



Kapitel

1

Einführung

Mischungsvorgänge sind fester Bestandteil von Natur und Technik und treten in Form von Feststoff-, Flüssigkeit- oder Gaskombinationen auf. Typische Vorkommen sind Mischungen zwischen unterschiedlichen Gasen und Flüssigkeiten. Mischungsprozesse werden durch Diffusions- und Strömungsprozesse verursacht.

In vielen verfahrenstechnischen Bereichen wird der Mischungsprozess gezielt erzwungen wie zum Beispiel die Vermischung von Substanzen bei der Herstellung verschiedenster Materialien oder Produkte. Insbesondere die Entwicklung von effizienten Mischern hat dabei einen hohen Stellenwert. Da sowohl Diagnose- als auch Produktionsprozesse nicht selten auf chemischen Reaktionen beruhen, ist eine schnelle und vollständige Vermischung der Reaktanten ausgesprochen wichtig.

Als weiteres Beispiel ist die Gemischbildung in Verbrennungssystemen zu nennen, bei dem sich der Kraftstoff mit der Luft optimal auf molekularer Skala vermengen muss, um die darauf folgende Verbrennung in der gewünschten Weise ablaufen zu lassen. Durch die genaue Kenntnis der Kraftstoffverteilung im Zylinder lassen sich zukünftige Motorenkonzepte entscheidend beeinflussen und wertvolle Informationen zu elementaren Betriebsvorgängen wie z.B. Ursachen von Fehlzündung erhalten, um optimierte Brennräume zu konstruieren.

Großen Einfluss hierbei und generell auf die Steuerung von technischen Prozessen hat auch die Temperatur. Die Bestimmung sowie Vermischung von Gasen unterschiedlicher Temperatur steht daher nicht weniger im Fokus.

Gewohntermaßen sind jedoch Mischungsvorgänge, ob aufgrund von Konzentrations-, Temperatur- oder Druckgradienten hervorgerufen, durch die Transparenz der meisten Fluide nicht sichtbar, was die Untersuchung undurchführbar erscheinen lässt.

Hier kann man sich die Vorzüge Lasergestützter Messtechniken zunutze machen. Diese haben sich in der Vergangenheit als sehr wertvoll erwiesen und zudem in zahlreichen Phasen von Entwicklungsprozessen etabliert. Sie ermöglichen es, lokale Konzentrationen in laminaren und turbulenten Strömungen zu messen. In diesem Zusammenhang kommt der Tracer-Laser-induzierten Fluoreszenztechnik (Tracer-LIF) eine besondere Bedeutung zu. Zum einen lassen sich Strömungen dank Tracern anfärben und somit darstellen, zum anderen ermöglicht die Verwendung von Laserlicht als optisches Messinstrument auch die Untersuchung lokaler Konzentrationen ohne jegliche Störungen. Die Fluoreszenzsignalintensitäten dieser Tracer sind jedoch stark temperatur- und druckabhängig. Einige Tracer weisen zudem eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck auf. Das Fluoreszenzsignal muss hinsichtlich dieser Abhängigkeiten daher korrigiert werden, um sie für die Untersuchung von Mischungsprozessen effektiv einsetzen zu können.

Für ein besseres Verständnis von technischen Strömungen sind detaillierte experimentell gewonnene Informationen zum Mischungsprozess notwendig und müssen möglichst störungsfrei mit hoher Zeit- und Ortsauflösung ermittelt werden.

Zentrales Thema dieser Arbeit ist daher die Untersuchung von mischenden Gasströmungen mittels des Einsatzes organischer Tracer. Zu diesem Zweck sollen verschiedene Mischungssysteme im labor- und halbtechnischen Maßstab genutzt werden, um die Variation der Inhomogenitäten von Konzentration und Temperatur in der Gasphase zu untersuchen.

Schwerpunktmäßig sollen Mischungsexperimente unter Laborbedingungen an einer beheizbaren Hochdruckzelle durchgeführt werden. Die Zelle soll wichtige Fluoreszenzdaten zur Druck- und Temperaturabhängigkeit von Tracern liefern. Doch um verlässliche Ergebnisse zu erzielen, ist es notwendig, dass die zu untersuchende Gasmischung in der Zelle homogen verteilt vorliegt, sowie stabil und pulsationsfrei messbar ist. Ziel soll daher sein, diese Grundvoraussetzungen zu schaffen und zu gewährleisten.

Darüber hinaus sollen innermotorische Mischungsprozesse untersucht werden, um Kenntnisse über die Temperaturverteilung im Brennraum während der Mischungsphase zu gewinnen. Hierfür soll eine neue auf der Fluoreszenz von Toluol basierende Temperaturbestimmungsmethode erstmalig im Motor angewandt werden. Diese so genannte „Zwei-Farben-Technik“ wurde zuvor erfolgreich an einem turbulenten Freistrahler unter Laborbedingungen erprobt ¹. In diesem Zusammenhang soll die Technik unter Verwendung eines speziellen Aufbaus von optischen Elementen aus Spiegeln und Filtern, welche die Detektion zweier Spektralbereiche mit einer einzelnen Kamera ermöglichen soll, zudem kostenseitig optimiert werden. So sollte auf eine zweite Kamera verzichtet werden können.

Abschließend sollen Experimente zu Gasphasen-Mischungsvorgänge in einer Überschallströmung stattfinden. Die Erkenntnisse sollen einen wichtigen Beitrag zur Verfahrensentwicklung bei der Herstellung von Nanopartikeln mit exakt definiertem Eigenschaftsprofil liefern. Entscheidend für die hohe Qualität der erzeugten Partikel ist die optimale Vermischung des Prekursors, dem Ausgangstoff, mit der Luft vor Eintreffen in die Reaktionszone, was jedoch durch die innerhalb des Prozesses generierten hohen Strömungsgeschwindigkeiten erschwert wird. In dieser Arbeit sollen nun in einem Überschallwindkanal verschiedene Einflussparameter identifiziert und auf den Mischungszustand hin bewertet werden. Die Untersuchungen sollen zusätzlich den Einsatz wirbelerzeugender Elemente beinhalten. Neben der Betrachtung des Makromischens soll außerdem die Vermischung auf der molekularen Skala beleuchtet werden, die erforderlich wird, wenn Reaktanten für die Produktbildung auch chemisch miteinander reagieren müssen. Eine Möglichkeit zur Feststellung von Mikromischen könnte sich unter Ausnutzung der unterschiedlichen Sauerstoffsensitivität von Tracern eröffnen und soll im Rahmen dieser Arbeit durch ein grobes Modell nebst Experiment demonstriert werden.





Theoretische und experimentelle Grundlagen

Mischungsprozesse können mit Hilfe abbildender Laserverfahren mit hoher Orts- und Zeitauflösung untersucht werden, wenn eine der Komponenten zur Fluoreszenz angeregt wird und das resultierende Signal als korreliert zur Konzentration betrachtet werden kann.

In diesem Kapitel soll ein Abriss des erforderlichen theoretischen sowie des experimentellen Grundwissens der Schwerpunkte in dieser Arbeit vermittelt werden. Das Kapitel wird zunächst den spektroskopischen Grundlagen der Tracer-LIF gewidmet sein mit nachgehendem Fokus auf die Tracergruppen Ketone und Aromate, insbesondere auf den Fluoreszenzmarker Toluol. Diesem folgt ein Kapitel mit Beschreibung des generellen Aufbaus eines LIF Experimentes sowie ein Kapitel mit Beschreibung der Anwendungsgebiete dieser Technik in Verbrennungs- und Strömungssystemen.

2.1 Photophysikalische Prozesse von organischen Molekülen nach Laseranregung

Die Laser-induzierte Fluoreszenztechnik (LIF) ist eine laserspektroskopisch abbildende Messmethode. Sie bildet das physikalische Grundprinzip der in dieser Arbeit angewandten Lichtschnitttechnik.

Durch Bestrahlung mit einer Laserlichtquelle / UV-Licht lässt sich eine Vielzahl organischer Moleküle in einen kurzlebigen elektronisch angeregten Zustand mit erhöhter Energie anheben. Sobald die Anregung erfolgt ist, neigt das Molekül dazu, seine Energie wieder abzugeben und zu einem tieferen Energiezustand zurückzukehren. Es kann ein „ver-

“elektronischer“ Übergang entsprechend dem *Franck-Condon-Prinzip* stattfinden. Die resultierende spontane Emission wird dabei als *Fluoreszenz* bezeichnet.

Fluoreszenz ist jedoch nicht die einzige Form der Deaktivierung elektronisch angeregter Moleküle. Es gibt darüber hinaus verschiedene Wege, die das Molekül durchlaufen kann. Die Abgabe der aufgenommenen Energie kann in Form von Licht (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) oder strahlungslos erfolgen.

In *Abbildung 2.1.1* sind die photophysikalischen Prozesse in einem Energiediagramm, dem *Jablonski-Diagramm*, zusammengefasst dargestellt.

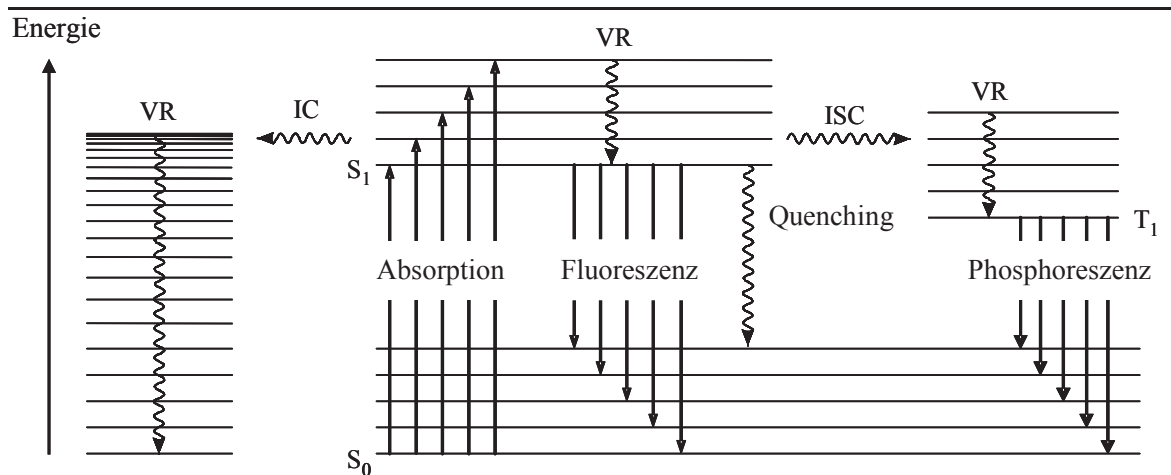


Abbildung 2.1.1: *Jablonski Diagramm: Photophysikalische Prozesse bei der Deaktivierung angeregter organischer Moleküle. VR: Vibrational Relaxation/Schwingungsrelaxation, IC: Internal Conversion/Innere Umwandlung, ISC: Intersystem Crossing/Interkombination.*

Im elektronischen Grundzustand S_0 sind die Elektronenspins der meisten organischen Verbindungen gepaart, sie besitzen eine antiparallele Orientierung. Da es bei der Anregung zu keiner Spinumkehr kommt, sind die Elektronenspins gepaart, was einem Singulettzustand S_1 entspricht. Die Lebensdauer dieses Zustands und damit der Fluoreszenz liegt im Bereich von mehreren Nanosekunden. Durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen kann über strahlungslose Spinumkehr der Übergang in einen Triplettzustand T_1 erfolgen. Hiernach sind beide Spins parallel ausgerichtet, die resultierenden Zustände liegen energetisch geringfügig tiefer. Die lange Lebenszeit des Triplettzustandes T_1 ist auf spinverbotene Strahlungsrelaxation aus dem Triplettzustand in den Grundzustand zurückzuführen. Daher liegt die Phosphoreszenz in einem Bereich von Millisekunden bis hin zu Sekunden.

Zerfallsprozesse können wie bereits erwähnt auch strahlungslos erfolgen wie beispielsweise über Schwingungsrelaxation (Vibrational Relaxation, VR). Strahlungslose elektronische Übergänge finden „horizontal“ statt, d.h. die Energie des Moleküls bleibt konstant. Ändert sich die Multiplizität z.B. $S_1 \rightarrow T_1$, so spricht man von Interkombination (Intersystem crossing, ISC), ist die Multiplizität erhalten z.B. $S_1 \rightarrow S_0$, von innerer Umwandlung (Internal Conversion, IC). Diese werden in Abbildung 2.1.1 durch Wellenlinien wiedergegeben.

Aus der schematischen Darstellung des *Jablonski*-Diagramms lässt sich deutlich erkennen, weshalb die Fluoreszenzwellenlänge im Allgemeinen länger als die des einfallenden Laserlichts ist. Der Grund hierfür ist, dass eine partielle strahlungslose Relaxation, in der Regel wegen Rotations- und Schwingungsrelaxation, vor der Fluoreszenz auftritt. Die damit verbundene Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge relativ zur Absorptionswellenlänge wird als *Stokes*- oder als Rotverschiebung bezeichnet.

Durch Übertrag der überschüssigen Energie auf ein anderes Molekül besteht ebenfalls die Möglichkeit, in den Grundzustand zurückzukehren ohne ein Photon zu emittieren. Dieser Prozess tritt als Fluoreszenzlöschung auf, der als Quenching bezeichnet wird. Dabei wird ein Molekül im elektronisch angeregten Zustand (Fluorophor) von einem anderen Teilchen (Quenchemolekül) gestoßen und überträgt seine Energie auf das Quenchemolekül. Dieser zusätzliche Deaktivierungsprozess führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustands und zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität.

Um die Effekte relativ darzustellen und zu quantifizieren, wurde der Begriff der Fluoreszenzquantenausbeute (ϕ_f) eingeführt, die ausdrückt, wie viele Moleküle, die angeregt werden, tatsächlich fluoreszieren. Sie kann also durch folgenden Bruch beschrieben werden:

$$\phi_f = \frac{\text{Anzahl der fluoreszierenden Moleküle pro Zeit und Volumeneinheit}}{\text{Anzahl der absorbierenden Photonen pro Zeit und Volumeneinheit}} \quad (2.1-1)$$

Der Wert der Fluoreszenzquantenausbeute erstreckt sich von 0 bis 1 und ist ein charakteristischer Wert für ein Molekül, der größtenteils von seiner Struktur bestimmt wird. Er ist Eins, wenn alle absorbierenden Moleküle ihre Energie durch Fluoreszenz abgeben. Je effektiver das Quenching oder andere strahlungslose Deaktivierungsprozesse sind, umso kleiner wird die Fluoreszenzquantenausbeute.

Gemäß Eckbreth² prädissoziieren die meisten angeregten Zustände nicht noch werden sie photoionisiert. Dies muss jedoch für jedes Molekül und jede Anregungswellenlänge geprüft werden. Sollte dies zutreffen, können diese Prozesse häufig unberücksichtigt bleiben. In diesem Fall, wenn nur die Stoßlöschung betrachtet wird, kann die Fluoreszenzquantenausbeute wie folgt ausgedrückt werden:

$$\phi = \frac{A}{A + Q} \quad (2.1-2)$$

hierbei ist A die Geschwindigkeitskonstante für spontane Emission (Fluoreszenz) und Q ist die Geschwindigkeitskonstante für die Stoßlöschung. Gewöhnlich ist $A \ll Q$ und somit ist die Fluoreszenzquantenausbeute viel kleiner als Eins.

Ein wichtiger Deaktivierungsprozess ist die Fluoreszenzlöschung von organischen Molekülen durch molekularen Sauerstoff. Im Gegensatz zu den meisten Molekülen liegt Sauerstoff im Grundzustand als Triplett vor. Das Schema für die Fluoreszenzlöschung sieht wie folgt aus:



Der in den ersten Singulett-Zustand angeregte Tracer reagiert mit dem Grundzustand-Triplett-Sauerstoff über einen Übergangs-Komplex zu Singulett Sauerstoff und Triplett-Tracer. Dieser Quenchingprozess spielt vor allem für Aromate wie z.B. Toluol eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 2.2.2).

Die Fluoreszenzintensität korreliert mit der Teilchenzahl. Diese wiederum ist proportional zur Laserenergie.

Ist die Laserintensität stark genug, so ist das Fluoreszenzsignal unabhängig von der Laserintensität und dem Quenching. Das Signal hängt dann direkt von der Konzentration der interessierenden Spezies ab². Man befindet sich dann im Sättigungsbereich des Fluoreszenzsignals. Auch wenn dies eine attraktive Weise darstellt, um Konzentrationen zu messen, wird die komplette Sättigung jedoch nicht leicht erreicht, besonders nicht bei LIF Experimenten³.

Erfolgt die Anregung bei schwacher Laserenergie, so ist das detektierte Fluoreszenzsignal S_{fl} proportional zur Laserenergie. Dieses wird als linearer Fluoreszenzbereich bezeichnet. S_{fl} wird durch die folgende Gleichung⁴ wiedergegeben:

$$S_{fl} = \eta I_{\text{laser}}(\lambda) V \left(\frac{x_{\text{tracer}} p}{kT} \right) \sigma(\lambda, p, T, y) \phi_{fl}(\lambda, p, T, y) \quad (2.1-4)$$

Dabei ist I_{laser} die lokale Laserenergiedichte im Detektionsvolumen V , das Verhältnis innerhalb der Klammer gibt die Teilchenzahldichte der fluoreszierenden Spezies wieder, die das Produkt aus Molenbruch x_{tracer} des interessierenden Teilchens und des Gesamtdrucks p ist, geteilt durch die Boltzmann-Konstante k multipliziert mit der Temperatur T . σ stellt den molekularen Absorptionsquerschnitt der fluoreszierenden Spezies dar. ϕ ist die Fluoreszenzquantenausbeute. Der Absorptionsquerschnitt und die Fluoreszenzquantenausbeute sind beide abhängig von der Anregungswellenlänge λ , vom Druck p , von der Temperatur T und von der Mischungszusammensetzung y . Im Faktor η ist die Effizienz der gesamten Optik erfasst.

Die oben aufgeführten Gleichungen bedeuten de facto also, dass für die Durchführung von quantitativen LIF-Messungen die spektralen Eigenschaften der eingesetzten Substanzen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung bekannt sein müssen, da verschiedene Prozesse die Anzahl der fluoreszenzfähigen Moleküle in angeregten Zuständen und damit die Fluoreszenzintensität beeinflussen. Besonders bei reaktiven Prozessen wie die der Verbrennung spielen diese eine relevante Rolle. Hier können aufgrund der Reaktion Temperatur, ggf. Druck und Gaszusammensetzung variieren. Die Spezies muss für LIF zudem eine Absorptionswellenlänge aufweisen, die über eine geeignete Laserquelle erreichbar ist. Bei mehrdimensionalen Messungen muss eine hinreichende Laserleistung gegeben sein. Sind weitere Moleküle zugegen, kann die totale Deaktivierungsrate des angeregten Zustands beträchtlich durch Quenching zunehmen. Bei verbrennungsrelevanten Molekülen ist in der Regel unter Atmosphärendruck die Quenchingrate antiproportional zur Fluoreszenzquantenausbeute, die ebenso wie die Geschwindigkeit des Strahlungserfalls des angeregten Zustands bekannt sein muss. Um eine Signalkorrektur hinsichtlich des Quenchings vorzunehmen, ist es wichtig, die Partialdrücke aller Spezies im Reaktionsraum, sowie deren Deaktivierungsraten bezüglich des angeregten Zustands zu kennen.

Für qualitative oder semiquantitative LIF-Messungen (hierbei wird die Signalstärke proportional zur Teilchenzahl angenommen, aber es werden keine absoluten Konzentrationen bestimmt) spielen die letzten beiden Punkte keine Rolle, sofern die Quenchpartner homogen verteilt sind.

2.2 Tracergruppen und ihre photophysikalischen Modelle

Viele organische Moleküle lassen sich durch UV-Licht zur Fluoreszenz anregen. Fehlen dem System jedoch Substanzen mit optischen Eigenschaften, so können beigefügte Fluoreszenzmarker bzw. Tracer als Ersatz dienen.

Der für die Lichtabsorption entscheidende Teil des Moleküls wird Chromophor genannt. Typische organische Chromophore sind beispielsweise Carbonylgruppen oder konjugierte Doppelbindungen. Je größer der Chromophor, desto mehr verschiebt sich die Absorption in den längeren Wellenlängenbereich. Tabelle 2.2.1 gibt einen Überblick über typische Chromophore und deren Eigenschaften.

Tabelle 2.2.1: *Typische Chromophore mit maximalem Absorptionsbereich und Übergangsstärke (Daten aus Gilbert und Baggot, 1991⁵).*

Chromophor	Übergang	λ_{\max} / nm	σ_{abs} / 10^{-20}cm^2
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	280	8
Benzole	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	80
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	240	50
C=C–C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	8×10^4
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	4×10^4
C–C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<180	400
C–H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<180	400

Bei all diesen Gruppen sorgt die selektive Absorption von Lichtquanten für Elektronenübergänge vom höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbitals*, HOMO) des Chromophors zu seinem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Gewöhnlich sind HOMOs bindende σ , π oder neutrale Orbitale und LUMOs antibindende π^* oder σ^* Orbitale.

Ketone (Aceton, 3-Pentanon) und aromatische Kohlenwasserstoffe (Toluol) weisen unstrukturierte im UV-Bereich liegende Absorptionsbanden ($\pi^* \leftarrow n$ bzw. $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergänge) auf, die sich leicht über Excimer-Laser oder über vervierfachte Nd:YAG-Laser anregen lassen. Sie werden oft als Tracer eingesetzt, da ihre Siedepunkte den Siedepunkten typischer Brennstoffbestandteilen in Verbrennungssystemen wie z.B. *iso*-Oktan (Siedepunkt: 101°C) ähneln und somit optimal für die Visualisierung von Gasströmungen geeignet sind. Die Fluoreszenzbanden sind zudem breitbandig und für Diagnostikzwecke ausreichend stark.