman, I. C. Lane, A. J. Orr-Ewing, D. A. Newnham und J. Ballard, *Integrated absorption intensity and Einstein coefficients for the O_2 $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ (0,0) transition: A comparison of cavity ringdown and high resolution Fourier transform spectroscopy with a long-path absorption cell*, J.Chem.Phys. **110** (1999) (22), 10749–10757.
- [127] I. Labazan, S. Rudic und S. Milosevic, *Nonlinear effects in pulsed cavity ringdown spectroscopy of lithium vapour*, Chem.Phys.Lett. **320** (2000) (5-6), 613–622.
- [128] S. C. Xu, D. X. Dai, J. C. Xie, G. H. Sha und C. H. Zhang, *Quantitative measurements of O_2 $b \leftarrow X$ (2,1,0 \leftarrow 0) bands by using cavity ring-down spectroscopy*, Chem.Phys.Lett. **303** (1999) (1-2), 171–175.
- [129] G. H. Dieke und H. M. Crosswhite, *The ultraviolet bands of OH*, J.Quant.Spec.Rad.Trans. **2** (1962), 97–199.
- [130] P. Ewart, *A modeless, variable bandwidth, tunable laser*, Opt.Comm. **55** (1985) (2), 124–126.
- [131] M. J. New und P. Ewart, *High power single mode radiation by narrowband amplification of a diode laser*, Opt.Comm. **123** (1996) (1-3), 139–142.
- [132] K. Bultitude, *A High Power, Single-Mode, Tunable Laser for Optical Spectroscopy*, Dissertation, Oxford University (2003).
- [133] E. C. Rea, A. Y. Chang und R. K. Hanson, *Collisional broadening of the $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ band of OH by H_2O and CO_2 in atmospheric-pressure flames*, J.Quant.Spec.Rad.Trans. **41** (1989) (1), 29–42.
- [134] J. A. Coxon, *Optimum molecular constants and term values for the $X^2\Pi$ ($\nu \leq 5$) and $A^2\Sigma^+$ ($\nu \leq 3$) states of OH*, Can.J.Phys. **58** (1980) (7), 933–949.
- [135] M. R. Trolrier, *Kinetic and spectroscopic studies of ozone photochemistry*, Dissertation, Cornell University (1988).
- [136] J. Luque und D. R. Crosley, *LIFBASE: Database and spectral simulation program (Version 1.61)*, SRI International Report MP 99-009 (1999).
- [137] R. J. Kee, F. M. Rupley und J. Miller, *CHEMKIN-II: A Fortran package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*, Sandia National Laboratory Report SAND89-8009B (1982).



- [138] 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. J. Gardiner, V. V. Lissiansky und Z. Qin, *GRI-Mech 3.0*, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ (2002).
- [139] A. Sillen und Y. Engelborghs, *The correct use of "average" fluorescence parameters*, Photochem.Photobio. **67** (1998) (5), 475–486.
- [140] A. T. Hartlieb, *Laserspektroskopische Untersuchungen brennstoffreicher Kohlenwasserstoffflammen*, Dissertation, Universität Bielefeld (1999).
- [141] A. Lamprecht, *Vergleichende Untersuchungen in brennstoffreichen Flammen*, Dissertation, Universität Bielefeld (2000).
- [142] M. Kamphus, *Resonanzverstärkte Mehrphotonen-Ionisationsmassenspektrometrie zur Analytik aromatischer Verbindungen in brennstoffreichen Flammen*, Dissertation, Universität Bielefeld (2004).
- [143] *Römpp Chemie Lexikon*, Thieme Verlag, Stuttgart, 10. Auflage (1999).
- [144] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble, *Combustion*, Springer Verlag, 3. Auflage (2001).
- [145] H. Brockhorn, *Soot Formation in Combustion - Mechanisms and Models*, Springer Verlag, Heidelberg (1994).
- [146] K. Roth, *Alle Jahre wieder: die Chemie der Weihnachtskerze*, Chem.unserer Zeit **37** (2003) (6), 424–429.
- [147] J. B. Howard, J. P. Longwell, J. A. Marr, C. J. Pope, W. F. Busby, A. L. Lafleur und K. Taghizadeh, *Effects of PAH Isomerizations on Mutagenicity of Combustion Products*, Combust.Flame **101** (1995) (3), 262–270.
- [148] H. N. Najm, P. H. Paul, C. J. Mueller und P. S. Wyckoff, *On the adequacy of certain experimental observables as measurements of flame burning rate*, Combust.Flame **113** (1998) (3), 312–332.
- [149] B. Atakan, H. Böhm und K. Kohse-Höinghaus, *Fuel-Rich Chemistry and Soot Precursors*, in *Applied Combustion Diagnostics* (Hg. K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries), Kapitel 10, S. 289–316, Taylor and Francis, New York (2002).
- [150] C. J. Pope und J. A. Miller, *Exploring old and new benzene formation pathways in low-pressure premixed flames of aliphatic fuels*, Proc.Combust.Inst. **28** (2000), 1519–1527.
- [151] R. J. Santoro und C. R. Shaddix, *Laser-Induced Incandescence*, in *Applied Combustion Diagnostics* (Hg. K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries), Kapitel 9, S. 252–286, Taylor and Francis, New York (2002).
- [152] I. Glassman, *Combustion*, Academic Press Inc., 2. Auflage (1987).
- [153] N. H. Abel, *Auflösung einer mechanischen Aufgabe*, Journal für die reine und angewandte Mathematik **1** (1826), 153–157.
- [154] C. J. Dasch, *One-Dimensional Tomography - A Comparison of Abel, Onion-Peeling, and Filtered Backprojection Methods*, Appl.Opt. **31** (1992) (8), 1146–1152.



- [155] A. T. Hartlieb, B. Atakan und K. Kohse-Höinghaus, *Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames*, Appl.Phys.B **70** (2000) (3), 435–445.
- [156] E. W. G. Diau, G. P. Smith, J. B. Jeffries und D. R. Crosley, *HCO concentration in flames via quantitative laser-induced fluorescence*, Proc.Combust.Inst. **27** (1998), 453–460.
- [157] W. M. Vaidya, *Spectrum of the Flame of Ethylene*, Proc.Roy.Soc.A **147** (1934), 513–521.
- [158] W. M. Vaidya, *Isotope Effect in Hydrocarbon Flame Bands (Deuterium Substitution)*, Proc.Roy.Soc.A **279** (1964) (137), 572–581.
- [159] D. A. Ramsay, *Absorption Spectrum of Free HCO Radicals*, J.Chem.Phys. **21** (1953) (5), 960–961.
- [160] G. Herzberg und D. A. Ramsay, *The 7500 to 4500 Å absorption system of the free HCO radical*, Proc.Roy.Soc.A **233** (1955) (1192), 34–54.
- [161] J. W. C. Johns, D. A. Ramsay und S. H. Priddle, *Electronic Absorption Spectra of HCO and DCO Radicals*, Discussions of the Faraday Society (1963) (35), 90–104.
- [162] J. M. Brown und D. A. Ramsay, *Axis switching in the $\tilde{A}^2A'' - \tilde{X}^2A'$ transition of HCO: determination of molecular geometry*, Can.J.Phys. **53** (1975) (19), 2232–2241.
- [163] J. B. Jeffries, D. R. Crosley, I. J. Wysong und G. P. Smith, *Laser-induced fluorescence detection of HCO in a low-pressure flame*, Proc.Combust.Inst. **23** (1990), 1847–1854.
- [164] L. Zhu, D. Kellis und C. F. Ding, *Photolysis of glyoxal at 193, 248, 308 and 351 nm*, Chem.Phys.Lett. **257** (1996) (5-6), 487–491.
- [165] B. Veyret, P. Roussel und R. Lesclaux, *Absolute Rate-Constant for the Disproportionation Reaction of Formyl Radicals from 295-K to 475-K*, Chem.Phys.Lett. **103** (1984) (5), 389–392.
- [166] J. E. Baggott, H. M. Frey, P. D. Lightfoot und R. Walsh, *The absorption cross section of the HCO radical at 614.59 nm and the rate constant for HCO+HCO to H₂CO+CO*, Chem.Phys.Lett. **132** (1986) (3), 225–230.
- [167] A. O. Langford und C. B. Moore, *Reaction and relaxation of vibrationally excited formyl radicals*, J.Chem.Phys. **80** (1984) (9), 4204–4210.
- [168] V. A. Lozovsky, I. Derzy und S. Cheskis, *Radical concentration profiles in a low-pressure methane-air flame measured by intracavity laser absorption and cavity ring-down spectroscopy*, Proc.Combust.Inst. **27** (1998), 445–452.
- [169] L. N. Krasnoperov, E. N. Chesnokov, H. Stark und A. R. Ravishankara, *Elementary Reactions of Formyl (HCO) Radical Studied by Laser Photolysis - Transient Absorption Spectroscopy*, Proc.Combust.Inst. **30** (2004), 935–943.
- [170] R. Vasudev und R. N. Zare, *Laser Optogalvanic Study of HCO \tilde{A} State Predissociation*, J.Chem.Phys. **76** (1982) (11), 5267–5270.
- [171] P. R. Bunker und P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, NRC Research Press, Ottawa, 2. Auflage (1998).



- [172] L. Serrano-Andrés, N. Forsberg und P. A. Malmqvist, *Vibronic structure in triatomic molecules: The hydrocarbon flame bands of the formyl radical (HCO). A theoretical study*, J.Chem.Phys. **108** (1998) (17), 7202–7216.
- [173] F. A. Carey und R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Weinheim (1995).
- [174] D. C. Comeau, I. Shavitt, P. Jensen und P. R. Bunker, *An Abinitio Determination of the Potential-Energy Surfaces and Rotation Vibration Energy-Levels of Methylene in the Lowest Triplet and Singlet-States and the Singlet Triplet Splitting*, J.Chem.Phys. **90** (1989) (11), 6491–6500.
- [175] I. Derzy, V. A. Lozovsky und S. Cheskis, *Absorption cross-sections and absolute concentration of singlet methylene in methane/air flames*, Chem.Phys.Lett. **313** (1999) (1-2), 121–128.
- [176] G. Herzberg, *Ionization Potential of CH₂*, Canadian Journal of Physics **39** (1961) (10), 1511–1513.
- [177] G. Herzberg und J. W. C. Johns, *The spectrum and structure of singlet CH₂*, Proc.Roy.Soc.A **295** (1966), 107–128.
- [178] L. Prada und J. A. Miller, *Reburning using several hydrocarbon fuels: A kinetic modeling study*, Comb.Sci.Tech. **132** (1998) (1-6), 225–250.
- [179] I. Garcia-Moreno und C. B. Moore, *Spectroscopy of Methylene: Einstein Coefficients for CH₂ ($\tilde{b}^1B_1 - \tilde{a}^1A_1$) Transitions*, J.Chem.Phys. **99** (1993) (9), 6429–6435.
- [180] A. D. Sappey, D. R. Crosley und R. A. Copeland, *Laser-Induced Fluorescence Detection of Singlet CH₂ in Low-Pressure Methane Oxygen Flames*, Appl.Phys.B **50** (1990) (6), 463–472.
- [181] H. Petek, D. J. Nesbitt, D. C. Darwin und C. B. Moore, *Visible absorption and magnetic-rotation spectroscopy of ¹CH₂: The analysis of the \tilde{b}^1B_1 state*, J.Chem.Phys. **86** (1987) (3), 1172–1188.
- [182] H. Petek, D. J. Nesbitt, C. B. Moore, F. W. Birss und D. A. Ramsay, *Visible absorption and magnetic-rotation spectroscopy of ¹CH₂: Analysis of the ¹A₁ state and the ¹A₁-³B₁ coupling*, J.Chem.Phys. **86** (1987) (3), 1189–1205.
- [183] S. Cheskis, I. Derzy, V. A. Lozovsky, A. Kachanov und F. Stoeckel, *Intracavity laser absorption spectroscopy detection of singlet CH₂ radicals in hydrocarbon flames*, Chem.Phys.Lett. **277** (1997) (5-6), 423–429.
- [184] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J. M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J. Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov und P. Varanasi, *The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition*, J.Quant.Spec.Rad.Trans. **60** (1998) (5), 665–710.
- [185] L. S. Rothman, A. Barbe, D. C. Benner, L. R. Brown, C. Camy-Peyret, M. R. Carleer, K. Chance, C. Clerbaux, V. Dana, V. M. Devi, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache,



- A. Goldman, D. Jacquemart, K. W. Jucks, W. J. Lafferty, J. Y. Mandin, S. T. Massie, V. Nemtchinov, D. A. Newnham, A. Perrin, C. P. Rinsland, J. Schroeder, K. M. Smith, M. A. H. Smith, K. Tang, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi und K. Yoshino, *The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001*, J.Quant.Spec.Rad.Trans. **82** (2003) (1-4), 5–44.
- [186] M. G. Allen, *Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows*, Meas.Sci.Tech. **9** (1998) (4), 545–562.
- [187] M. G. Allen, E. R. Furlong und R. K. Hanson, *Tunable Diode Laser Sensing and Combustion Control*, in *Applied Combustion Diagnostics* (Hg. K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries), Kapitel 18, S. 479–498, Taylor and Francis, New York (2002).
- [188] R. J. Kee, J. F. Grcar, M. D. Smooke und J. A. Miller, *A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-Dimensional Premixed Flames*, Sandia National Laboratories Report SAND85-8240 (1985).
- [189] E. Goos und M. Braun-Unkhoff, *DLR-mechanism*, DLR, Stuttgart - persönliche Mitteilungen (2004).
- [190] A. A. Konnov, *Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion*, <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/science/mechanism/main.html> (2000).
- [191] H. Wang und M. Frenklach, *A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames*, Combust.Flame **110** (1997) (1-2), 173–221.
- [192] H. Richter, W. J. Grieco und J. B. Howard, *Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames*, Combust.Flame **119** (1999) (1-2), 1–22.
- [193] H. Böhm, M. Braun-Unkhoff und P. Frank, *Investigations on initial soot formation at high pressures*, Progress in Computational Fluid Dynamics **3** (2003) (2-4), 145–150.
- [194] A. D. Sappey, E. S. Hill, T. Settersten und M. A. Linne, *Fixed-frequency cavity ringdown diagnostic for atmospheric particulate matter*, Opt.Lett. **23** (1998) (12), 954–956.
- [195] A. Brockhinke, U. Lenhard, A. Bültner und K. Kohse-Höinghaus, *Energy transfer in the OH A²Σ⁺ state: The role of polarization and of multi-quantum energy transfer*, PCCP (2004) (Manuskript eingereicht zur Publikation).
- [196] Z. Bor, *Amplified Spontaneous Emission from N₂-Laser Pumped Dye-Lasers*, Opt.Comm. **39** (1981) (6), 383–386.
- [197] I. A. McIntyre und M. H. Dunn, *Amplified Spontaneous Emission in Distributed Feedback Dye-Lasers*, Opt.Comm. **50** (1984) (3), 169–172.
- [198] C. K. Ni und A. H. Kung, *Amplified spontaneous emission reduction by use of stimulated Brillouin scattering: 2-ns pulses from a Ti:Al₂O₃ amplifier chain*, Appl.Opt. **37** (1998) (3), 530–535.
- [199] F. J. Duarte, J. J. Ehrlich, W. E. Davenport und T. S. Taylor, *Flashlamp Pumped Narrow-Linewidth Dispersive Dye-Laser Oscillators - Very Low Amplified Spontaneous Emission Levels and Reduction of Linewidth Instabilities*, Appl.Opt. **29** (1990) (21), 3176–3179.



- [200] *NIST Webbook – A gateway to the data collections of the National Institute of Standards and Technology*, <http://webbook.nist.gov> (2004).
- [201] M. J. Jongerius, A. R. D. Vanbergen, T. Hollander und C. T. J. Alkemade, *An Experimental-Study of the Collisional Broadening of the Na-D Lines by Ar, N₂, and H₂ Perturbers in Flames and Vapor Cells – I. the Line Core*, *J.Quant.Spec.Rad.Trans.* **25** (1981) (1), 1–18.
- [202] M. J. Jongerius, T. Hollander und C. T. J. Alkemade, *An Experimental-Study of the Collisional Broadening of the Na-D Lines by Ar and N₂ Perturbers in Flames and Vapor Cells – II. the Line Wings*, *J.Quant.Spec.Rad.Trans.* **26** (1981) (4), 285–302.
- [203] T. B. Settersten und M. A. Linne, *Picosecond pump-probe absorption spectroscopy in gases: models and experimental validation*, *Appl.Opt.* **41** (2002) (15), 2869–2878.
- [204] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 101. Auflage (1995).
- [205] R. M. Mihalcea, D. S. Baer und R. K. Hanson, *Tunable diode-laser absorption measurements of NO₂ near 670 and 395 nm*, *Appl.Opt.* **35** (1996) (21), 4059–4064.
- [206] K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann, S. Voigt, P. Spietz, O. C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Kromminga, H. Bovensmann, J. Frerick und J. P. Burrows, *Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region*, *J.Photochem.Photobio.A* **157** (2003) (2-3), 167–184.
- [207] M. H. Harwood und R. L. Jones, *Temperature dependent ultraviolet-visible absorption cross sections of NO₂ and N₂O₄: Low-temperature measurements of the equilibrium constant for 2 NO₂ ⇌ N₂O₄*, *J.Geophys.Res.* **99** (1994) (D11), 22955–22964.
- [208] M. F. Merienne, A. Jenouvrier, B. Coquart und J. P. Lux, *The NO₂ absorption spectrum. IV: The 200–400 nm region at 220 K*, *J.Atmos.Chem.* **27** (1997) (3), 219–232.
- [209] T. C. Hall und F. E. Blacet, *Separation of the absorption spectra of NO₂ and N₂O₄ in the range of 2400–5000 Å*, *J.Chem.Phys.* **20** (1952) (11), 1745–1749.
- [210] D. K. Hsu, D. L. Monts und R. N. Zare, *Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide - 5530 to 6480 Å*, Academic Press, New York, San Francisco, London (1978).
- [211] W. Schneider, G. K. Moortgat, G. S. Tyndall und J. P. Burrows, *Absorption Cross-Sections of NO₂ in the UV and Visible Region (200 - 700 nm) at 298 K*, *J.Photochem.Photobio.A* **40** (1987) (2-3), 195–217.
- [212] M. I. Mazurenka, B. L. Fawcett, J. M. F. Elks, D. E. Shallcross und A. J. Orr-Ewing, *410-nm diode laser cavity ring-down spectroscopy for trace detection of NO₂*, *Chem.Phys.Lett.* **367** (2003) (1-2), 1–9.
- [213] J. T. C. Liu, R. K. Hanson und J. B. Jeffries, *High-sensitivity absorption diagnostic for NO₂ using a blue diode laser*, *J.Quant.Spec.Rad.Trans.* **72** (2002) (5), 655–664.

