
Entwicklung und Optimierung absorptionsspektroskopischer Techniken zur Untersuchung von Verbrennungsprozessen

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

Fakultät für Chemie
Universität Bielefeld

vorgelegt von
Patrick Nau

Bielefeld, im Oktober 2012

Danksagung

Diese Arbeit entstand von 2008 bis 2012 an der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe *Physikalische Chemie I* unter der Leitung von Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus. Ihr gilt mein herzlichster Dank für die stetige Unterstützung, das in mir gesetzte Vertrauen und die Ermöglichung von zahlreichen Konferenzbesuchen.

Prof. Dr. Thomas Hellweg möchte ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung danken. Besonders möchte ich auch apl. Prof. Dr. Andreas Brockhinke für die ständige Diskussionsbereitschaft und zahlreichen guten Ideen bei kleineren und größeren Problemen danken.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe PC I danke ich für das hervorragende Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft. Sie hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dr. Michael Letzgus möchte ich für seine Unterstützung bei Laser- und Computerproblemen danken. Für die hilfreichen Diskussionen bei Problemen aller Art danke ich Dr. Patrick Oßwald. Für die angenehme Zusammenarbeit im Büroalltag und während des Studiums möchte ich Friederike Herrmann danken. Alexander Lackner gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit während Forschungspraktikum, Masterarbeit und der Zeit danach. Auch meinen Forschungspraktikanten Benjamin Flottmann und Julia Krüger möchte ich für ihr großes Engagement, auch bei unkonventionellen Basteleien, danken. Ebenso danke ich Julia Koppmann für die Zusammenarbeit während ihrer Masterarbeit. Danken möchte ich auch meinen ehemaligen Büroinsassen Dr. Stefanie Schwedler und Dr. Markus Köhler für ihr freundliches Asyl in ihrem Büro. Unverzichtbar war auch die permanente und verlässliche Unterstützung im Laboralltag durch Harald Waterbör. Vielen Dank. Für konstruktive Vorschläge und das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich Kerstin Dunker, Lena Böhling und Raimund Noske danken.

Für die Umsetzung größerer und kleinerer Projekte gilt mein großer Dank der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Manfred Hoffmann und der Elektronik-Werkstatt unter der Leitung von Achim Kluck.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vor allem meinen Eltern und Stefanie Werner danke ich für die großartige Unterstützung.

Publikationsliste

Begutachtete Veröffentlichungen

- Patrick Nau, Angela Seipel, Arnas Lucassen, Andreas Brockhinke und Katharina Kohse-Höinghaus, Intermediate species detection in a morpholine flame: contributions to fuel-bound nitrogen conversion from a model biofuel, *Exp. Fluids* **49** (2010)(9), 761–773.
- Patrick Nau, Julia Krüger, Alexander Lackner, Michael Letzgus und Andreas Brockhinke, On the quantification of OH*, CH* and C₂* chemiluminescence in flames, *App. Phys. B* **107** (2012), 551-559.

Konferenzbeiträge

- Patrick Nau, Markus Köhler, Benjamin Flottmann, Katharina Kohse-Höinghaus, Andreas Brockhinke, *Quantitative detection of minor species in flames by CRD- and LIF-Spectroscopy* (Poster), 108. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Mai 2009, Köln, Deutschland.
- Patrick Nau, Katharina Kohse-Höinghaus, Andreas Brockhinke, *Investigations on fuel nitrogen conversion in laminar flat flames by combined CRD- and LIF-Spectroscopy* (Poster), 15th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion, August 2009, Waterville Valley, NH, USA.
- Patrick Nau, Katharina Kohse-Höinghaus, Andreas Brockhinke, *Highly sensitive Cavity Ring-down Spectroscopy for investigations on fuel nitrogen conversion in laminar flat flames* (Poster), 109. Hauptversammlung der deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Mai 2010, Bielefeld, Deutschland.
- Patrick Nau, Alexander Lackner, Andreas Brockhinke und Katharina Kohse-Höinghaus, *Mid-infrared Cavity Ring-down Spectroscopy in Flames* (Poster), 16th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion, August 2011, Waterville Valley, NH, USA.

-
- Patrick Nau, Katharina Kohse-Höinghaus, Andreas Brockhinke, *MIR absorption spectroscopy in laminar flames with a quantum cascade laser* (Poster), 16th Gordon Research Conference on Laser Diagnostics in Combustion, August 2011, Waterville Valley, NH, USA.

Abstract

The need for higher efficiency and lower pollutant emissions are key challenges in combustion research. In this context, the combustion of biomass and biomass-derived fuels are gaining importance. In contrast to conventional hydrocarbons, these fuels contain significant amounts of heteroatoms like oxygen and nitrogen. While the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons, soot and NO_x from hydrocarbon combustion has been studied intensively in the past years, a deeper understanding of the combustion chemistry of biofuels is needed.

Quantitative measurements of species concentrations and temperatures are necessary to develop a detailed combustion mechanism and to achieve a deeper understanding of pollutant formation. Premixed, laminar flat flames are well suited to investigate combustion processes, since in these flames the combustion chemistry can be investigated decoupled from the complex fluid dynamics. Non-intrusive laser based diagnostic tools are ideal to measure species concentration and gas temperature in flames. In particular absorption techniques are superior to other techniques in terms of precise quantification as they are calibration-free.

In this work, absorption-based optical techniques have been developed and improved, which allow the precise detection of minor and major species with concentrations ranging from ppb to percentage levels. The number of detectable molecules was significantly increased by extension of the wavelength range to the mid-infrared (MIR). This spectral region enables the detection of nearly all combustion-relevant molecules, especially stable molecules. In contrast, the commonly used ultraviolet and visible spectral range permits only the detection of a limited number of molecules, mainly small radicals. In this work, MIR laser radiation was generated with two laser systems. On the one hand, this concerned difference frequency generation (DFG) utilising a combination of a Nd:YAG and a dye laser. This setup offers high pulse energies and a wide wavelength tuning range. On the other hand, a pulsed quantum cascade laser (QCL) was used. The QCL system has the advantage of high spectral resolution and gives the opportunity for time-resolved measurements with up to 100 kHz repetition rate.

Besides highly sensitive Cavity Ring-down Spectroscopy (CRDS) for the detection of minor species, single-pass absorption spectroscopy was used to detect major species in the MIR. Due to the line-of-sight character of absorption spectroscopy the signal is inte-

grated along the absorption path. Especially for stable molecules, which can accumulate in the cold gas surrounding the flame, tomographic analysis of the flame is necessary to obtain reliable concentrations. Methods for tomographic reconstruction are presented and the influence on species quantification is discussed. To allow precise quantification with CRDS, the bandwidth of the laser has to be considered in case of strong absorption lines. This laser bandwidth effect is described in detail, and methods to compensate this influence are presented. This approach allows accurate quantification with CRDS over a wide dynamic range.

The developed absorption techniques have then been used to study several aspects of combustion chemistry. One of these topics is the combustion of fuels containing nitrogen as prototypical biofuels. The main focus in this respect was the detection of CN and NH₂, two key species in the combustion chemistry of nitrogen-containing fuels. In addition, detection schemes for CH and HCO are discussed. Measurements were performed in flames of the two isomeric amines dimethylamine and ethylamine and the structurally more complicated heterocyclic fuel morpholine (1-oxa-4-aza-cyclohexane). Experimental profiles are compared with model simulations and a reaction flow analysis for the fuel bound nitrogen is presented.

Detection of important combustion products in the MIR is demonstrated for CO, CO₂ (4.48 μm) and H₂O (5.9 μm and 7.84 μm). In addition, the detection of intermediate species is presented including CH₄, C₂H₂ (7.84 μm) and CH₂O (5.9 μm). Tomographic reconstruction has been applied to obtain two-dimensional concentration and temperature images of the flame. This study is the first comprehensive application of MIR absorption spectroscopy for quantitative measurements in laminar, low-pressure flames. With this system it is possible to directly compare optical measurements with the widely-used intrusive molecular-beam mass spectrometry (MBMS) measurements. Concentration profiles from both techniques are compared for a set of dimethyl ether flames.

Chemiluminescence provides an convenient and inexpensive way to study combustion processes and has the potential to measure flame parameters. In addition it can also be used as a sensor for active control. However, its implementation in current combustion mechanisms is necessary, and therefore quantitative concentration measurements of chemiluminescent molecules must be available. The MIR is the only spectral range where quantification of the important OH radical in the excited A state with absorption spectroscopy would be possible. MIR-CRDS was thus used in an attempt to quantify

chemiluminescent molecules in flames. In addition to absorption measurements, quantification was achieved by careful calibration of the chemiluminescence detection system with Raman scattering. The experimental setup has been significantly improved to achieve high spatial resolution and reliable calibration of the detection optics. Quantitative concentration profiles of OH-A, CH-A, CH-B and C₂-d were determined and compared with current model simulations.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	7
2.1. Verbrennungsprozesse	7
2.1.1. Verbrennungschemie stickstoffhaltiger Verbindungen	8
2.1.2. Laminare vorgemischte Flammen	10
2.2. Spektroskopische Methoden	12
2.2.1. Absorptionsspektroskopie	12
2.2.2. Tomographische Rekonstruktion	15
2.2.3. Cavity Ring-down-Spektroskopie	18
2.2.4. Temperaturbestimmung	22
2.3. Laserdiagnostik im mittleren Infrarotbereich	23
2.3.1. Einleitung	23
2.3.2. Funktionsweise von Quantenkaskadenlasern	26
3. Experimentelle Weiterentwicklungen und Datenanalyse	31
3.1. Brennerkammer	31
3.2. CRDS-Experiment	34
3.3. Quantenkaskadenlaser-Experiment	38
4. Laserbandbreiteneffekt in der CRD-Spektroskopie	43
4.1. Auswertung von Abklingkurven	45
4.2. Quantifizierung des Laserbandbreiteneffektes	46
4.3. Strategien zur Korrektur	50
4.4. Untersuchung anhand experimentell bestimmter Laserprofile	53
4.5. Fazit	56

5. Untersuchung der Verbrennungschemie stickstoffhaltiger Brennstoffe	59
5.1. Experimentelles	60
5.2. Ergebnisse und Diskussion	62
5.2.1. Nachweis der untersuchten Radikale	62
5.2.2. Systematische Flammenuntersuchungen	71
5.3. Zusammenfassung	78
6. Bestimmung der absoluten Konzentration chemilumineszenter Moleküle	81
6.1. CRD-Absorptionsspektroskopie im MIR	83
6.1.1. Experimentelles	83
6.1.2. MIR-CRDS-Sensitivität und Flammenspektren	84
6.2. Chemilumineszenzmessungen	87
6.2.1. Experimentelles	87
6.2.2. Kalibration des Detektionssystems	91
6.2.3. Absolute Konzentrationprofile von OH [*] , CH [*] und C ₂ [*]	94
6.3. Fazit	98
7. Laserdiagnostik im MIR mit einem Quantenkaskadenlaser	101
7.1. Untersuchungen in laminaren Niederdruckflammen	101
7.1.1. Flammenbedingungen	102
7.1.2. Spektrale Identifikation	102
7.1.3. Kaltgasabsorption und tomographische Rekonstruktion	105
7.1.4. Temperaturmessung	109
7.1.5. Konzentrationsmessung	113
7.1.6. Vergleich mit massenspektrometrischen Untersuchungen	117
7.1.7. Fazit	121
7.2. Zeitaufgelöste Messungen an oszillierenden Flammen	123
7.2.1. Experimentelles	124
7.2.2. Ergebnisse	124
7.2.3. Fazit	127
8. Zusammenfassung und Ausblick	129

A. Mess- und Auswertungssoftware	135
A.1. CRD-Mess- und Auswertungsprogramm	135
A.2. CRD-Sim	136
A.3. QCL-Messprogramm	137
A.4. QCL-Kalibration	138
A.5. Abel-Inversion	140
A.6. Spektrenanpassung	141
Literaturverzeichnis	143
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	161

1. Einleitung

Die effiziente Gewinnung und Nutzung von Energie ist eine der großen Herausforderungen unserer Gesellschaft. Die Verbrennung ist hierbei die wichtigste Energiequelle, welche die Entwicklung von einer landwirtschaftlich geprägten hin zu unserer modernen Gesellschaft ermöglicht und in den letzten Jahrzehnten eine enorme technische Entwicklung erlaubt hat. Die Form der Energienutzung hat sich unterdessen im Laufe der Jahre der technischen Entwicklung angepasst. Während zu Beginn der Industrialisierung durch Verbrennung angetriebene Wärmekraftmaschinen ausschließlich zur Erzeugung mechanischer Energie genutzt wurden, nimmt elektrische Energie heute einen immer wichtigeren Stellenwert ein.

Auf Seiten der Energieträger sind fossile Brennstoffe immer noch dominierend. Weltweit werden etwa 80 % des Primärenergiebedarfs hierdurch gedeckt.^[1] Diese bergen jedoch einige Probleme. Die Reserven an fossilen Energieträgern sind begrenzt und werden in absehbarer Zeit aufgebraucht sein. Als Erstes werden vermutlich die weltweiten Lagerstätten von Erdöl erschöpft sein. Prognosen über die tatsächliche Reichweite werden kontrovers diskutiert und hängen auch von dem aktuellen Verbrauch und der Nutzung nicht-konventioneller Lagerstätten wie Ölsand und Ölschiefer ab.^[1,2] Unsere Energiewirtschaft muss daher in den folgenden Jahren umstrukturiert werden. Dies betrifft vor allem den Transportsektor, der zur Zeit fast ausschließlich auf Erdöl (und dessen Produkte Benzin, Dieseltreibstoff und Kerosin) als Energieträger setzt. Ein weiteres Problem sind die langfristigen Folgen durch die Verbrennung fossiler Energieträger, insbesondere die Freisetzung von zuvor fixiertem Kohlenstoffdioxid. Dieses ist ein Treibhausgas und daher mitverantwortlich für die weltweite Klimaerwärmung in den letzten Jahrzehnten.^[3] Die hieraus resultierenden Risiken durch die Klimaveränderung sind unabsehbar.

Es müssen daher Alternativen zu fossilen Energieträgern gefunden werden. Lange Zeit galt die Kernspaltung als scheinbar saubere und unbegrenzt verfügbare Energiequelle. Die Katastrophen in den Kernkraftwerken von Tschernobyl 1986 und Fukushima 2011

mit der daraus resultierenden radioaktiven Kontamination der Umwelt lassen jedoch Zweifel an dieser Technik aufkommen. In vielen Ländern begann daraufhin ein Umdenken, welches in Deutschland zu dem Ziel geführt hat, bis zum Jahre 2022 aus der Kernkraft vollständig auszusteigen.^[4]

Auf Grund dessen erleben die Nutzung von Windkraft und Biomasse derzeit eine Renaissance. Der steigende Anteil sogenannter alternativer Energiequellen macht aber auch eine Umstrukturierung der Versorgungsnetzwerke notwendig, da sich die Produktionsmenge von Wind- und Solarkraftwerken nicht regeln lässt. Insbesondere werden auf dem Strommarkt „intelligente Netzwerke“ benötigt, die eine schwankende Stromproduktion durch eine Regulierung der Nachfrage kompensieren. Daneben müssen effiziente Speichersysteme zur Speicherung von Strom in Zeiten geringer Nachfrage geschaffen werden. Ein zentrales Element in diesem Konzept werden stärker als bisher flexible Gaskraftwerke spielen.^[5]

Durch die verstärkte Verwendung von Biomasse als Brennstoff gewinnen weitere Schadstoffe an Bedeutung. Bei Biobrennstoffen handelt es sich meist um Alkohole und Ester, es können aber auch Amine und andere Verbindungen mit Heteroatomen enthalten sein. Diese können zur Emission von Aldehyden, aber auch von Cyanwasserstoff oder Ammoniak führen.^[6,7]

Die wichtigsten Schadstoffe bei Verbrennungsprozessen sind Ruß und NO_x . Ruß und polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) sind gesundheitsschädlich, da sie Krebs und Atemwegserkrankungen verursachen können. Zudem ist deren Bildung ein Zeichen von unvollständiger und damit ineffizienter Verbrennung. NO_x kann die Bildung von bodennahem Ozon fördern und zu saurem Regen führen. Während Ruß vor allem in brennstoffreichen Flammenumgebungen mit niedriger Temperatur gebildet wird, fördern hohe Temperaturen und brennstoffarme Verbrennung die Bildung von NO_x . Um die Bildung beider Schadstoffe zu vermeiden, werden aktuell neue Konzepte, wie die Homogenisierung und Verbrennung bei niedrigen Temperaturen entwickelt. Hierdurch werden Temperaturspitzen und brennstoffreiche Flammenzonen vermieden und damit Bedingungen für die gleichzeitige Reduktion von Ruß und NO_x geschaffen.^[8,9] Diese Art der Verbrennung kann jedoch zu Instabilitäten führen, deren Vermeidung durch modellbasierte Regelung aktuell im Sonderforschungsbereich 686 „Modellbasierte Regelung der homogenisierten Niedertemperatur-Verbrennung“ erforscht wird.

Um die Schadstoffemission minimieren und die Verbrennung optimieren zu können, ist ein besseres Verständnis der hochkomplexen physikalischen und chemischen Prozesse notwendig. Die Verbrennungsforschung ist daher ein stark interdisziplinär geprägter Forschungsbereich, der Mathematik, Physik, Chemie und Ingenieurwissenschaften umfasst. Hieraus ergibt sich eine enge Verzahnung von Modellierung und Experiment. Auf Seiten der experimentellen Techniken wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl von Methoden entwickelt, um spezifische Fragestellungen lösen zu können. Es kann hier zwischen *invasiven* und *nichtinvasiven* Untersuchungsmethoden unterschieden werden. Zu den invasiven Techniken zählen beispielsweise die Bestimmung der Temperatur durch Thermoelemente oder von Molekülkonzentrationen durch Probenentnahme-Molekularstrahlmassenspektrometrie (MBMS)^[10,11]. Vor allem in laminaren, vorgemischten Niederdruckflammen hat sich die MBMS zu einem unverzichtbaren Werkzeug zur Analyse der Verbrennungschemie entwickelt, da mit einer einzigen Messung die Konzentrationen der meisten Moleküle quantifiziert werden kann. Problematisch in der Detektion sind jedoch insbesondere Radikale. In der Hochtemperaturgasphase von Flammen haben invasive Techniken zudem den Nachteil, das Stömungsverhalten und die Temperatur der Flamme zu beeinflussen.

Nichtinvasive, optische Methoden sind hingegen berührungslos und haben diese Nachteile nicht. Die wohl experimentell einfachste Technik ist die Detektion der Chemilumineszenz, welche in praktisch jeder Art von Verbrennung beobachtet werden kann. Bei Chemilumineszenz handelt es sich um die Lichtemission von Molekülen, welche in elektronisch angeregten Zuständen gebildet wurden.^[12] Des Weiteren konnten durch die Entwicklung des Lasers hochsensitive und präzise Techniken realisiert werden^[13], die selbst zur Diagnostik in Motoren^[14] eingesetzt werden können. Laserspektroskopische Techniken werden allgemein in *lineare* und *nichtlineare* Techniken unterteilt. Zu den linearen Techniken zählt die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), die wohl am weitesten verbreitete Technik in der Verbrennungsforschung. Mit dieser lassen sich sowohl Temperatur als auch Konzentrationen bestimmen.^[15-18] Sie zeichnet sich durch hohe Orts- und Zeitauflösung aus. Die Quantifizierung ist jedoch aufwändig und fehleranfällig. Die Absorptionsspektroskopie ist hingegen kalibrationsfrei und kann somit zur verlässlichen Bestimmung absoluter Konzentrationen und Temperaturen verwendet werden.^[19] Hochsensitive Varianten sind beispielsweise die Cavity Ring-down-Spektroskopie (CRDS)^[20-23] und Intracavity Laser-Absorptionsspektroskopie (ICLAS)^[24]. Hiermit lassen sich Konzentrationen im ppm-

und ppb-Bereich bestimmen. Insbesondere zur Detektion kleiner Radikale wie HCO, CH oder C₂ ist diese Technik gut geeignet. Sehr variantenreich sind auch lineare Streutechniken. Diese eignen sich beispielsweise zur Bestimmung von Partikelkonzentrationen (Mie-Streuung)^[25,26], Konzentrationen von Majoritätenspezies (Raman-Streuung)^[27,28] oder Temperatur (Raman- oder Rayleigh-Streuung)^[28-30].

Nichtlineare Techniken sind experimentell relativ komplex, zeichnen sich jedoch durch ihre hohe Sensitivität aus. Beispiele hierfür sind die kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS), entartete Vier-Wellen-Mischung (DFWM) oder die Polarisationspektroskopie (PS).^[18,31] Zur Bestimmung von Konzentrationen ist jedoch eine sorgfältige Kalibrierung notwendig.

Die spektroskopischen Untersuchungsmethoden unterliegen einer stetigen Weiterentwicklung und Verbesserung. Diese werden auch durch Fortschritte in der Lasertechnik ermöglicht. Die Verfügbarkeit von Lasern mit Pulslängen im Pikosekundenbereich machte so beispielsweise die Untersuchung von Energietransferprozessen möglich und verbesserte die Quantifizierbarkeit von LIF-Messungen.^[32,33] Aktuell ermöglichen Festkörperlaser mit Pulsfrequenzen im kHz-Bereich durch die hohe Zeitauflösung vor allem in turbulenten Flammen eine bessere Diagnostik, so dass ein besseres Verständnis dieser Systeme erreicht werden kann.^[18,34-37] Auch die mit Lasern zugänglichen Wellenlängen erfahren eine stetige Erweiterung. Hier ist insbesondere der mittlere Infrarotbereich (MIR) zu nennen. Die in den letzten Jahren entwickelten Quantenkaskadenlaser^[38] und die Erzeugung von MIR-Strahlung über Differenzfrequenzmischung^[39] ermöglichen einen deutlich besseren Zugang zu diesem Wellenlängenbereich. Hier lassen sich Moleküle detektieren, die in anderen Wellenlängenbereichen nicht oder nur schwer zugänglich wären. Für die Verbrennungsdiagnostik ist dieser „neue“ Bereich daher aktuell von besonderem Interesse.

Zielsetzung

Auf methodischer und experimenteller Seite sollen spektroskopische Techniken zur Bestimmung von Molekülkonzentrationen und Flammentemperatur entwickelt und verbessert werden. Der Schwerpunkt soll hier auf der Absorptionsspektroskopie liegen. Durch experimentelle Erweiterungen soll die Möglichkeit für systematische tomographische Un-

tersuchungen der Flammen gelegt werden. Hierfür müssen die notwendigen Methoden zur Datenanalyse entwickelt werden. Weiterhin soll der Einfluss der Laserbandbreite auf die CRDS-Messungen systematisch untersucht werden, so dass eine präzisere Konzentrationsbestimmung von Minoritätenspezies möglich wird. Experimentell soll der mittlere Infrarotbereich für die Laserdiagnostik in Flammen erschlossen werden. In diesem Spektralbereich lassen sich unter anderem stabile Moleküle detektieren, die bisher hauptsächlich massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit eines direkten Vergleichs von optischen und massenspektrometrischen Messungen. Darüber hinaus sollen im mittleren Infrarotbereich chemilumineszente Moleküle, d. h. Moleküle in elektronisch angeregten Zuständen, nachgewiesen werden. Der mittlere Infrarotbereich ist der einzige Spektralbereich, in dem diese Moleküle durch Absorption quantifiziert werden könnten. Zur Erzeugung von MIR-Strahlung soll das bestehende Farbstofflasersystem um eine Einheit zur Differenzfrequenzmischung (DFM) erweitert werden. Hierdurch kann Infrarotstrahlung mit hoher Intensität erzeugt werden, welche über einen weiten Wellenlängenbereich durchstimmbare ist. Zusätzlich soll ein Quantenkaskadenlasersystem in Betrieb genommen und charakterisiert werden. Ziel ist es, hiermit Konzentrationen von stabilen Molekülen und Flammentemperaturen zu bestimmen. Ein weiterer Schwerpunkt soll die Untersuchung der Verbrennungschemie prototypischer Biobrennstoffe in laminaren vorgemischten Niederdruckflammen bilden. Hierfür sollen insbesondere stickstoffhaltige Brennstoffe untersucht werden, über dessen Verbrennungschemie noch relativ wenig bekannt ist. Als Brennstoffe werden zum einen die beiden isomeren Amine Dimethylamin und Ethylamin untersucht als auch der Heterozyklus Morpholin, welcher sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff enthält. Es sollen Detektionsstrategien für Moleküle an Schlüsselpositionen im Verbrennungsmechanismus stickstoffhaltiger Brennstoffe erarbeitet werden und anschließend systematische Untersuchungen in Flammen mittels CRDS erfolgen. Die gewonnenen Daten sollen die Grundlage zur Entwicklung und Validierung eines Verbrennungsmodells bieten und somit ein besseres Verständnis der Verbrennungschemie stickstoffhaltiger Brennstoffe ermöglichen.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der experimentellen und spektroskopischen Methoden vorgestellt. Neben einer Einführung in Verbrennungsprozesse und die untersuchten Flammentypen wird ein Überblick über die verwendeten spektroskopischen Methoden gegeben. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der in dieser Arbeit eingesetzten Absorptionsspektroskopie und der Cavity Ring-down-Spektroskopie (CRDS) als hochsensitiver Variante. Grundlagen zur Bestimmung von Molekülkonzentration und Temperatur werden dargelegt. Da sich herausgestellt hat, dass der Absorptionsweg in den in dieser Arbeit untersuchten laminaren, flachen Flammen nicht als konstant angenommen werden kann, wurden verschiedene Methoden der tomographischen Rekonstruktion getestet und an die Bedürfnisse angepasst. Abschließend wird ein Überblick über Laserdiagnostik im mittleren Infrarotbereich gegeben. Das große Potential dieser Technik wurde in dieser Arbeit erstmals systematisch zur Verbrennungsdagnostik in laminaren, flachen Flammen genutzt.

2.1. Verbrennungsprozesse

Als Verbrennung wird allgemein die exotherme Reaktion eines Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel, in der Regel Sauerstoff, bezeichnet. Die chemischen Reaktionen sind hierbei eine komplexe Abfolge von zumeist radikalischen Kettenreaktionen. Im Laufe des Reaktionsverlaufs wird eine große Zahl von Verbindungen auf- und wieder abgebaut. Begleitet wird die Verbrennungskemie von ebenfalls komplexen physikalischen Transportprozessen, welche die Verbrennung maßgeblich beeinflussen. Flammen werden daher entsprechend ihres Strömungsverhaltens als laminar oder turbulent klassifiziert. Zusätzlich erfolgt eine Unterscheidung nach dem Zeitpunkt der Vermischung von Oxidator und Brennstoff. Erfolgt die Mischung vor den chemischen Reaktionen, wird die

Flamme als vorgemischt bezeichnet. Findet die Mischung parallel zu den chemischen Reaktionen statt, wird von Diffusionsflammen gesprochen.^[40]

Ein Verbrennungsmechanismus setzt sich aus den druck- und temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Elementarreaktionen zusammen. Darüber hinaus werden die thermodynamischen Eigenschaften, Diffusionskonstanten und Wärmeleitfähigkeiten der beteiligten Spezies benötigt. Selbst die auf den ersten Blick einfache Verbrennung von Methan wird in dem häufig eingesetzten GRI 3.0 Mechanismus bereits mit über 325 Reaktionen und 53 Spezies^[41] beschrieben, auch wenn dieser Mechanismus längst nicht alle am Reaktionsgeschehen beteiligten Spezies enthält.

Die Modellierung der Flamme mit dem Verbrennungsmechanismus erfolgt durch numerische Modellrechnungen. Die Lösung der Differentialgleichungen kann mit eigens hierfür entwickelten Programmen erfolgen. Neben mittlerweile kommerziellen Programmen wie CHEMKIN^[42] gibt es auch freie Programmpakete wie Cantera^[43]. Auf Basis eines detaillierten Reaktionsmechanismus kann mit Modellsimulationen die Verbrennungschemie gezielt analysiert werden. Sehr hilfreich sind in diesem Fall Sensitivitäts- und Reaktionsflussanalysen. Die Sensitivitätsanalyse bietet sich an, um die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen im Mechanismus zu identifizieren. Mit der Reaktionsflussanalyse können Reaktionen identifiziert werden, welche den größten Einfluss auf den Umsatz einer Spezies haben. Hierdurch ist es möglich, Reaktionsflussdiagramme zu erstellen, welche den Reaktionsverlauf visualisieren. Benötigt wird hierfür ein an experimentellen Daten validierter Reaktionsmechanismus.

2.1.1. Verbrennungschemie stickstoffhaltiger Verbindungen

Ein wichtiger Schadstoff bei Verbrennungsprozessen ist NO_x . Hierunter werden alle Stickoxide zusammengefasst, also im Wesentlichen NO , NO_2 und N_2O . Das dominierende Produkt bei der Verbrennung ist jedoch NO , da NO_2 in heißeren Flammenregionen wieder in NO umgewandelt wird und N_2O zu N_2 und NO reagiert.^[44] NO und NO_2 können in der Atmosphäre für sauren Regen verantwortlich sein und die Bildung von photochemischen Smog (bodennahes Ozon) katalysieren.^[45] In der Stratosphäre wiederum greifen sie in den radikalischen Abbaumechanismus von Ozon ein.^[46] Lachgas wirkt in der Atmosphäre als Treibhausgas.

In Kohlenwasserstoffflammen wird NO_x durch die Fixierung von N_2 aus der Luft gebildet. Der thermische NO-Mechanismus nach ZELDOVICH erklärt die Bildung von NO durch Reaktionen von O- und N-Atomen.^[47] Dieser Mechanismus hat vor allem bei Temperaturen oberhalb von 1800 K Bedeutung.^[45] Bei tieferen Temperaturen hingegen dominiert der Prompt-NO-Mechanismus nach FENIMORE.^[48] In diesem Fall wird N_2 durch Reaktion mit CH umgesetzt. Das gebildete NCN reagiert schließlich zu NO weiter.^[49]

In der Vergangenheit konzentrierte sich die Forschung der Verbrennungskemie stickstoffhaltiger Verbindungen hauptsächlich auf die Reduktion von NO_x -Emissionen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Durch stufenweise Verbrennung, sogenanntes „*reburning*“ und Abgasnachbehandlung konnten so die Emissionen stark gesenkt werden.^[44,45] Durch Homogenisierung können Temperaturspitzen vermieden und damit ebenfalls NO_x -Emissionen reduziert werden. Erst kürzlich rückte durch den vermehrten Einsatz von Biomasse als Brennstoff auch die Verbrennungskemie von stickstoffhaltigen Brennstoffen wieder in den Fokus der Forschung.

Stickstoff findet sich in signifikanten Mengen gebunden in Kohle und Holz und kann aus diesen hauptsächlich als umweltschädliches NO_x , HCN oder Ammoniak freigesetzt werden.^[44,45,50] Unter bestimmten Bedingungen können Amine jedoch auch einen positiven Einfluss auf die Schadstoffemissionen haben. So werden Amine z.B. als Kraftstoffzusätze zur Rußreduktion vorgeschlagen.^[51,52] Auch zur Abgasnachbehandlung werden Stickstoffverbindungen verwendet. Im De- NO_x -Prozess wird dem Abgasstrom Ammoniak zugesetzt.^[53] Dies führt im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1400 K unter Sauerstoffüberschuss zu einer Umwandlung von NO zu molekularem Stickstoff. Im RAPRENO $_x$ -Verfahren wird dies durch Zugabe von Cyanursäure erreicht.^[54]

Ist Stickstoff bereits im Brennstoff gebunden, so wird dieses bei der Verbrennung freigesetzt und trägt somit zur Bildung von NO bei. NO, welches nach diesem Mechanismus gebildet wird, wird auch als Brennstoff-NO bezeichnet. MILLER und BOWMAN^[44] beobachteten, dass die Menge an gebildeten NO wenig von der ursprünglichen Struktur des Brennstoffs, sondern vielmehr von Stöchiometrie und Temperatur abhängt. Sie schlugen auf der Basis der zum damaligen Zeitpunkt vorhandenen experimentellen Daten deswegen vor, dass der Brennstoff sehr schnell zersetzt wird und der Stickstoff aus aromatischen Aminen hauptsächlich als HCN und in Aminen als NH_3 freigesetzt wird. Über H-Abstraktionsreaktionen reagiert NH_3 weiter über NH_2 und NH zum N-Atom. Dieses reagiert je nach lokaler Stöchiometrie weiter zu N_2 oder NO. HCN mündet über NCO und NH

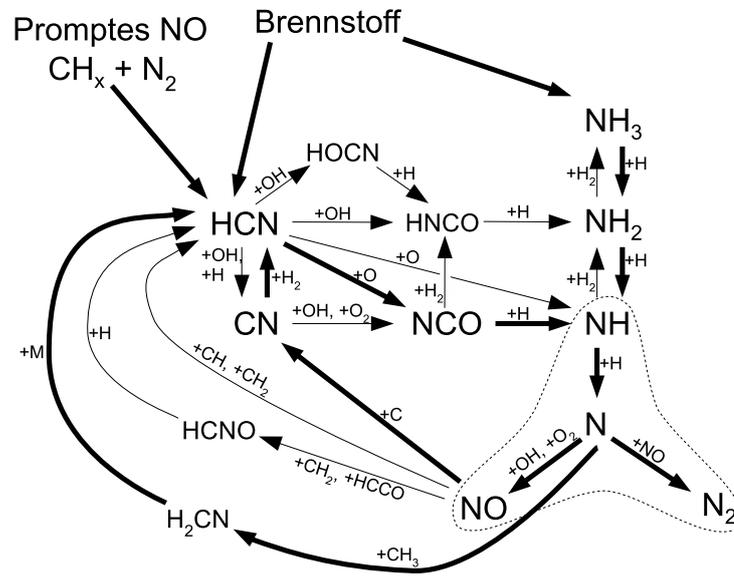


Abbildung 2.1.: Reaktionsschema zur Bildung von NO aus N₂ und brennstoffgebundenem Stickstoff. [44, 45]

oder HNCN und NH₂ ebenfalls in diesen Pfad ein. Ein vereinfachtes Reaktionsschema zeigt Abbildung 2.1.

2.1.2. Laminare vorgemischte Flammen

Besonders geeignet für die Untersuchung der Verbrennungsschemie sind laminare, flache Vormischflammen. In diesen Flammen lässt sich die Verbrennungsschemie praktisch entkoppelt von physikalischen Transportprozessen beobachten. Die Verbrennungssituation kann als praktisch eindimensional betrachtet werden, d.h. Temperatur und Spezieskonzentration lassen sich als Funktion des Abstandes zur Brenneroberfläche beschreiben (siehe Abbildung 2.2). Diese Flammen lassen sich daher relativ einfach modellieren. Zur Validierung eines Verbrennungsschemas werden die modellierten Konzentrationsprofile mit experimentell bestimmten Werten verglichen. Durch die Verbrennung im Niederdruck wird die Flammenfront gestreckt und ermöglicht so eine bessere örtliche Auflösung der einzelnen Flammenzonen.

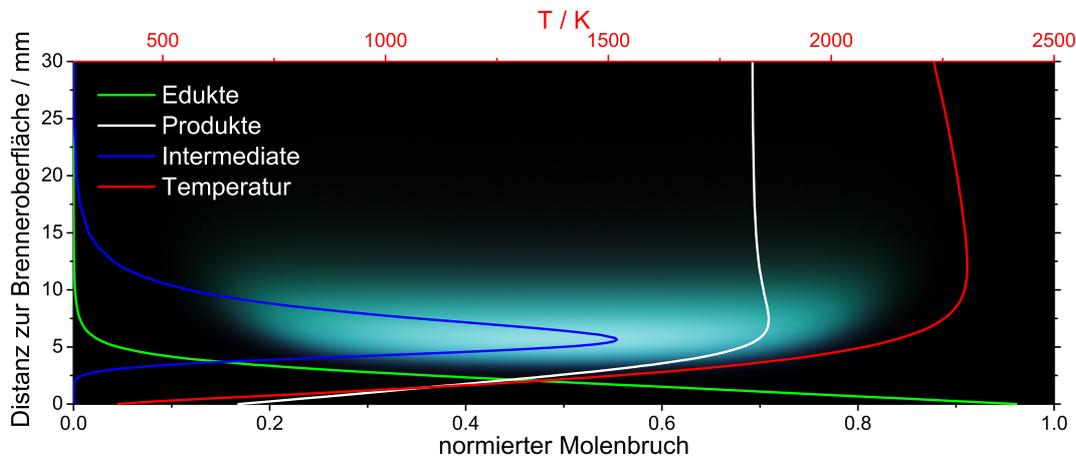


Abbildung 2.2.: Foto einer brennstoffreichen laminaren, flachen Niederdruckflamme, stabilisiert auf einem Matrixbrenner mit überlagerten Profilverläufen von Edukt, Produkt, Intermediate und Temperatur zur Veranschaulichung.

Laminare flache Flammen lassen sich grob in drei Zonen einteilen: In der *Vorwärmzone* strömt das Oxidator/Brennstoff-Gemisch in Richtung Flammenfront und wird durch Wärmetransport erwärmt. Es schließt sich die *Reaktionszone* an. Diese Zone ist gekennzeichnet durch die hohe Wärmefreisetzung, da in dieser Zone der größte Teil der chemischen Reaktionen abläuft. Intermediär gebildete Spezies haben in dieser Zone ihr Konzentrationsmaximum. In der abschließenden *Rekombinationszone* kommt es zur Rekombination von radikalischen Spezies zu stabilen Reaktionsprodukten.

Durch die Vormischung von Oxidator und Brennstoff kann das Verhältnis dieser Stoffe zueinander sehr genau eingestellt werden. Dieses Verhältnis wird in dieser Arbeit über die Stöchiometrie ϕ_{CO_2} definiert:

$$\phi_{CO_2} = \frac{\frac{n_{\text{Brennstoff}}}{n_{\text{Oxidator}}}}{\frac{n_{\text{Brennstoff, stöch.}}}{n_{\text{Oxidator, stöch.}}}} \quad (2.1)$$

In einer stöchiometrischen Flamme gilt also $\phi_{CO_2} = 1$ und es kann eine vollständige Umsetzung zu CO_2 und Wasser erfolgen. Ist Stickstoff im Brennstoff enthalten, wird davon

ausgegangen, dass dieses vollständig zu N_2 umgesetzt wird. Für eine brennstoffreiche, fette Flamme gilt $\phi_{CO_2} > 1$ und für eine brennstoffarme, magere Flamme $\phi_{CO_2} < 1$.

2.2. Spektroskopische Methoden

Zur Untersuchung der Verbrennungschemie und Validierung von Verbrennungsmodellen sind experimentelle Daten von Molekülkonzentrationen und Flammentemperatur notwendig. Mit der Molekülspektroskopie lassen sich diese Parameter gezielt bestimmen. Die Grundlagen der in dieser Arbeit eingesetzten Techniken werden anhand des Termschemas in Abbildung 2.3 verdeutlicht. Durch Absorption eines Photons kann ein Molekül oder Atom in einen angeregten Zustand übergehen, sofern die Frequenz der Strahlung resonant mit einem quantenmechanisch erlaubten Übergang ist. Je nach Wellenlänge der Strahlung kann es sich um ein höher liegendes Rotationsniveau (Mikrowellen), Vibrationsniveau (Infrarot) oder einen elektronisch angeregten Zustand (Ultraviolettes und sichtbares Licht) handeln. Aus diesem angeregten Zustand kann das Molekül durch Emission eines Photons (Fluoreszenz) wieder in den Grundzustand zurückkehren. Erfolgte die Anregung mit einem Laser, wird von laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) gesprochen. Bei der Chemilumineszenz wird ein Molekül durch eine chemische Reaktion in einem elektronisch angeregten Zustand des Moleküls gebildet. Wie bei der Fluoreszenzspektroskopie kann es vor der Lichtemission zur Besetzung weiterer Energieniveaus durch Rotations- und Vibrationsenergieübertragung (RET bzw. VET) kommen. Auch der Übergang in ein anderes elektronisches Niveau durch elektronischen Energieübertragung (EET) ist möglich, wenn sich die Energieniveaus beider elektronischer Zustände partiell überlappen. Bei strahlungsloser Desaktivierung (Quenching) erfolgt der Übergang in den Grundzustand strahlungslos. Dieser Prozess ist bei den in Flammen verwendeten Drücken im Allgemeinen dominanter als die Fluoreszenz.

2.2.1. Absorptionsspektroskopie

Da die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons proportional zur Konzentration des entsprechenden Moleküls ist, erlaubt die Absorptionsspektroskopie direkt quantitative Messungen. Durch Messen der Intensität des Lichts vor der Probe I_0 und nach

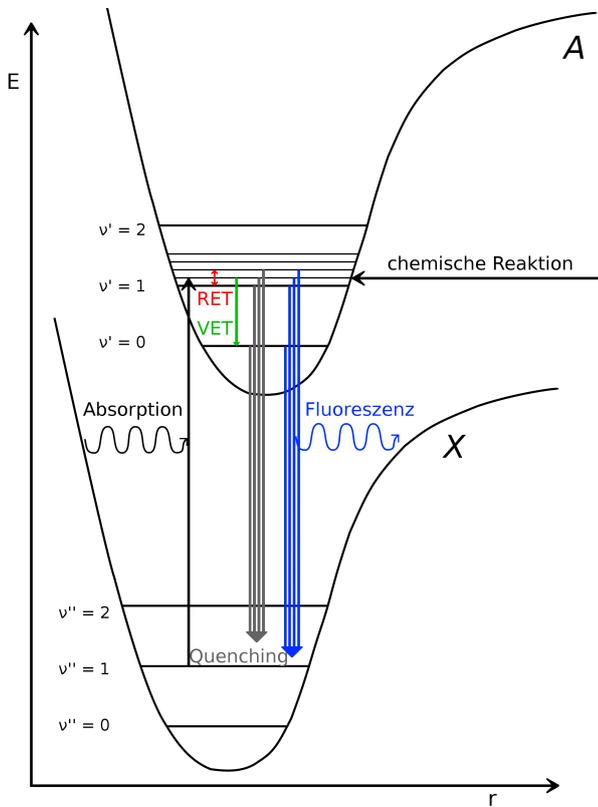


Abbildung 2.3.: Termschema zur Darstellung der eingesetzten spektroskopischen Methoden. Im Falle von LIF wird ein Molekül durch Absorption aus dem Grundzustand in ein bestimmtes Energieniveau angehoben. Bei der Chemilumineszenz wird das Molekül hingegen durch eine chemische Reaktion direkt in einem elektronisch angeregten Zustand gebildet. In beiden Fällen kann es durch Rotations- und Vibrationsenergieübertrag (RET bzw. VET) zur Umverteilung der Besetzung der Energieniveaus kommen. Fluoreszenz führt durch Emission eines Photons zur Rückkehr in den elektronischen Grundzustand, während bei Quenching die Desaktivierung strahlungslos erfolgt.

Durchtritt durch die Probe I lässt sich eine Nettoabsorption bestimmen. Beschrieben wird dies durch das Lambert-Beer'sche-Gesetz:

$$\alpha(\tilde{\nu}) = -\ln \frac{I}{I_0} = \sigma(\tilde{\nu}) \cdot N d \quad (2.2)$$

$\alpha(\tilde{\nu})$ ist also das Produkt aus Teilchendichte N , Absorptionsquerschnitt $\sigma(\tilde{\nu})$ und Absorptionsweg d . Der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\tilde{\nu})$ bei der Frequenz $\tilde{\nu}$ ergibt sich aus dem Produkt von integriertem Absorptionsquerschnitt σ mit der Faltung aus Linienform $g_A(\tilde{\nu})$ und Lichtquelle $g_L(\tilde{\nu})$:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.3)$$

$$\sigma(\tilde{\nu}) = \sigma \cdot (g_A(\tilde{\nu}) * g_L(\tilde{\nu})) \quad (2.4)$$

2. Grundlagen

Die Wahrscheinlichkeit der induzierten Absorption ist proportional zum Einstein- B_{12} -Koeffizienten, so dass sich hieraus der Absorptionsquerschnitt berechnen lässt:

$$\sigma = B_{12}^{\tilde{\nu}} h \tilde{\nu} f_b \quad (2.5)$$

h ist hierbei die Planck'schen Konstante. Durch den temperaturabhängigen Boltzmannfaktor f_b wird der Anteil Moleküle in dem Niveau i berücksichtigt:

$$f_b = \frac{N_i}{N} = g_i \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Q} \quad (2.6)$$

g_i ist die Entartung, ε_i die Energie des Niveaus i , k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Q ist die Gesamtzustandssumme. Die Gesamtzustandssumme Q berechnet sich aus den Beiträgen von Rotation, Vibration und elektronischer Zustandssumme:

$$Q = Q_{\text{Rot}} Q_{\text{Vib}} Q_{\text{El}} \quad (2.7)$$

Für ein nichtlineares Molekül mit den Rotationskonstanten A , B und C kann die Zustandssumme der Rotation Q_{Rot} mittels der Näherung

$$Q_{\text{Rot}} = \frac{1}{s} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

berechnet werden. Die Symmetriezahl s verhindert, dass in Molekülen mit Symmetrieachse Niveaus zu viel gezählt werden. c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Für ein lineares Molekül mit der Rotationskonstante B gilt die Näherung:

$$Q_{\text{Rot}} = \frac{kT}{hcB} \quad (2.9)$$

Die Zustandssumme der Vibration Q_{Vib} kann mit folgender Näherung berechnet werden:

$$Q_{\text{Vib}} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \quad (2.10)$$

ν_i ist die Vibrationsfrequenz der i -ten Normalmode.

Da Moleküle üblicherweise elektronisch nicht angeregt sind, ist diese durch die elektronische Entartung g gegeben:

$$Q_{\text{El}} = g \quad (2.11)$$

Entsprechend Gleichung 2.2 errechnet sich die Teilchendichte N demnach über:

$$N = \frac{\alpha(\tilde{\nu})}{\sigma(\tilde{\nu}) \cdot d} = \frac{\alpha_A}{\sigma \cdot d} \quad (2.12)$$

bei Auswertung der Signalfläche α_A bzw. Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge $\alpha_{\tilde{\nu}}$. Ist das Probenvolumen homogen, so entspricht d einfach dem Absorptionsweg durch die Probe. Ist dies nicht der Fall, so muss die örtliche Verteilung innerhalb der Probe berücksichtigt werden, da bei der Absorptionsspektroskopie immer über alle Teilchen entlang des Absorptionsweges integriert wird. Für radialsymmetrische Objekte kann dies über die Abel-Inversion erfolgen, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

2.2.2. Tomographische Rekonstruktion

Radialsymmetrische Objekte wie z.B. eine flache brennerstabilisierte Flamme weisen eine Radialverteilung von Molekülkonzentrationen und Temperatur auf. Durch Absorptionsspektroskopie kann diese nicht direkt bestimmt werden, da jeweils über den ganzen Absorptionsweg integriert wird. Dies kann durch die Abel-Transformation beschrieben werden, welche die Radialverteilung $f(r)$ mit der gemessenen Größe $h(y)$ in Verbindung bringt:

$$h(y) = 2 \int_y^R f(r) \frac{r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (2.13)$$

Durch Abel-Inversion kann schließlich von $h(y)$ auf $f(r)$ zurückgeschlossen werden:

$$f(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dh(y)}{dy} \frac{1}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy \quad (2.14)$$

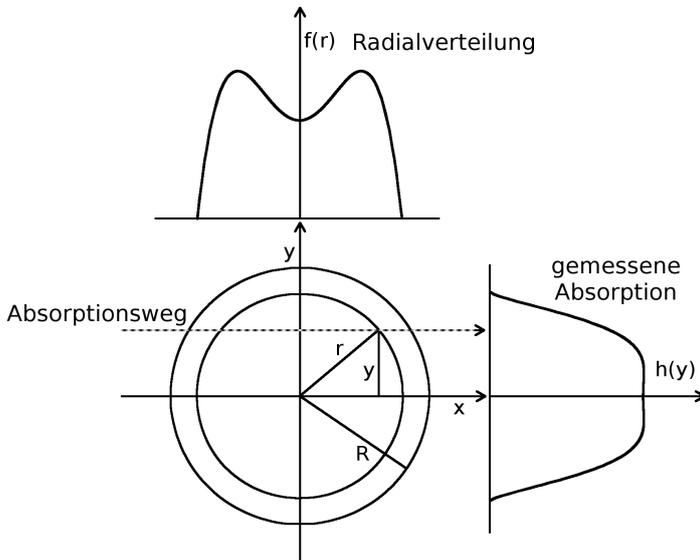


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Abel-Transformation eines radialsymmetrischen Objektes. Bei Absorption entlang des Absorptionsweges wird die Verteilung $h(y)$ gemessen. Durch Abel-Inversion lässt sich diese in $f(r)$ umrechnen.

Bei $h(y)$ handelt es sich im Allgemeinen um diskrete Datenpunkte. Diese können deswegen nicht direkt in $f(r)$ überführt werden. Deswegen ist eine naheliegende Lösung, $h(y)$ durch eine Funktion, beispielsweise ein Polynom, auszudrücken. Diese Methode wurde bereits in der Flammenabsorptionsspektroskopie eingesetzt^[55–57], erweist sich jedoch als nachteilig, wenn die gemessene Verteilung nur schlecht durch ein Polynom ausgedrückt werden kann. Abweichungen können sich dann vor allem im Randbereich der Radialverteilung ergeben. Ähnlich hierzu kann die Beschreibung von $h(y)$ auch durch *spline*-Interpolation erfolgen.^[58]

Bei einer von PRETZLER^[59, 60] entwickelten Methode wird $f(r)$, ähnlich einer Fourier-Reihe, zu einer Summe von Funktionen f_n mit den jeweiligen Amplituden A_n entwickelt:

$$f(r) = \sum_{n=N_l}^{N_u} A_n f_n(r) \quad (2.15)$$

Als vorteilhaft erweist sich für f_n ein Set von Cosinusfunktionen:

$$f_0(r) = 1, \quad f_n(r) = 1 - (-1)^n \cos\left(n\pi \frac{r}{R}\right) \quad (2.16)$$

Für die Abeltransformation $h(y)$ gilt dann:

$$h(y) = 2 \sum_{n=N_1}^{N_u} A_n \int_y^R f_n(r) \frac{r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr, \quad (2.17)$$

wobei die Integrale

$$h_n(y) = \int_y^R f_n(r) \frac{r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (2.18)$$

zuvor numerisch berechnet und abgespeichert werden. Die Amplituden A_n werden schließlich durch Anpassung an die Messdaten ermittelt. Durch geeignete Wahl der Anzahl an Funktionen $f_n(r)$ kann diese Methode auch als Tiefpassfilter fungieren, um eine Glättung der Daten zu erzielen. Abhängig von der Anzahl an Cosinusfunktionen kann das berechnete Radialprofil jedoch eine Wellenstruktur aufweisen, die physikalisch nicht sinnvoll ist.

Daneben gibt es Strategien, welche die Radialverteilung punktweise zurückrechnen.^[61] In diesem Fall kann die Rückprojektion durch einen einfachen linearen Operator ausgedrückt werden. Werden die Messpunkte mit dem gleichen Abstand Δy gemessen, gilt

$$f(y_i) = \frac{1}{\Delta y} \sum_{j=0}^{\infty} \mathbf{D}_{ij} h(y_j) \quad (2.19)$$

wobei $y_i = i\Delta y$ der Abstand von der Mitte ist. Der Operator \mathbf{D}_{ij} ist unabhängig von Δy und muss somit nur einmal berechnet werden. Die Rückprojektion der gemessenen Daten ist somit nur noch eine einfache Matrixmultiplikation und die Berechnung daher sehr schnell. Bei dem sogenannten *onion peeling* werden die Punkte unabhängig voneinander betrachtet, so dass diese Methode rauschfreie Datensätze voraussetzt. Eine deutliche Verbesserung kann erzielt werden, wenn um jeden einzelnen Datenpunkt eine Interpolation durchgeführt wird. Bei einer quadratischen Entwicklung um jeden Datenpunkt ergibt sich eine Interpolation über drei Punkte. Der entsprechende Operator \mathbf{D}_{ij} kann der Literatur entnommen werden.^[62] Die Qualität des berechneten Radialprofils ist mit der Fourier-Methode praktisch identisch, die Berechnung ist allerdings schneller und robuster.

2.2.3. Cavity Ring-down-Spektroskopie

Eine hochsensitive Variante der Absorptionsspektroskopie ist die Cavity Ring-down-Spektroskopie (CRDS). HERBELIN *et al.*^[63] und ANDERSON *et al.*^[64] lieferten die Grundlagen zur CRDS, indem sie einen Resonator aus zwei hochreflektierenden, dielektrischen Spiegeln verwendeten, um die Reflektivität der Spiegel zu bestimmen. Hierauf aufbauend wurde 1988 von O'KEEFE und DEACON^[65] die CRD-Spektroskopie entwickelt. Die CRD-Spektroskopie entwickelte sich schnell zu einer vielfach angewendeten Technik zur sensitiven Absorptionsmessung, die sich auch in einer großen Anzahl von Übersichtsartikeln^[20–22, 24, 66, 67] niederschlägt.

Trifft ein Laserstrahl auf den ersten Spiegel eines Resonators aus zwei hochreflektierenden Spiegeln, so tritt ein Teil des Lichts durch den Spiegel in den Resonator und wird dann immer wieder zwischen den beiden Spiegeln hin und her reflektiert. Der eingekoppelte Laserstrahl benötigt für einen kompletten Umlauf zwischen den zwei Spiegeln mit Abstand l die Zeit t_r , welche gegeben ist durch:

$$t_r = \frac{2l}{c} \quad (2.20)$$

Bei jedem Umlauf verlässt ein Teil der Strahlung den Resonator durch den zweiten Spiegel und wird dort detektiert. Die gemessene Intensität ist eine exponentiell abklingende Kurve, die sogenannte Ring-down Kurve (siehe Abbildung 2.5).

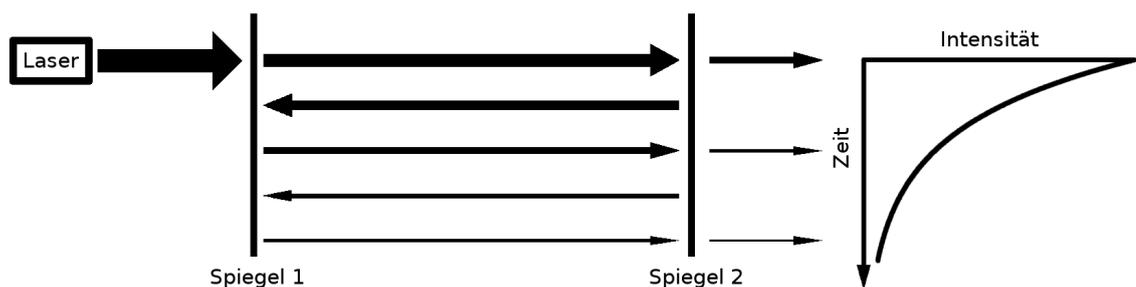


Abbildung 2.5.: Schematischer Aufbau eines CRD-Experiments. Ein Laserpuls wird in einen Resonator aus zwei hochreflektierenden Spiegeln eingekoppelt. Bei jedem Umlauf verlässt ein Teil der Strahlung den Resonator. Aus dem zeitlichen Verlauf der austretenden Intensität ergibt sich die Ring-down-Kurve.

Für die zeitliche Änderung der Intensität I des Lichts bei einem kompletten Umlauf durch einen leeren Resonator mit der Transmissivität T gilt:

$$\frac{dI}{dt} = -I \frac{T}{t_r} \quad (2.21)$$

Hieraus ergibt sich:

$$I = I_0 e^{-\frac{Tt}{t_r}} \quad (2.22)$$

Die Zeit τ , bis zu der die Intensität I in dem Resonator auf den $1/e$ -fachen Wert der ursprünglichen Intensität I_0 abgefallen ist, wird Abklingzeit oder Ring-down-Zeit genannt:

$$\tau = \frac{t_r}{T} = \frac{l}{c(1-R)} \quad (2.23)$$

Die Abklingzeit ist also im Idealfall nur abhängig vom Abstand der Spiegel l und der Reflektivität R . Gleichung 2.22 vereinfacht sich dann zu:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.24)$$

Befindet sich eine Substanz in dem Resonator, ergeben sich zusätzlich Verluste durch Streuung (Rayleigh und Mie) und Absorption (siehe Gleichung 2.2). Im Falle von monochromatischem Licht ergibt sich analog zu Gleichung 2.23 wiederum eine monoexponentiell abklingende Kurve:

$$\tau = \frac{t_r}{2(\Gamma + \sigma(\tilde{\nu}) \cdot Nd)} = \frac{l}{c} \frac{1}{\Gamma + \sigma(\tilde{\nu}) \cdot Nd} \quad (2.25)$$

$\sigma(\tilde{\nu})$ ist der Absorptionsquerschnitt der absorbierenden Spezies bei dieser Wellenlänge. Die Verluste durch Breitbandabsorption, Streuung und Transmission der Spiegel werden zu Γ zusammengefasst und ergeben die Basislinie des Spektrums. Für diese lässt sich

die Abklingzeit τ_0 definieren, aus der sich mit Hilfe von Gleichung 2.23 eine effektive Reflektivität R_{eff} ergibt:

$$\tau_0 = \frac{l}{c\Gamma} = \frac{l}{c(1 - R_{eff})} \quad (2.26)$$

Ist die Abklingzeit mit und ohne absorbierende Substanz bekannt, so ergibt sich die Absorption $\alpha(\tilde{\nu})$ durch Einsetzen in Gleichung 2.25:

$$\alpha(\tilde{\nu}) = \sigma(\tilde{\nu}) \cdot Nd = \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \frac{l}{c} \quad (2.27)$$

Bei bekannter Absorptionsstrecke d und bekanntem Absorptionsquerschnitt σ ist somit entsprechend Gleichung 2.12 die Bestimmung der Teilchendichte N möglich.

Die Sensitivität, also die minimale detektierbare Absorption, ist von der Genauigkeit, mit der die Abklingzeit bestimmt werden kann, $\Delta\tau / \tau$, und von der Reflektivität R der Spiegel abhängig:^[66]

$$(\sigma(\tilde{\nu}) \cdot Nd)_{min} = (1 - R) \left(\frac{\Delta\tau}{\tau} \right) \quad (2.28)$$

Durch die hohe Reflektivität der Spiegel können mehrere tausend Durchgänge des Laserstrahls durch die Probe und ein effektiver Absorptionsweg bis in den Kilometerbereich erreicht werden. Hieraus resultiert die hohe Sensitivität der CRD-Spektroskopie. Da der zeitliche Verlauf der Absorption, d.h. die Absorptionsrate, gemessen wird, ist das CRD-Experiment zudem unabhängig von Puls-zu-Puls-Schwankungen der Laserenergie. Dies stellt einen erheblichen Vorteil gegenüber konventionellen Absorptionstechniken dar.

Durch die Verwendung eines optischen Resonators wird der Laserstrahl, im Gegensatz zu herkömmlichen Mehrfachabsorptionszellen, zudem in sich selbst zurückreflektiert, so dass das Absorptionsvolumen sehr klein ist und eine hohe Ortsauflösung erreicht werden kann. Durch den prinzipiell einfachen experimentellen Aufbau kann ein CRD-Experiment theoretisch für jeden Wellenlängenbereich durchgeführt werden. Voraussetzungen sind ein durchstimmbarer Laser und hochreflektierende, dielektrische Spiegel.

Cavity Ring-down Resonator

Die zwei Spiegel des CRD-Resonators bilden einen *high finesse* optischen Resonator. Ob der Resonator stabil ist, hängt sowohl von den Krümmungsradien r_1 und r_2 als auch dem Abstand der Spiegel l ab. Für beide Spiegel gilt

$$g_{1,2} = 1 - \frac{l}{r_{1,2}} \quad (2.29)$$

Für $0 \leq g_1 \cdot g_2 \leq 1$ ist der Resonator stabil. Im Allgemeinen wird für die CRD-Spektroskopie ein symmetrischer Resonator verwendet, d.h. $r_1 = r_2$. Somit muss gelten $2r \geq l$.

In einem Fabry-Pérot-Resonator können sich mehrere transversale und longitudinale Moden ausbilden. Der Abstand der longitudinalen Moden ist abhängig von dem Abstand der Spiegel l und beträgt $\Delta\nu_{long} = c/(2l)$. Für den in dieser Arbeit verwendeten Resonator mit $l = 0.70$ m ergibt dies einen Modenabstand von 211 MHz oder 0.007 cm^{-1} .

Die transversalen Moden sind zusätzlich abhängig von dem Krümmungsradius der Spiegel r : $\Delta\nu_{trans} = c/(2l\pi) \cdot \cos^{-1}(\pm(1 - l/r))$. Bei einem Krümmungsradius von 1 m ergibt sich also ein Wert von 86 MHz oder 0.003 cm^{-1} . In einem konfokalen Resonator mit $r = l$ sind die transversalen Moden entartet.

Die Anregung mehrerer transversaler Moden bietet für die CRD-Spektroskopie mehrere Nachteile. Durch Interferenz ist die erwartete monoexponentielle Abklingkurve von einer sogenannten Modenstruktur überlagert, die sich durch periodische Oszillationen bemerkbar macht. Durch Anregung nur einer geringen Anzahl von Resonatormoden werden die Interferenzen zwischen den unterschiedlichen Moden, das sog. „*mode beating*“, reduziert. In der Flammendiagnostik kommt noch hinzu, dass eine möglichst hohe Ortsauflösung erzielt werden soll. Der Laserstrahl soll also ein möglichst kleines Probenvolumen durchlaufen. Dies kann durch alleinige Anregung der TEM₀₀-Mode erreicht werden. Die oben angesprochenen Probleme durch Anregung mehrerer Moden werden somit ebenfalls reduziert.

Der $(1/e)^2$ -Strahlradius w für die TEM₀₀-Mode kann für einen Resonator bei bekanntem Spiegelabstand l und Krümmungsradius der Spiegel r berechnet werden:

$$w = \sqrt{\frac{\lambda l}{\pi} \sqrt{\frac{g_1 g_2 (1 - g_1 g_2)}{(g_1 + g_2 - 2g_1 g_2)^2}}} \quad (2.30)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge des Laserstrahls und $g_{1,2} = 1 - l/r_{1,2}$. Für $l = 70$ cm, $r_{1,2} = 1$ m und $\lambda = 600$ nm ergibt sich demnach ein Radius von $w = 0.6$ mm, der ausreichend für Untersuchungen in laminaren Niederdruckflammen ist. Für den Punkt auf den Resonatorspiegeln gilt:

$$w_{1,2} = \sqrt{\frac{\lambda l}{\pi} \sqrt{\frac{g_{2,1}}{g_{1,2}(1 - g_1 g_2)}}} \quad (2.31)$$

Um eine effiziente Einkopplung in die TEM₀₀-Mode zu erreichen, müssen Fokus und Dimension des eintreffenden Laserstrahls an diese Mode angepasst werden. Dieses sogenannte „*mode matching*“ kann mit einem Kepler-Teleskop erreicht werden. Eine Blende im Fokus der ersten Linse dient als Ortsfrequenzfilter, um ein annähernd gaußförmiges Strahlprofil zu erhalten.

Wird der aus dem Resonator austretende Laserstrahl mit einer CCD-Kamera abgebildet, kann die Anregung höherer Moden sehr einfach visualisiert werden. Dies stellt eine erhebliche Vereinfachung bei der Justage dar. Steht für den Wellenlängenbereich keine Kamera zur Verfügung (z. B. im Infrarotbereich), so kann die Fouriertransformation der Abklingkurve dargestellt werden. In dieser werden höhere Resonatormoden durch zusätzliche Frequenzen sichtbar (siehe hierzu Kapitel 3.2).

2.2.4. Temperaturbestimmung

Die Temperatur ist eine wichtige Messgröße in Flammenumgebungen. Sie ist zum einen wichtig zur Charakterisierung der Flamme als auch notwendig zur Berechnung der Molekülkonzentrationen. Zudem wird das Temperaturprofil zur Berechnung von Modellsimulationen benötigt. Zur Bestimmung der Temperatur existieren eine Vielzahl von Techniken, wovon jede ihre individuellen Vor- und Nachteile hat. Die Verwendung von Thermoelementen erscheint auf den ersten Blick als relativ einfache Methode. Nachteilig sind jedoch die Störung der Flamme durch mögliche heterogene Reaktionen, Beeinflussung der Strömung und Abkühlung der Flamme. Bei den in Flammen vorherrschenden hohen Temperaturen ist eine aufwendige und fehleranfällige Korrektur dieser Einflüsse notwendig.^[68] Insgesamt sind Messungen mit Thermoelementen daher wenig zuverlässig. Deutlich präziser sind laserbasierte Techniken. Eine gute Übersicht über einige Techniken gibt STRICKER^[69]. Es kann unterschieden werden zwischen Techniken, welche

auf Bestimmung der lokalen physikalischen Eigenschaften der Gasmischung oder auf Bestimmung der Zustandsbesetzung eines bestimmten Moleküls beruhen. Experimentell relativ einfach ist die Bestimmung der Gesamteilchendichte durch Rayleigh- oder Raman-Streuung. Unter isobaren Bedingungen hängt diese über das ideale Gasgesetz von der Temperatur ab. Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Temperatur über die physikalischen Eigenschaften des Gases setzt auf die Bestimmung der lokalen Schallgeschwindigkeit mit LITGS¹.^[70, 71] Sowohl Rayleigh- und Raman-Streuung als auch LITGS sind jedoch eher für Flammen bei höheren Druck (> 1 bar) geeignet und benötigen Kenntnisse über die Gaszusammensetzung für die Auswertung.

Weit verbreitet und für die in dieser Arbeit untersuchten laminaren Niederdruckflammen besser geeignet ist die Bestimmung der Temperatur aus der Zustandsbesetzung eines Moleküls. Im thermischen Gleichgewicht ist die Zustandsbesetzung durch die Boltzmann-Verteilung gegeben (siehe Gleichung 2.6). Hierfür können sowohl lineare Techniken (LIF, Raman-Streuung, Absorptionsspektroskopie) als auch nichtlineare Techniken (CARS², DFWM³) verwendet werden.^[69] Häufig eingesetzt ist die Temperaturbestimmung mittels LIF an NO.^[72, 73] Hierfür wird der Flamme eine geringe Menge NO ($< 1\%$) als Temperatursonde zugesetzt, falls diese kein intrinsisches NO enthält. In dieser Arbeit wird auch die Absorptionsspektroskopie im MIR als Technik etabliert. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7 vorgestellt.

2.3. Laserdiagnostik im mittleren Infrarotbereich

2.3.1. Einleitung

Der Infrarotbereich (IR) ist sehr interessant für die Verbrennungsdiagnostik, da praktisch jedes verbrennungsrelevante Molekül Absorptionsbanden in dieser Region besitzt. Er bietet Zugang zu Molekülen, die in anderen Spektralbereichen nicht oder nur schwer detektiert werden können. So lassen sich im UV-Vis-Bereich im Wesentlichen kleine Radikale wie z. B. OH, CN oder C₂ detektieren. Elektronische Übergänge von stabilen Molekülen liegen hingegen oft im tiefen UV. CO ist beispielsweise nur durch 2-Photonen-

¹laser-induced thermal grating spectroscopy

²coherent anti-Stokes Raman scattering

³degenerate four-wave mixing

LIF zugänglich.^[74] Auf der anderen Seite sind die Raten der spontanen Emission für Vibrationsübergänge im Vergleich zu elektronischen Übergängen sehr klein, so dass Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), die am häufigsten angewandte Lasertechnik im UV-Vis-Bereich, im Infrarotbereich nur schwer angewandt werden kann. Hinzu kommt, dass die Quantenausbeute von Detektoren im IR im Vergleich zu Detektoren im UV-Vis deutlich geringer ist. Einen Versuch in Richtung IR-LIF unternahmen LI *et al.*^[75] zur Detektion von Methan um $3.4\ \mu\text{m}$ in einem Kaltgasstrom. In einer realen Verbrennungsumgebung sinkt durch die breite Zustandsverteilung polyatomarer Moleküle bei den vorherrschenden hohen Temperaturen die Sensitivität jedoch dramatisch. Zusätzlich kommt erschwerend hinzu, dass die thermische Hintergrundstrahlung von dem schwachen Fluoreszenzsignal unterschieden werden muss.

Bei Laserabsorptionsspektroskopie kann hingegen die thermische Hintergrundstrahlung einfach abgetrennt werden, da es sich bei dem Messsignal um die Laserstrahlung handelt. Diese kann auch noch nach einer längeren Distanz ohne Intensitätsverlust detektiert werden. Lochblenden können zusätzlich helfen, die Detektion von thermischer Strahlung zu reduzieren. Darüber hinaus liegen die Absorptionskoeffizienten von Schwingungsübergängen etwa in der gleichen Größenordnung wie die von elektronischen Übergängen im UV-Vis-Bereich, während die Emissionskoeffizienten um einige Größenordnungen kleiner sind.⁴ Somit erweisen sich auf Absorption basierende Techniken im MIR der Fluoreszenzspektroskopie als deutlich überlegen.

Etabliert ist bisher die Absorptionsspektroskopie im nahen Infrarotbereich (NIR), da für diesen Spektralbereich schon seit längerer Zeit durchstimmbare Laserdioden (TDL)⁵ mit guten Strahleigenschaften verfügbar sind. Die Verwendung dieser Laser in der Telekommunikationstechnik führte zudem dazu, dass diese Laser relativ preisgünstig sind. Eine Vielzahl von Anwendungen für die Verbrennungsdiagnostik zur Bestimmung von Temperatur und Molekülkonzentration wurden bereits demonstriert.^[19, 76–79] Um eine monomodige, schmalbandige Emission der Laserdiode zu erzielen, wird üblicherweise ein sogenanntes *distributed feedback* (DFB) Gitter auf den Laserchip aufgebracht. Der zugängliche Wellenlängenbereich beschränkt sich deswegen mit einem einzelnen Laserchip typischerweise auf wenige Wellenzahlen.

⁴Der Zusammenhang zwischen den Einstein-Koeffizienten lautet $A_{21}/B_{12} = 8\pi h\nu^3/c^3$, so dass sich eine kubische Abhängigkeit von der Übergangsfrequenz ergibt.

⁵engl.: *tunable diode laser*

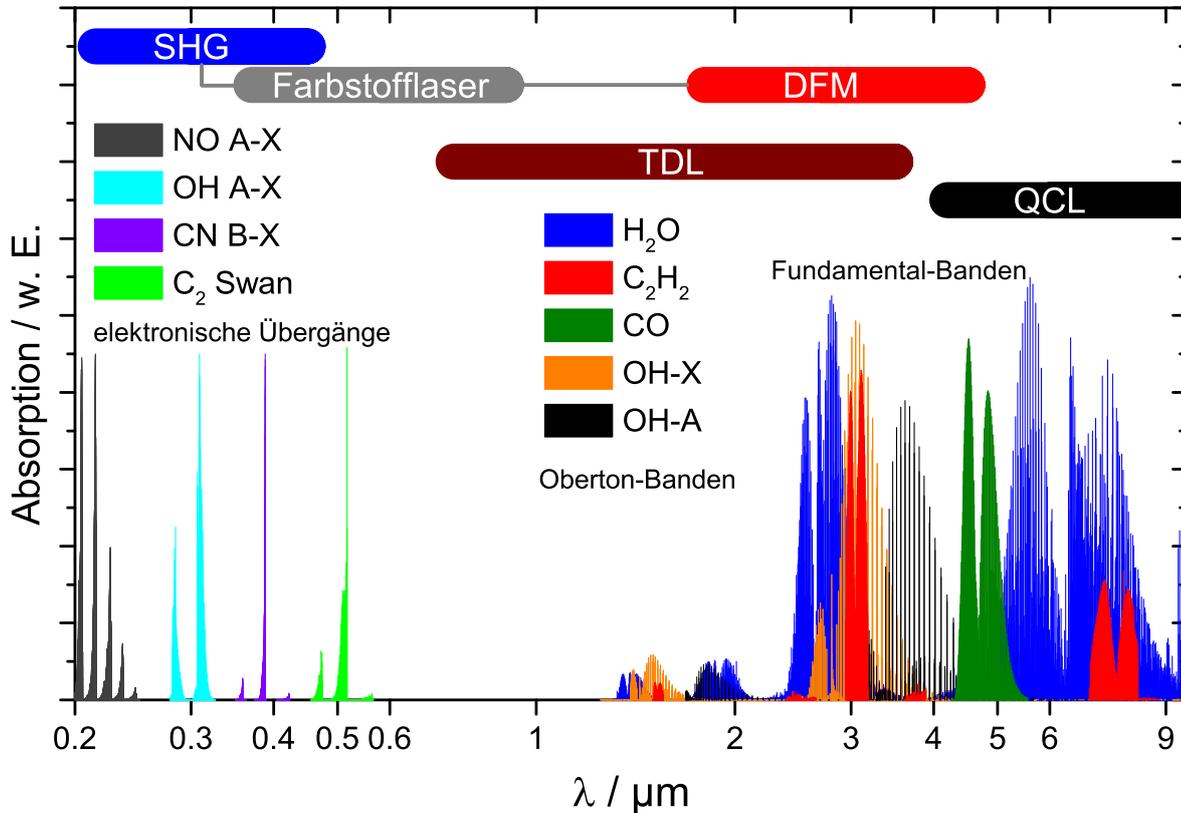


Abbildung 2.6.: Übersichtsspektren ausgewählter Moleküle vom UV- bis in den MIR-Spektralbereich und die von verschiedenen Lasersystemen abgedeckten Wellenlängenbereiche. Dargestellt ist zum einen der zugängliche Wellenlängenbereich des in dieser Arbeit verwendeten Farbstofflasersystems und von kommerziell verfügbaren Quantenkaskaden- und Diodenlasern. Die Intensitäten der Spektren wurde relativ zueinander skaliert. Die Berechnung der Vibrationsbanden erfolgte auf Basis der HITRAN/HITEMP-Datenbank^[80], mit Ausnahme von OH-A, welches mit LASKINv2^[81] berechnet wurde. Die elektronischen Übergänge von NO, OH und CN wurden mit Libbase 2.0^[82] berechnet, während für C₂ PGOPHER^[83] verwendet wurde.

Allerdings lassen sich im NIR nur Oberton-Banden detektieren, die deutlich schwächer als die entsprechenden Fundamental-Banden im mittleren Infrarotbereich (MIR) sind (siehe Abbildung 2.6). Trotz des großen Potentials der MIR-Laserspektroskopie in der Verbrennungsdiagnostik findet diese Technik bislang kaum Anwendung. Dies liegt vor al-

lem daran, dass lange Zeit keine Laser mit geeigneter Strahlqualität verfügbar waren. Der mittlere Infrarotbereich wurde nur von sogenannten Blei-Salz-Lasern abgedeckt. Hierbei handelt es sich um Diodenlaser, die jedoch mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen, nur niedrige Ausgangsleistungen liefern und relativ schlechte Frequenzmodulationseigenschaften aufweisen. Erst in den letzten Jahren wurde der kommerziell zugängliche Wellenlängenbereich mit DFB-Diodenlasern auch bis in das MIR ausgeweitet (Wellenlängen bis $3.5\ \mu\text{m}$ ^[84]). Für Wellenlängen jenseits von $3.5\ \mu\text{m}$ bieten Quantenkaskadenlaser (QCL) eine hervorragende Alternative zu Diodenlasern. Dieser neuartige Lasertyp wurde erst in den letzten Jahren entwickelt. Die ausgezeichneten Frequenzmodulationseigenschaften und guten Ausgangsleistungen machen sie zur idealen Lichtquelle für die Laserspektroskopie im MIR. Wie bei Laserdioden ist auch bei DFB-QC-Lasern der Durchstimmbereich eines einzelnen Laserchips auf wenige Wellenzahlen beschränkt. Im Gegensatz zu Blei-Salz-Lasern können diese Laser jedoch bereits bei Raumtemperatur betrieben werden. Laser für den kontinuierlichen oder Puls-Betrieb sind kommerziell von $4.2 - 16\ \mu\text{m}$ verfügbar.^[85] Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise und Eigenschaften erfolgt in Abschnitt 2.3.2. Die Ergebnisse der absorptionsspektroskopischen Messungen im MIR mit Quantenkaskadenlasern werden in Kapitel 7 vorgestellt.

Eine alternative Möglichkeit zur Erzeugung von MIR-Laserstrahlung ist die Differenzfrequenzmischung (DFM). Für diesen nichtlinearen Prozess ist ein Laser mit hoher Leistungsdichte notwendig. In Kombination mit einem Farbstofflasersystem ergibt sich ein breiter Durchstimmbereich. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten LiNbO_3 -Kristall lässt sich der Bereich von $1.8 - 4.5\ \mu\text{m}$ abdecken. Bei Verwendung eines AgGaSe_2 -Kristalls ließen sich sogar Wellenlängen bis $11\ \mu\text{m}$ erzeugen.^[86] Durch die kurzen Pulslängen, hohen Pulsenergien und den großen Durchstimmbereich eignet sich dieses Lasersystem vor allem für gepulste CRDS oder auch nichtlineare Techniken wie die Polarisationspektroskopie (PS)^[75, 87, 88]. Die Anwendung des DFM-Lasersystems für CRDS im mittleren Infrarotbereich wird in Kapitel 6 diskutiert.

2.3.2. Funktionsweise von Quantenkaskadenlasern

In klassischen bipolaren Diodenlasern wird die Laserstrahlung durch einen p-n-Übergang zwischen zwei Halbleiter-Materialien hervorgerufen. Die erste Realisierung eines solchen Lasers im NIR erfolgte bereits in den frühen 1960er Jahren.^[89] Die Wellenlänge des Lasers

wird hierbei direkt von den Eigenschaften des Halbleitermaterials bestimmt. In DFB-Lasern wird ein Gitter direkt auf das aktive Medium aufgebracht, um die Anregung einer einzigen Mode zu erzielen. Hierdurch wird eine sehr schmalbandige Emission (wenige MHz) erreicht. Durch Variation der Temperatur ändert sich der Brechungsindex des Materials und somit auch die Wellenlänge, die durch das DFB-Gitter ausgewählt wird. Hierdurch ist ein Durchstimmen der Laserwellenlänge möglich. Darüber hinaus kann auch durch die angelegte Stromstärke die Bandlücke beeinflusst werden und so ebenfalls die Wellenlänge durchgestimmt werden. Kontinuierliche Laserdioden eignen sich daher hervorragend für hochauflösende Molekülspektroskopie.

Quantenkaskadenlaser bestehen wie bipolare Diodenlaser ebenfalls aus Halbleitermaterialien (beispielsweise AlInAs und GaInAs). Die Emission erfolgt allerdings nicht durch einen p-n-Übergang. Durch abwechselnde, dünne Schichten unterschiedlicher Halbleitermaterialien wird das Energieband vielmehr in mehrere Unterbänder aufgespalten. Das Elektron verhält sich in diesen wie in einem quantenmechanischen Potentialtopf. Wird eine elektrische Spannung angelegt, so kann das Elektron von einem zum nächsten Topf wandern und so die Potentialtreppe hinab steigen. Hierbei kann es zur Emission eines Photons kommen, dessen Wellenlänge nicht mehr von dem Halbleitermaterial, sondern von der energetischen Struktur der Energiebänder bestimmt ist. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.7 wiedergegeben.

Dieses Konzept wurde bereits 1971 von KAZARINOV und SURIS^[91] vorgeschlagen. Erst durch Fortschritte in der Halbleitertechnologie zur Erzeugung dünner Schichten gelang es 1994 FAIST *et al.*, einen Quantenkaskadenlaser zu realisieren.^[38] Die Schichtdicken betragen nur wenige Nanometer und werden durch Molekularstrahlepitaxie oder *metal organic vapor-phase epitaxy* erzeugt.^[38,92,93] Durch die Kaskadierung mehrerer dieser Potentialtreppeinstufen ist die erzeugte Laserleistung deutlich höher als bei Blei-Salz-Lasern. Die einzelnen aktiven Regionen des Lasers sind durch sogenannte Injektionsminibänder verbunden. Hierbei ist das niedrigste Niveau des ersten Laserübergangs jeweils das höchste Niveau des folgenden Laserübergangs. In den folgenden Jahren wurden die Eigenschaften von QC-Lasern stetig verbessert. Mittlererweile wird ein breites Frequenzspektrum von 3.5 bis 20 μm abgedeckt, mit Lasern, die bei Raumtemperatur betrieben werden können und sowohl als gepulste oder kontinuierliche Variante verfügbar sind.^[94-99]

Durch geeignete Wahl der Schichtdicken kann die Emissionswellenlänge des Lasers eingestellt werden. Eine Abhängigkeit von der Bandlücke des Halbleitermaterials, wie bei

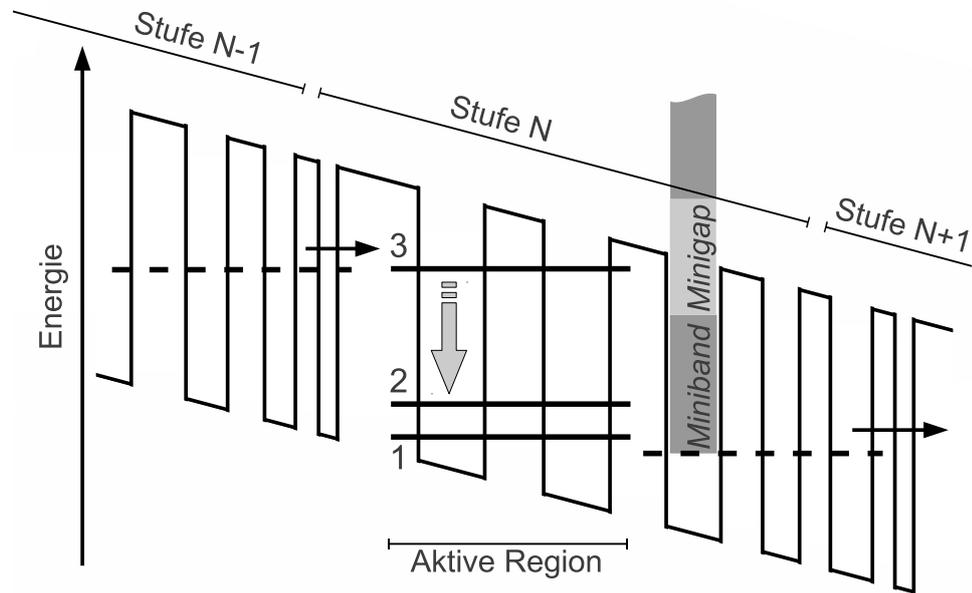


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der energetischen Struktur in einem Quantenkaskadenlaser nach FAIST *et al.*^[90]. Die einzelnen Kaskaden sind durch sogenannte Injektionsminibänder verbunden. Es handelt sich hierbei im Prinzip um einen Drei-Niveau-Laser. Die Emission erfolgt bei Übergang von Niveau 3 nach 2. Das untere Niveau (1) ist durch ein Miniband direkt mit dem oberen Niveau der nächsten Kaskade verbunden.

bipolaren Diodenlasern, besteht nicht. Dadurch ist es auch nicht mehr möglich, die Wellenlänge des Lasers durch Variation der Stromstärke zu modulieren. Die Wellenlängenvariation erfolgt daher mit zwei unterschiedlichen Methoden. In der inter-gepulsten Spektroskopie wird mit sehr kurzen Laserpulsen (<10 ns) gearbeitet und die Wellenlänge durch Spannungs- und Temperaturvariation eingestellt.^[100] Im Gegensatz hierzu werden bei der intra-gepulsten Spektroskopie lange Laserpulse erzeugt (bis zu einige μ s).^[101] Während des Laserpulses heizt sich das Halbleitermaterial auf und die Wellenlänge wird durch die Brechungsindexvariation des DFB-Gitters durchgestimmt. Es kommt zu einem sogenannten *frequency downchirp*, da sich die Frequenz der emittierten Strahlung vom Anfang zum Ende des Pulses zu kleineren Frequenzen verschiebt (siehe Abbildung 2.8). Dies hat den großen Vorteil, dass ein Absorptionsspektrum von bis zu 8 cm^{-1} in einem einzigen Laserpuls aufgenommen werden kann. Die spektrale Auflösung hierbei ist

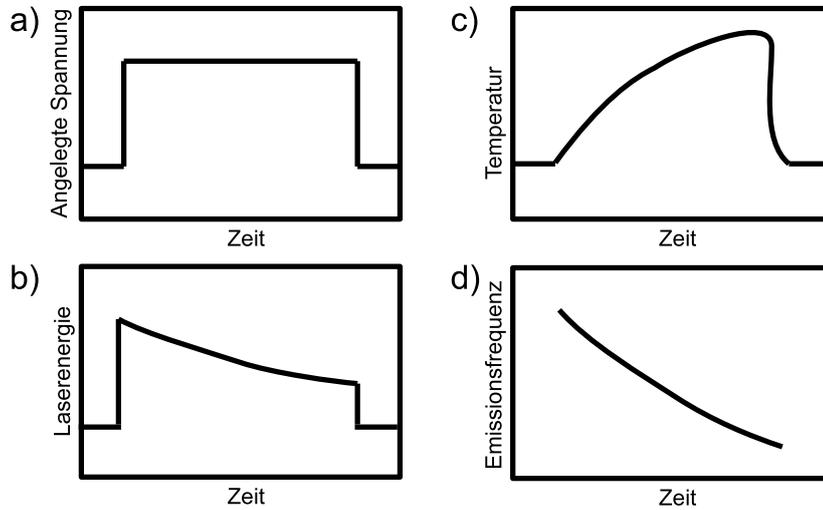


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Prozesse bei einem *frequency downchirp* in der intra-gepulsten Spektroskopie mit einem QCL. Durch Anlegen eines Spannungspulses a) wird ein Laserpuls b) erzeugt. Die Temperatur der aktiven Region des Lasers heizt sich während des Pulses auf c). Die resultierende Brechungsindexvariation führt zu einer Verschiebung der Emissionswellenlänge zu kleineren Frequenzen d).

$< 0.01 \text{ cm}^{-1}$. Wiederholraten von 100 kHz sind problemlos möglich. Der in dieser Arbeit eingesetzte QCL wird intra-gepulst betrieben.

Da Quantenkaskadenlaser bereits bei Raumtemperatur betrieben werden können, reicht eine Peltier-Kühlung aus, um den Laser auf eine bestimmte Temperatur zu stabilisieren. Die praktische Anwendung wird hierdurch im Vergleich zu Lasern mit kryogener Kühlung deutlich erleichtert. So wurden beispielsweise Absorptionsmessungen zur Atmosphärenuntersuchung^[102-104] teilweise sogar in einem Flugzeug^[105] durchgeführt. In der Hochtemperatur-Gasphase wurden Untersuchungen während der Abscheidung dünner Diamantschichten durch chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition*, CVD)^[106] und in einer Atmosphärendruck-Gegenstromflamme^[107] zur Identifikation von Methan und Acetylen im Bereich von $7.8 \mu\text{m}$ demonstriert. Die Quantifizierung in diesen Arbeiten ist allerdings wenig vertrauenswürdig, da keine Berücksichtigung von Inhomogenitäten von Temperatur und Konzentration entlang des Absorptionsweges erfolgt ist. Wie jedoch in Kapitel 7 gezeigt wird, kann dies einen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben, so dass eine tomographische Untersuchung der Flamme er-

2. Grundlagen

folgen muss. Kürzlich wurden mit einem QCL auch Messungen in einem Stoßrohr zur Bestimmung von Temperatur und CO Konzentration durchgeführt.^[108]

3. Experimentelle Weiterentwicklungen und Datenanalyse

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit stellt die Weiterentwicklung des experimentellen Aufbaus und die Verbesserung der Datenanalyse dar. In diesem Kapitel werden daher zunächst die experimentellen Komponenten vorgestellt und die vorgenommenen Verbesserungen aufgezeigt. Zusätzlich wird auf die Datenanalyse eingegangen, welche durch die eigens hierfür entwickelte Software signifikant beschleunigt und verbessert werden konnte.

3.1. Brennerkammer

Die untersuchten Flammen werden in einer Niederdruckkammer mit einem Brenner vom Typ McKenna erzeugt. Hiermit lassen sich laminare, flache Flammen erzeugen. Bei dem verwendeten Brenner handelt es sich um einen Matrixbrenner aus gesinterter Bronze (Durchmesser 65 mm, GKN SIKA-B 20: strömungswirksamer Porendurchmesser = 26 μm , Porosität = 38 %^[109]). Die Matrix wird mit einem Wasserbad (Haake N3) gekühlt. Bisher wurden in der Arbeitsgruppe Brenner mit lediglich einer Matrix eingesetzt. Zusätzlich hierzu wurde ein Brenner konstruiert, welcher neben einer zentralen Matrix (Durchmesser 66 mm) einen umgebenden Matrixring aufweist (Breite 20 mm). Hierdurch ist es möglich, den die Flamme umgebenden Fluss (*coflow*) eindeutig zu definieren und so den Einfluss der umgebenden Atmosphäre zu reduzieren. In Abbildung 3.1 ist ein Foto des Brenners und einer brennstoffreichen Methan-Sauerstofflamme ($\phi = 1.6$, Druck = 50 mbar) mit einem Luft- und Stickstoff-*coflow* gezeigt. Während bei Wahl von

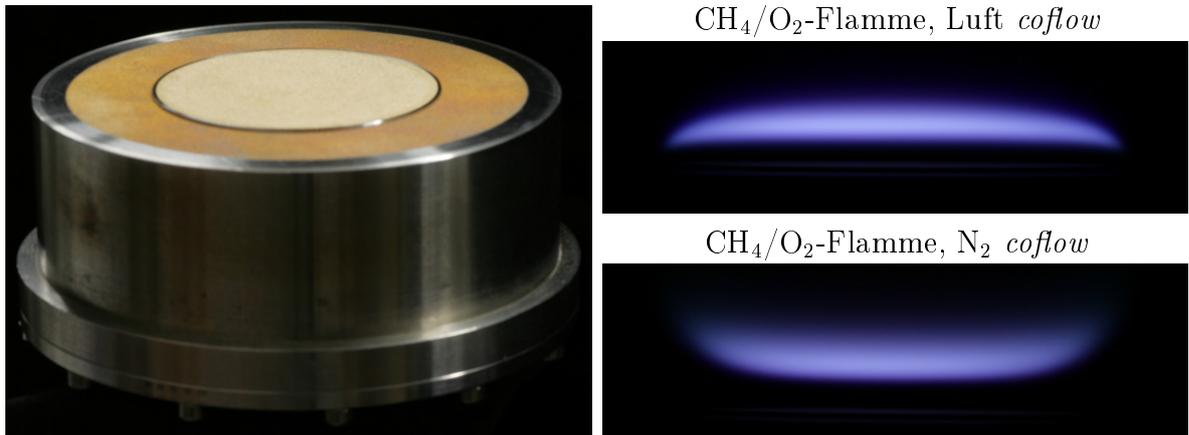


Abbildung 3.1.: Links: Der verwendete Matrixbrenner mit zentraler Matrix und umgebenden Ring. Rechts: Fotos einer Methan-Sauerstoffflamme ($\phi = 1.6$, Druck = 50 mbar) mit Luft und Stickstoff als *coflow*-Gas.

Stickstoff als Gas für den *coflow* die Flammenfront am Rand leicht nach oben gebogen ist, biegt diese sich mit Luft nach unten. Ursache hierfür ist, dass in der brennstoffreichen Flamme im Randbereich verbliebener Brennstoff durch die Luft verbrannt wird. Da der Matrixring des *coflows* ebenfalls gekühlt wird, wäre es auch denkbar, dort beispielsweise eine definierte Wasserstoffflamme zu entzünden.

Der Brenner lässt sich mit Hilfe von Schrittmotoren innerhalb der Brennerkammer sowohl in horizontaler als auch vertikaler Richtung positionieren. Hierfür wurde die notwendige Mechanik neu konstruiert. Die Ansteuerung der beiden Achsen mit dem PC erfolgt über ein hierfür geschriebenes LabVIEW-Programm (National Instruments, LabVIEW 8.5)^[111]. Hierdurch sind sowohl die Aufnahme von Höhenprofilen als auch tomographische Messungen möglich. Die mathematischen Grundlagen zur Datenanalyse der tomographischen Messungen wurde in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt. Auch hierfür wurde zur Auswertung ein Programm geschrieben.

Brennstoff und Oxidator werden in einem 10 m langen Kunststoffschlauch vorgemischt. Die Dosierung der Gase geschieht mittels kalibrierten Massendurchflussreglern (Tylan 2900, Aera FC7700C, MKS 1479A). Als Kalibrationsgas wird Stickstoff verwendet und der Gasfluss für andere Gase über Konversionsfaktoren umgerechnet, um die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der Gase zu berücksichtigen. Der Massenfluss ist mit einem Fehler von bis zu 5 % der Reglerkapazität behaftet. Zur Kalibration wird der Volumenfluss

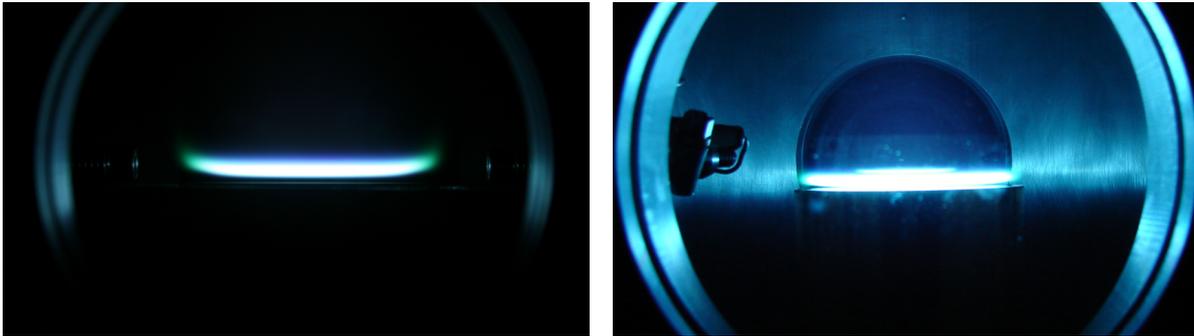


Abbildung 3.2.: Fotografien einer Methan-Sauerstoff-Flamme ($\Phi = 1.2$, 50 mbar) in der eloxierten Brennerkammer (links) und ohne Eloxierung (rechts). In der nicht-eloxierten Brennerkammer sind deutlich die Reflektionen von den Brennerkammerwänden und dem rückseitigen Fenster erkennbar.

mit einem externen Volumenmessgerät (Bios, Defender 520) bestimmt und anschließend in Standardliter pro Minute (slm)¹ umgerechnet. Der Fehler des Volumenmessgeräts beträgt 1 % vom Messwert. Zur Untersuchung flüssiger Brennstoffe werden diese mit einer Spritzenpumpe (Isco D1000C) einem Verdampfer zugeführt und der verdampfte Brennstoff über eine beheizbare Leitung zum Brenner geleitet. Bei dem Verdampfer handelt es sich um ein mit Metallstiften gefülltes, beheizbares Metallgefäß, welches mit Glaswolle und Aluminiumfolie isoliert ist. Eine genaue Beschreibung des Verdampfers findet sich in der Dissertation von KASPER.^[110]

Durch die Untersuchung der Flammen im Niederdruck wird die Flammenfront auseinandergezogen, so dass einzelne Flammenzonen besser aufgelöst werden. Die Evakuierung der Brennerkammer und Abführung des Abgases erfolgen mit einer Drehschieberölpumpe (Alcatel 1200 A). Die Regulation des Drucks erfolgt über eine elektronische Steuereinheit (MKS 651C) mit geregelter Schmetterlingsventil (MKS 253B) und Druckmesskopf (MKS, Baratron 626A).

Die verwendete Niederdruckkammer besteht aus Aluminium. Sie wurde in der hauseigenen mechanischen Werkstatt gefertigt. Aluminium weist jedoch über einen sehr breiten Wellenlängenbereich eine gute Reflektivität auf, wodurch es auch als Material für Spiegel Verwendung findet. Für optische Messungen der Flammenemissionen (siehe Kapitel 6.2) und Fluoreszenzmessungen sind solche Reflexionen jedoch hinderlich. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Niederdruckkammer schwarz eloxiert. Fotografien

¹Standardbedingungen: 1023.25 mbar und 273.15 K

einer Methan-Sauerstoff-Flamme unter identischen Bedingungen zeigen eindrucksvoll, dass hierdurch störende Reflexionen erfolgreich eliminiert werden können (siehe Abbildung 3.2). Zusätzlich wurde das gegenüberliegende Fenster durch eine schwarz eloxierte Aluminiumplatte ersetzt, da jede Glasoberfläche etwa 5 % des einfallenden Lichts reflektiert. Die Spiegelung der Flamme an dem rückseitigen Fenster ist in dem Foto vor der Eloxierung der Brennerkammer deutlich zu erkennen.

3.2. CRDS-Experiment

Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Für die CRDS Messungen wird durchstimmbare Laserstrahlung mit einem Farbstofflaser system (Coherent, ScanMate Pro) gepumpt durch einen Nd:YAG-Laser (Spectra Physics, Quanta Ray Lab 150-10) erzeugt. Ein Teleskop (+200 mm und +100 mm) mit einer Lochblende als Ortsfrequenzfilter im Fokus der ersten Linse wird zur Verbesserung des Strahlprofils und zur Optimierung der Modenanpassung verwendet. Der CRD-Resonator besteht jeweils aus zwei dielektrischen Spiegeln mit einer Reflektivität von $> 99.98\%$. Die Feinjustage der Spiegelpositionen erfolgt über Pikomotoren (New Focus, Modell 8807). Im sichtbaren Spektralbereich wird die Justage durch eine einfache

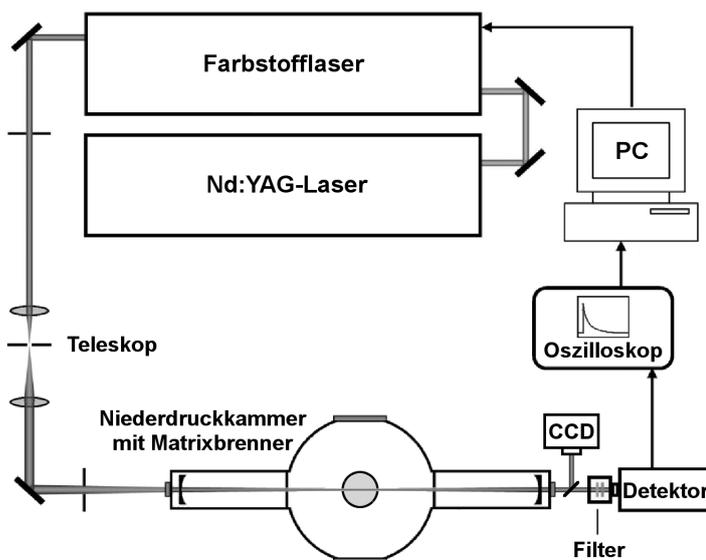


Abbildung 3.3.: Experimenteller Aufbau für die CRD-Messungen. Der Laserstrahl passiert zunächst ein Teleskop (2:1) und wird dann in den CRD-Resonator, bestehend aus zwei hochreflektierenden, dielektrischen Spiegeln, eingekoppelt. Das aus dem Resonator austretende Licht wird zeitaufgelöst detektiert und mit einem Oszilloskop aufgezeichnet.

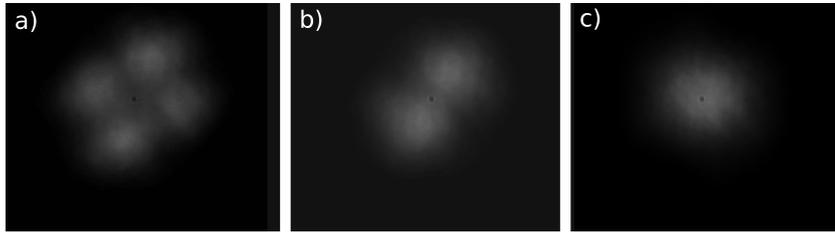


Abbildung 3.4.: Abbildungen der Laserintensitätsverteilung hinter dem CRD-Resonator. **a)** und **b)** Aufnahmen während der Justage bei Anregung mehrerer Resonatormoden. **c)** Anregung der TEM_{00} -Mode nach Abschluss der Justage.

CCD-Kamera (Philips SPC900NC) zur Visualisierung der Modenstruktur hinter dem CRD-Resonator erheblich vereinfacht (siehe Abbildung 3.4). Hierdurch wird sichergestellt, dass nur die TEM_{00} -Mode angeregt wird, welche die höchste Ortsauflösung bietet (siehe Kapitel 2.2.3). Im sichtbaren Spektralbereich erfolgt die zeitaufgelöste Detektion der Laserstrahlung hinter dem Resonator mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Philips, XP2020-Q).

Im mittleren Infrarotbereich wird die aus dem Resonator austretende Strahlung mit einem Parabolspiegel auf einen schnellen photovoltaischen Halbleiterdetektor (Vigo, PVI-2TE-8) fokussiert. Um mit diesem Detektor eine hohe zeitliche Auflösung zu erzielen, weist dieser nur eine sehr kleine aktive Fläche auf (0.2×0.2 mm). Daher ist eine Fokussierung auf den Detektor notwendig, um den Strahl vollständig zu erfassen. Wird nur ein kleiner Ausschnitt des den Resonator verlassenden Laserstrahls erfasst, so ist die Abklingkurve von einer starken Modenstruktur überlagert. Diese äußert sich in einer periodischen Amplitudenmodulation. Wird hingegen der gesamte Strahl erfasst, mitteln sich diese Effekte größtenteils heraus.

In diesem Spektralbereich kann die Visualisierung der angeregten Moden im Resonator nicht mehr mit einer CCD-Kamera erfolgen. Stattdessen erweist sich die FFT^2 der aktuellen Abklingkurve als hilfreich (siehe Abbildung 3.5). Die Anregung höherer Resonatormoden äußert sich in diesem Fall durch zusätzliche Frequenzen. Mit dem entwickelten CRD-Messprogramm ist es möglich, sich die FFT der Abklingkurve direkt in Echtzeit anzeigen zu lassen, so dass die Justage erleichtert wird.

²engl.: *Fast Fourier Transformation*

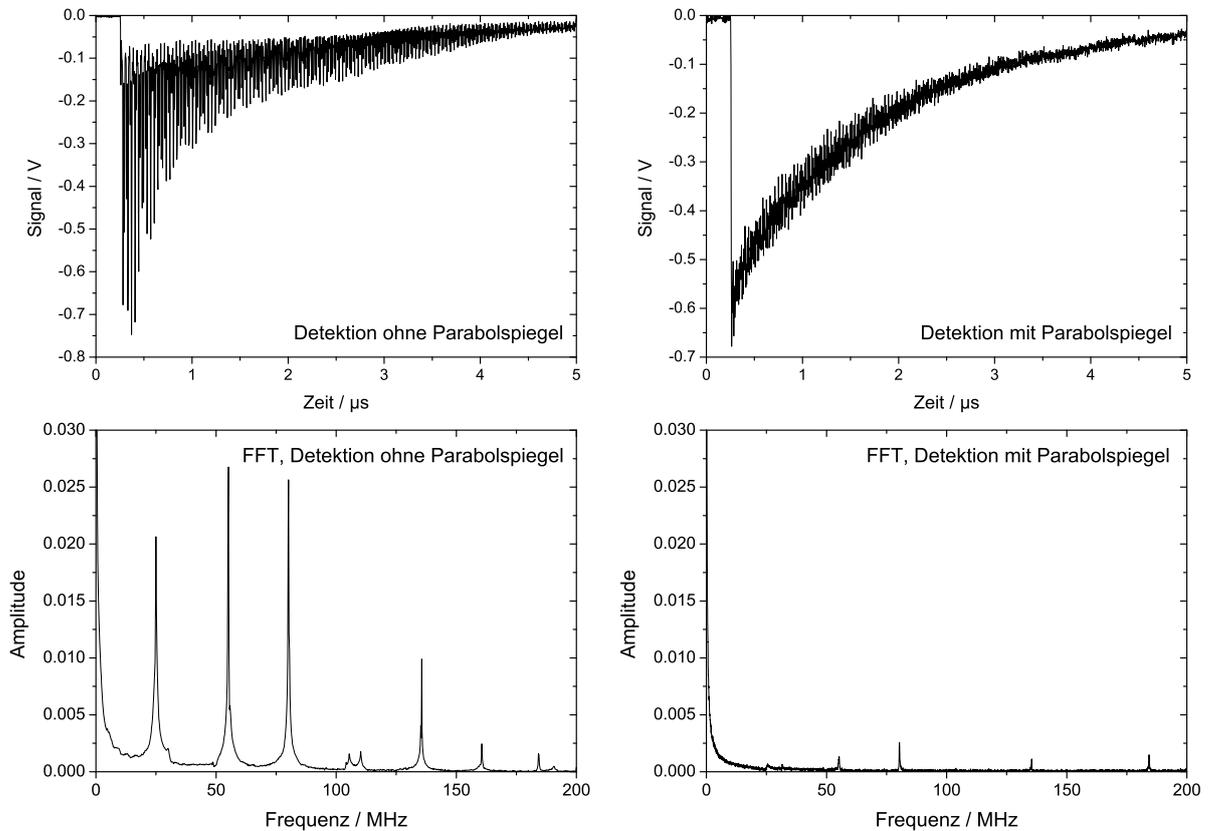


Abbildung 3.5.: Einfluss der Detektion auf die gemessene Abklingkurve. **Links:** Nur ein Teil des Strahls wird detektiert; **Rechts:** Mit einem Parabolspiegel wird der Strahl vollständig auf den Detektor fokussiert. **Oben:** Gemessenes Signal; **Unten:** FFT des Signals.

Farbstofflasersystem

Das Farbstofflasersystem besteht aus einem Farbstofflaser (Lambda Physik, Scan-MatePro) und einem Nd:YAG-Pumplaser (Spectra Physics, QuantaRay Lab-150). Der Nd:YAG-Laser wird mit einer konstanten Repetitionsrate von 10 Hz betrieben. Durch Frequenzverdopplung bzw. -verdreifung der Fundamentalwellenlänge (1064 nm) können die Wellenlängen 532 nm bzw. 355 nm erzeugt werden, welche sich zum Pumpen von Laserfarbstoffen eignen. Das Modell Lab-150 erzeugt hierbei bei 532 nm eine Leistung von 2.5 W, bei 355 nm werden 2.1 W erreicht.

Der Farbstofflaser deckt den Wellenlängenbereich von 370 bis 900 nm ab. Die Bandbreite des Farbstofflasers kann durch eine sogenannte IB-Option (IB=*Improved Bandwidth*) halbiert werden. Hierdurch wird durch einen Spiegel die Laserstrahlung des Farbstoff-

lasers zweimal über das Gitter des Resonators gelenkt. Mit einem Etalon wurde bei 700 nm eine Bandbreite von 0.05 cm^{-1} gemessen (siehe Kapitel 4.4). Durch Frequenzverdopplung (SHG) in einem BBO-Kristall (β -Bariumborat) lässt sich der zugängliche Wellenlängenbereich in das UV von 215 bis 450 nm ausdehnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Farbstofflasersystem um eine Einheit zur Differenzfrequenzmischung (Sira, DFM-NIR) erweitert. In dieser kann aus der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) und der durchstimmbaren Strahlung des Farbstofflasers in einem LiNbO₃-Kristall Infrarotstrahlung erzeugt werden. Hierfür ist es notwendig, den Nd:YAG-Laser mit *Seeder* zu betreiben, um die Linienbreite des Lasers auf $< 0.003 \text{ cm}^{-1}$ zu reduzieren. Die Breite der erzeugten MIR-Laserstrahlung wird dann von der Linienbreite des Farbstofflasers bestimmt. Der hiermit zugängliche Spektralbereich reicht von 1.8 bis 4.5 μm . Die Konversionseffizienz mit diesem Kristall beträgt bis zu 10 %. Zur Separation der Wellenlängen nach der Frequenzmischung (Fundamentale des Farbstofflasers, 1064 nm des Nd:YAG-Lasers, MIR-Strahlung) wurde eine Wellenlängenseparationseinheit bestehend aus vier 69.9° -CaF₂-Prismen konstruiert. Die Laserstrahlung trifft hierbei annähernd im Brewster-Winkel auf die Prismen, so dass die Reflektionsverluste weniger als 10 % betragen. Mit dem neuen Lasersystem lässt sich somit ein sehr breites Spektrum vom UV bis in das mittlere Infrarot abdecken. Die Ansteuerung des Farbstofflasers wurde in LabVIEW realisiert und kann so einfach in das Datenaufnahmeprogramm integriert werden.

Datenaufnahme und -analyse

Für die Datenaufnahme und Steuerung des Experiments wurde ein LabVIEW-Programm^[111] entwickelt (siehe Anhang A.1). Dieses steuert den Farbstofflaser, spricht die Schrittmotoren zum Verfahren des Brenners an und liest den Druckmesskopf der Niederdruckkammer aus. Für die Aufnahme der Abklingkurven wird ein in den PC integriertes Oszilloskop (Gage, CompuScope 12400) eingesetzt, welches ebenfalls über LabVIEW angesteuert wird. Durch die automatisierte Ansteuerung der einzelnen Komponenten des Experiments mit einem einzigen Programm ist eine sehr komfortable und zeitsparende Datenaufnahme möglich.

Zusätzlich ist mit dem Programm eine Auswertung der Abklingkurven parallel zur Datenaufnahme möglich, so dass direkt das gemessene Absorptionsspektrum angezeigt wer-

den kann. Um die Präzision der CRD-Messungen zu erhöhen, wurden verschiedene Auswertungsroutinen anhand von simulierten Abklingkurven getestet. Die Diskussion der Auswertungsroutinen erfolgt in Kapitel 4.

3.3. Quantenkaskadenlaser-Experiment

Zur Diagnostik im MIR wurde in dieser Arbeit ein Quantenkaskadenlasersystem neu aufgebaut. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die QCL-Absorptionsmessungen in Niederdruckflammen ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Das verwendete Quantenkaskaden-Lasersystem (Cascade Technologies, LS-03-D) wird intragepulst betrieben. Typischerweise werden Pulslängen von 500 ns verwendet und hiermit $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ in einem Laserpuls abgedeckt. Es werden drei Laserchips mit Wellenlängen von 4.48, 5.90 und 7.84 μm verwendet, die jeweils mit bis zu 100 kHz betrieben werden können. Um die Last für den Laserchip zu reduzieren, wird dieser in dieser Arbeit jedoch nur bei 20 kHz betrieben. Die Leistung der Laser beträgt bis zu 10 mW. Der Laserchip kann mit einem Peltier-Element auf eine Basistemperatur zwischen 10 °C und 30 °C eingestellt werden. Durch die Wahl der Basistemperatur des Lasers kann das spektrale Fenster, welches in einem Laserpuls abgedeckt wird, verschoben werden.

Zur Vereinfachung der Justage des für das menschliche Auge unsichtbaren Laserstrahls wird dieser mit einem HeNe-Laserstrahl überlagert. Zur Visualisierung des MIR-Laserstrahls erweist sich ein 2D-Thermosäulen-Array (Heimann Sensor, HTPA, 32x31 Bildpunkte) als sehr hilfreich. Zur einfacheren Umschaltung zwischen den Laserköpfen kann der jeweils gewünschte Laserstrahl über Klappspiegel eingekoppelt werden.

Der Laserstrahl hat im Nahfeld einen Durchmesser von etwa 4 mm. Mit einer CaF_2 -Linse ($f = +500 \text{ mm}$) wird dieser in die Flamme fokussiert, um die Ortsauflösung zu erhöhen. Um die Ortsauflösung zu bestimmen, wird eine Rasierklinge auf dem Brenner platziert und mit dem Schrittmotor durch den Laserstrahl gefahren. Aus dem so gewonnenen Intensitätsprofil konnte eine Breite des Strahles von 0.4 mm bestimmt werden. Dies ist für Absorptionsmessungen in Niederdruckflammen ein ausreichender Wert. Zusätzlich kann mit der Rasierklinge die Position des Laserstrahls relativ zur Brenneroberfläche sehr reproduzierbar und genau bestimmt werden.

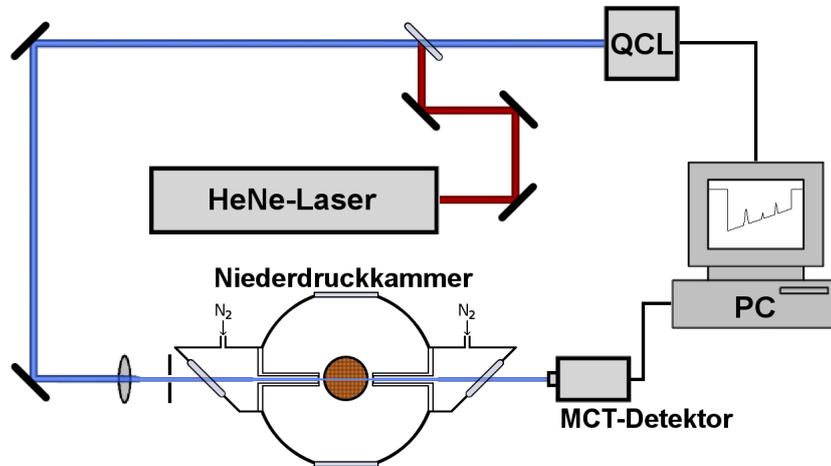


Abbildung 3.6.: Experimenteller Aufbau für die Messungen mit einem QCL an laminaren Niederdruckflammen. Zur Vereinfachung der Justage wird der MIR-Strahl des QCL über ein CaF₂-Fenster mit einem HeNe-Laserstrahl überlagert. Der Laserstrahl wird mit einer CaF₂-Linse ($f = +500$ mm) in die Niederdruckkammer fokussiert. Der Strahl wird durch zwei mit Stickstoff gespülte Röhren an die Flamme herangeführt, um Kaltgasabsorptionen zu reduzieren. Die Detektion des Laserpulses erfolgt mit einem schnellen MCT-Detektor, dessen Signal digitalisiert und gespeichert wird.

Die Eintrittsfenster für den MIR-Laserstrahl sind im Brewster-Winkel angeordnet. Hierdurch werden nicht nur Reflexionsverluste minimiert, sondern auch die Entstehung einer Etalon-Struktur im Spektrum verhindert. Die CaF₂-Fenster haben zusätzlich einen Keilwinkel (6 mrad), damit diese nicht als Etalon agieren können. Der Laserstrahl wird dann durch ein mit Stickstoff gespültes Rohr an den Brenner herangeführt. Am Ende des Rohres befindet sich ein kleines Loch ($\varnothing = 1$ mm), welches als Lochblende für den Strahl fungiert und zusätzlich einer Anreicherung von Kaltgas in dem Rohr entgegenwirkt. Hierdurch kann ein Großteil der Kaltgasabsorption vermieden werden.

Hinter der Flamme wird der Laserstrahl von einem schnellen MCT-Detektor³ (Vigo Systems, PVI-2TE-8) zeitaufgelöst detektiert und das Signal digitalisiert (Agilent-Acqiris, U1071A-002, 8 bit, 500 MHz, 2GS/s). Die Zeitauflösung des Detektionssystems beträgt etwa 0.5 ns. Zur Abschwächung des Laserstrahls kann ein Gitterpolarisator vor dem Detektor positioniert werden, um Sättigungseffekte zu verhindern. Die Datenaufnahme

³engl.: *mercury cadmium telluride*

und Ansteuerung der einzelnen experimentellen Komponenten erfolgt mit einem hierfür geschriebenen LabVIEW-Programm^[111].

Datenanalyse und Kalibration

Um aus dem gemessenen Laserpuls ein Absorptionsspektrum zu berechnen, ist die Kalibration der Wellenlängenachse und die Berechnung der Absorption aus der gemessenen Laserintensität notwendig. Die Berechnung der Absorption erfolgt nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz (siehe Gleichung 2.2). Hierfür wird der Quotient aus dem Laserpuls mit und ohne Flamme berechnet und anschließend der natürliche Logarithmus gebildet. Üblicherweise wird über 20 000 Einzelpulse gemittelt. Die minimal detektierbare Absorption wird aus dem Rauschniveau auf $5 \cdot 10^{-4}$ bestimmt.

Der temperaturinduzierte *frequency downchirp* führt zu einer Verschiebung der Wellenlänge des Lasers zu kleineren Frequenzen im Verlauf des Laserpulses (siehe Kapitel 2.3.2). Für die Kalibration des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen Wellenzahl und Zeit eignet sich ein Ge-Etalon ($\text{FSR} = 0.048 \text{ cm}^{-1}$)⁴. Hiermit kann die Zeitachse des Laserpulses in eine relative Wellenzahlachse überführt werden (siehe Abbildung 3.7). Für die Kali-

⁴engl.: *free spectral range*, $\text{FSR} = 1/(2nd)$, mit dem Brechungsindex des Materials n und dem Abstand der Spiegelflächen des Etalons d . Die FSR eines Etalons gibt den Abstand zwischen zwei Transmissionssignalen an.

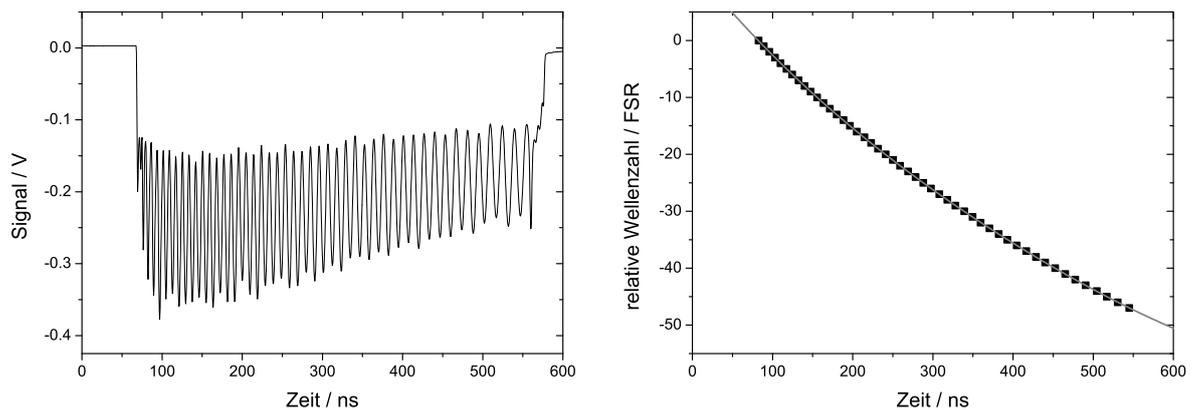


Abbildung 3.7.: Kalibration der Wellenlängenachse mit Hilfe eines Etalons. Aus dem Spektrum des Etalons (links) werden die Positionen der Transmissionssignale bestimmt. Die relative Wellenzahl während des Pulses wird als Funktion der FSR des Etalons ermittelt und durch ein Polynom angepasst (rechts).

bration der absoluten Wellenzahl werden das Referenzspektrum eines bekannten Moleküls und die entsprechenden tabellierten Wellenzahlen der HITRAN Datenbank^[80,112] verwendet. Bei der Anpassung der Wellenzahlachse an die tabellierten Linienpositionen wird auch die FSR des Etalons angepasst, da diese durch unterschiedliche Temperatur und leichte Verkippung des Etalons immer etwas von dem nominellen Wert abweicht. Zur Vereinfachung der Prozedur wurde ein LabVIEW-Programm^[111] geschrieben, welches die Kalibration zu einem Großteil automatisiert und damit deutlich beschleunigt.

Die spektrale Auflösung des QCL-Spektrometers ist abhängig von der Durchstimmgeschwindigkeit der Wellenlänge innerhalb des Laserpulses. Für die drei verwendeten Laser beträgt diese zwischen 120 und 160 MHz/ns. Hieraus ergibt sich eine Auflösung von 0.01 cm^{-1} .^[113,114] Die Linienbreite im MIR im Niederdruck (50 mbar) bei Flammentemperaturen (etwa 2000 K) beträgt zwischen $0.01\text{--}0.02 \text{ cm}^{-1}$, so dass hierfür eine ausreichende spektrale Auflösung erreicht werden kann. Bei Atmosphärendruck ist die Linienbreite durch die Druckverbreiterung etwas größer (etwa $0.02\text{--}0.04 \text{ cm}^{-1}$, stark abhängig vom jeweiligen Molekül und umgebenden Gas).

4. Laserbandbreiteneffekt in der CRD-Spektroskopie

Wie bereits erwähnt, gilt Gleichung 2.25 nur im Falle von monochromatischem Licht. Eine reale Lichtquelle ist jedoch immer in gewissem Maße spektral verbreitert. In der herkömmlichen Absorptionsspektroskopie ist die experimentell bestimmte Linienform dann die Faltung aus dem Profil des Lasers und der Absorptionslinie. Für die CRD-Spektroskopie ist diese Annahme jedoch nicht allgemein gültig.

Abbildung 4.1 verdeutlicht den Fall für einen Laser mit dem Profil $I(\nu)$ und einer Absorptionslinie mit dem Profil $\alpha(\nu)$. Die Resonatormoden sind durch gestrichelte, senkrechte Linien angedeutet. Nur solche Wellenlängen des Laserstrahls können in den optischen Resonator eingekoppelt werden, die resonant mit den Moden des Resonators sind (vgl. Kapitel 2.2.3).

Die Abklingzeiten dieser einzelnen, schmalbandigen Komponenten des Laserstrahls $\tau_1, \tau_1, \dots, \tau_n$ ergeben sich, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, aus breitbandigen Einflüssen Γ , wie Spiegelreflektivität und Streuung, und dem Absorptionskoeffizient $\sigma(\tilde{\nu}) \cdot Nd = \alpha(\nu)$ bei dieser Wellenlänge. Die Amplituden A_1, A_2, \dots, A_n für jede der angeregten Moden hängen vom Profil des Lasers ab. Hinter der Cavity wird schließlich die Summe dieser einzelnen Beiträge gemessen. Aus Gleichung 2.24 und 2.25 ergibt sich demnach:

$$I(t) = \sum_i A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} = \sum_i A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}(\Gamma + \sigma(\tilde{\nu}) \cdot Nd)t} \quad (4.1)$$

Da die breitbandigen Einflüsse für jede der angeregten Moden praktisch identisch sind, können diese nach Gleichung 2.26 zu τ_0 zusammengefasst werden und vor die Summe gezogen werden. Die Summation wird über die in dem Resonator angeregten Frequenzen

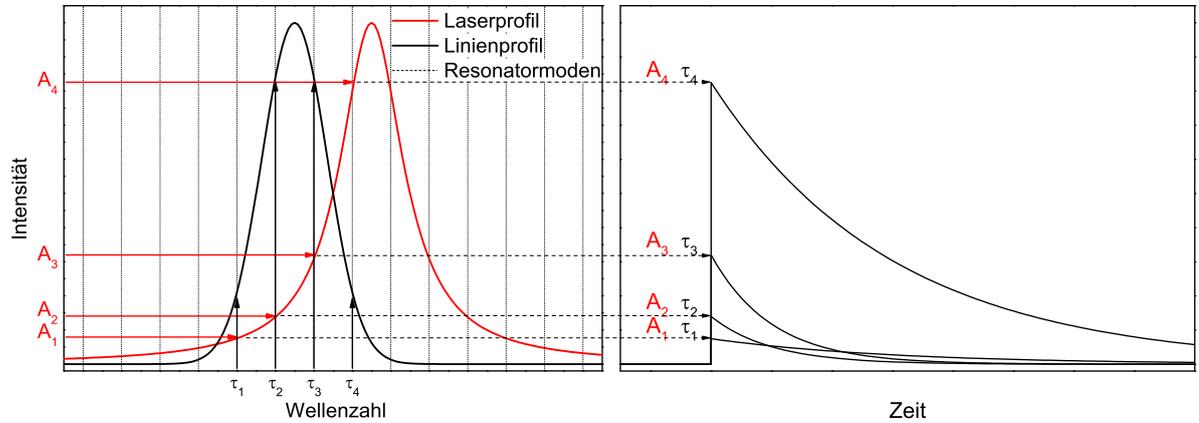


Abbildung 4.1.: Links: Schematische Darstellung der Überlappung zwischen Laserprofil und Absorptionslinie. Die Resonatormoden sind als vertikale Linien dargestellt. Während die Absorptionslinie (schwarz) die einzelnen Abklingzeiten der multiexponentiellen Abklingkurve bestimmt, ergibt sich die entsprechende Amplitude aus dem Laserprofil (rot). **Rechts:** Die Summe aus den einzelnen Abklingkurven ergibt schließlich die multiexponentielle Kurve.

durchgeführt und kann bei großer Anzahl angeregter Moden, wie dies typischerweise bei gepulster CRDS der Fall ist, auch durch das Integral ersetzt werden.

$$I(t) = e^{-\frac{t}{\tau_0}} \sum_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) e^{-\frac{c\alpha(\nu)}{l}t} = e^{-\frac{t}{\tau_0}} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\nu) e^{-\frac{c\alpha(\nu)}{l}t} \quad (4.2)$$

Als Konsequenz ergibt sich eine multiexponentielle Abklingkurve. Ein solches Verhalten wurde auch experimentell bereits von mehreren Autoren beobachtet^[115–120] und theoretisch beschrieben^[22, 66, 121]. In den meisten Fällen werden die Abklingkurven trotzdem wie eine monoexponentielle Kurve betrachtet, wodurch die Auswertung deutlich einfacher, jedoch ein gewisser Fehler unvermeidlich ist. Ein allgemeiner Lösungsansatz zur Korrektur dieses Fehlers und ein Vergleich der verschiedenen Methoden zur Auswertung von CRDS-Abklingkurven existiert jedoch bislang nicht. Im Folgenden sollen zunächst verschiedene Strategien zur Auswertung der Abklingkurven vorgestellt werden. Anschließend werden nach Gleichung 4.1 Abklingkurven simuliert und der Einfluss der Laserbandbreite auf die Ermittlung der Konzentration systematisch untersucht.

4.1. Auswertung von Abklingkurven

Ein für die Datenaufnahme sehr einfacher Ansatz verwendet zwei Boxcar-Integratoren, die jeweils zwei unterschiedliche Bereiche der Kurve integrieren. Über das Verhältnis lässt sich die Abklingzeit ermitteln. Der große Nachteil dieses Ansatzes ist, dass bereits während der Messung ein geeignetes Integrationsintervall festgelegt werden muss. Vor allem wenn es eine starke Variation der Abklingzeit während der Messung gibt, ist dieser Ansatz problematisch. Mit der Verfügbarkeit leistungsfähiger Computer hat diese Methode lediglich historisches Interesse.

Eine bei CRDS-Experimenten weit verbreitete Strategie zur Bestimmung der Abklingzeit aus einer Abklingkurve ist die Logarithmierung und anschließende lineare Anpassung. Aus der Steigung der Gerade ergibt sich dann die Abklingzeit. Auf diese Weise kann die Abklingzeit sehr schnell und einfach ermittelt werden, erfordert aber, dass die Abklingkurve keinen Offset aufweist. Diese Methode wird im Folgenden mit LOG abgekürzt.

Eine anspruchsvollere Technik ist die direkte Anpassung einer monoexponentiellen Abklingkurve an die Messdaten. Dies kann zum einen mit einem numerischen Optimierungsalgorithmus (z.B. nach LEVENBERG und MARQUARDT^[122,123]) erfolgen. Weiterhin kann die Abklingzeit aus der Fourier-Transformation der Abklingkurve bestimmt werden^[124,125] oder durch Summation in eine zweidimensionale lineare Gleichung überführt werden^[125-128]. Bei diesen drei Ansätzen wird zusätzlich zu Amplitude und Abklingzeit auch der Offset ermittelt. In der Diplomarbeit von NAU^[129] stellte sich bei diesen Methoden die numerische Optimierung mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus (LM) und die diskrete Summation (DS) nach EVEREST und ATKINSON^[125] als verlässlichste heraus.

Neben der Auswertungsroutine spielt auch der Kurvenbereich bei der Auswertung eine Rolle. Während der Anfangsbereich des Signals von dem Laserprofil überlagert ist, wird der hintere Teil vor allem durch den breitbandigen Teil des Laserstrahls bestimmt, welcher ohne Absorption den Resonator passiert. Statt für die Auswertung ein festes Zeitfenster vorzugeben, wird dieses jeweils für jede Abklingkurve einzeln festgelegt. Der Zeitpunkt, bei dem die Kurve auf einen bestimmten Prozentwert abgesunken ist, wird als Start- bzw. Endpunkt verwendet.

4.2. Quantifizierung des Laserbandbreiteneffektes

Wird die nach Gleichung 4.2 beschriebene multiexponentielle Kurve wie eine monoexponentielle Kurve betrachtet, ergibt sich ein Fehler. Um diesen für die oben vorgestellten Auswertungsroutinen zu quantifizieren, wurden synthetische Datensätze erzeugt, die das schrittweise Abstimmen eines Lasers mit der Breite w_L über eine Absorptionslinie der Breite w_A simulieren. Hierbei wurde sowohl das Verhältnis von Laserbandbreite zu Linienbreite als auch die Stärke der Absorptionslinie variiert. Für die Absorptionslinie wurde ein Gaußprofil angenommen, da dies der Linienform der in dieser Arbeit beobachteten Absorptionslinien entspricht. Für das Laserprofil wurde sowohl ein Gauß- als auch ein Lorentzprofil simuliert.

In Abbildung 4.2 sind beispielhaft die simulierten Absorptionslinien für drei verschiedene starke Absorptionen bei unterschiedlicher Auswertung dargestellt. Dieser Vergleich macht bereits deutlich welchen großen Einfluss die Auswertungsmethode auf die ermittelte Absorption hat. Im Extremfall bei einer sehr starken Absorption kann es zu einem Einbruch an der Signalspitze kommen (rechts, LOG, 90–0 % der Kurve). Dies erinnert an einen Sättigungseffekt, darf aber nicht mit diesem verwechselt werden. Ursache ist keine physikalische Sättigung der Absorption, sondern die Auswertung der multiexponentiellen Abklingkurve. Wird der gleiche Datensatz mit einer anderen Strategie ausgewertet

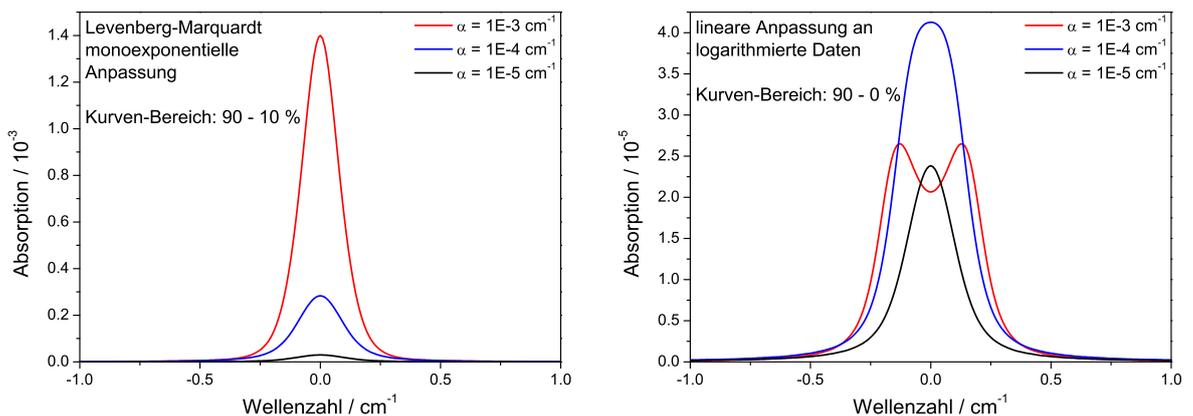


Abbildung 4.2.: Simulierte Absorptionslinien für das Verhältnis von Laserbreite zu Linienbreite $w_r = 1$ mit einem gaußförmigen Laserprofil bei monoexponentieller Auswertung im Kurvenbereich von 90–10 % (links) und linearer Anpassung an die logarithmierte Abklingkurve im Kurvenbereich von 90–0 % (rechts).

(links, LM, 90–10 % der Kurve) so kann ein annähernd gaußförmiges Signal erhalten werden.

Um den Einfluss der Auswertungsmethode zu untersuchen, wurden die simulierten Datensätze systematisch mit den in Kapitel 4.1 vorgestellten Methoden LOG, LM und DS ausgewertet, wie dies auch bei einem realen Datensatz der Fall wäre. Aus den ermittelten Abklingzeiten ergibt sich wie bei einer realen Messung ein Absorptionssignal, welches durch ein Voigt-Profil angepasst wird, um die Fläche der Linie zu ermitteln. Zusätzlich kann die Bestimmung der Konzentration auch über die Maximalabsorption des Signals erfolgen. In diesem Fall muss für die Berechnung der Konzentration das Überlappungsintegral zwischen dem Laser und der Absorptionslinie berücksichtigt werden. Dieses ergibt sich aus der Faltung der Absorptionslinie mit dem Profil des Lasers.

Für die nachfolgende Darstellung der Ergebnisse wurde die Auftragung nach YALIN und ZARE^[121] übernommen. Hierbei wird das Verhältnis zwischen gemessener zu tatsächlicher Fläche A/A_0 der Absorptionslinie, bzw. das Verhältnis für die Absorption am Signalmaximum, gegen den dimensionslosen Quotienten aus tatsächlicher Absorption am Maximum α_P und $1 - R$ aufgetragen. Das Verhältnis zwischen Laser- und Linienbreite w_r ist ebenfalls dimensionslos, so dass eine solche Auftragung unabhängig von den jeweiligen absoluten Werten für α_P , R , w_L und w_A ist. Die Ergebnisse lassen sich demnach leicht auf die tatsächlichen experimentellen Gegebenheiten übertragen. Durch Vergleich mit Gleichung 2.28 lässt sich erkennen, dass der Quotient $\alpha_P/(1 - R)$ zudem die notwendige Genauigkeit für die Ermittlung der Abklingzeit $\Delta\tau/\tau$ darstellt, um diese Absorption noch messen zu können. Ist diese bekannt, so lässt sich an dem Diagramm sehr schnell die minimal messbare Absorption ablesen.

In Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse für verschiedene Laserbandbreiten von $w_r = 0$ (perfekt schmalbandiger Laser) bis $w_r = 4$ (Laser viermal breiter als die Absorptionslinie) gezeigt. Der Bereich für die Anpassung liegt zwischen 90 und 10 % der Kurve. Wie zu erwarten, steigt der Fehler bei Annahme einer monoexponentiellen Abklingkurve mit der Bandbreite des Lasers an. Bis zu einer relativen Absorption von etwa $\alpha_P/(1 - R) = 1$ ist jedoch in den meisten Fällen eine Messung mit nur geringem Fehler möglich. Wird das Laserprofil mit einer Lorentz-Kurve beschrieben, so ist der Fehler deutlich größer als für ein gaußförmiges Laserprofil. Grund hierfür ist der breite Fuß der Lorentz-Kurve im Vergleich zur Gauß-Kurve. Dies verdeutlicht den großen Einfluss, den die Profilform des Lasers haben kann.

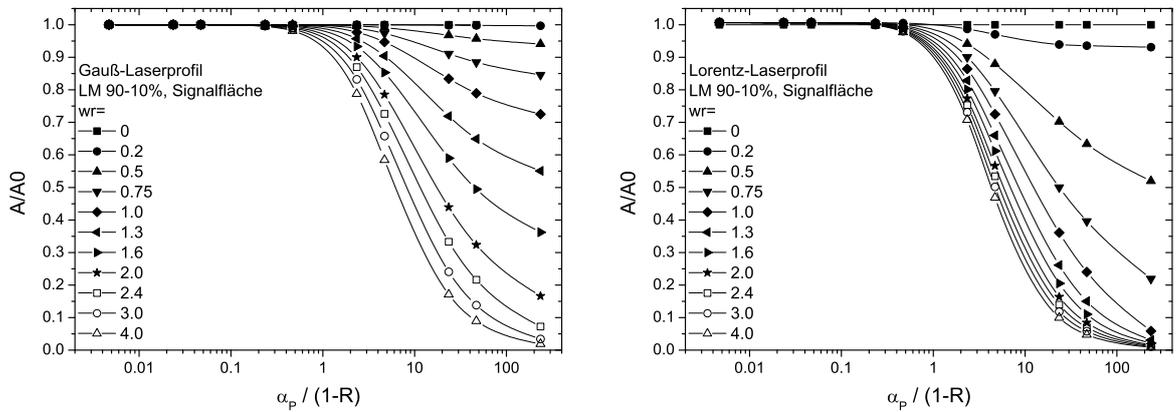


Abbildung 4.3.: Verhältnis zwischen gemessener zu tatsächlicher Absorption für Verhältnisse von Laserbreite zu Linienbreite von $w_r = 0$ bis 4 bei monoexponentieller Auswertung der Abklingkurven im Bereich von 90–10 %. Gauß-Laserprofil: links, Lorentz-Laserprofil: rechts.

Deutlich zu erkennen ist auch, dass der Effekt mit steigender Absorptionsstärke bzw. größerer Spiegelreflektivität R (d. h. von links nach rechts) wächst. Soll somit eine starke Absorptionslinie gemessen werden, so wäre eine Möglichkeit, den Fehler zu reduzieren, Spiegel mit geringerer Reflektivität zu wählen. Dies schmälert natürlich den dynamischen Messbereich, da schlechtere Spiegel eine geringere Sensitivität zur Folge haben.

Für drei ausgewählte Laserbandbreiten $w_r = 0.5, 1.0$ und 2.0 wird nun der Einfluss des Anpassungsbereichs betrachtet (s. Abbildung 4.4). Für das Intervall der Anpassung wurden die Kurvenbereiche zwischen 90–10 %, 90–30 %, 90–50 % und 90–70 % des Kurvenmaximums betrachtet. Die Wahl eines kürzeren Anpassungsbereichs wird in der Literatur^[22,121] als Möglichkeit beschrieben, den Einfluss der Laserbandbreite zu reduzieren, da der frühe Teil der Abklingkurve durch die am schnellsten abklingende Komponente der multiexponentiellen Kurve dominiert wird. Der große Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass in diesem Fall für die Anpassung deutlich weniger Datenpunkte zur Verfügung stehen. Insbesondere wenn die Abklingkurve einen deutlichen Offset aufweist, ist dies sehr kritisch.

Bei linearer Anpassung an den logarithmierten Datensatz (LOG) kann durch Beschränkung der Anpassung auf den frühen Teil der Abklingkurve in der Tat der Fehler durch den Einfluss der Laserbandbreite reduziert werden. Eine Beschränkung auf den Bereich von 90–70 % ist allerdings in der Realität oft nicht praktisch nutzbar.

4.2. Quantifizierung des Laserbandbreiteneffektes

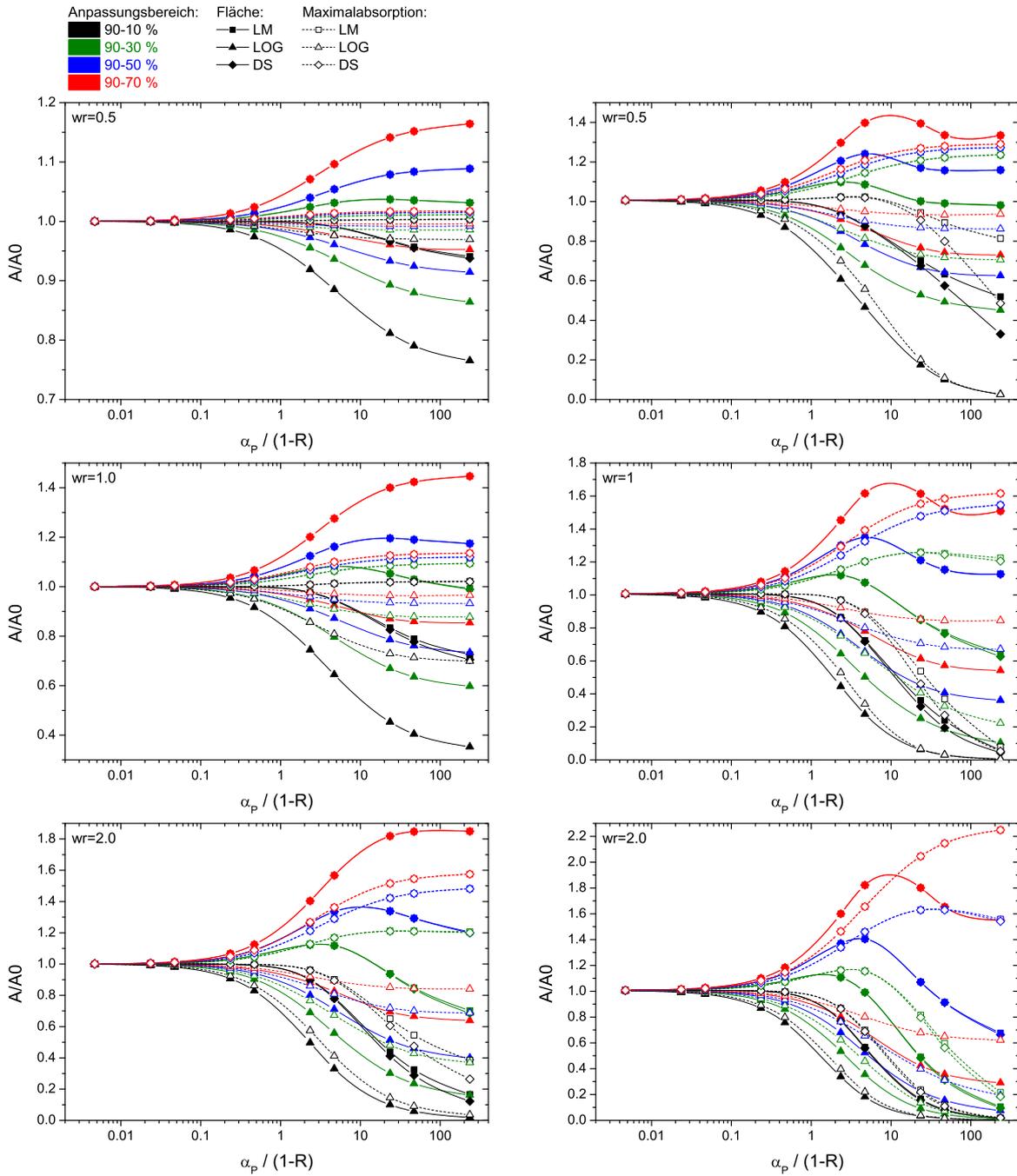


Abbildung 4.4.: Fehler bei der Bestimmung der Konzentration für verschiedene Auswertungsstrategien und drei Verhältnisse von Laser- zu Linienbreite $w_r = 0.5$ (oben), $w_r = 1$ (Mitte) und $w_r = 2$ (unten). Gauß-Laserprofil (links) und Lorentz-Laserprofil (rechts).

Bei monoexponentieller Anpassung durch den Levenberg-Marquardt-Algorithmus (LM) oder diskrete Summation (DS) wird in beiden Fällen ein praktisch identischer Verlauf erhalten. Der Verlauf unterscheidet sich jedoch deutlich von der Methode durch lineare Anpassung. Grund hierfür ist der zusätzliche freie Parameter Offset. Interessanterweise wird bei monoexponentieller Anpassung bei Verkürzung des Anpassungsbereichs eine zu große Absorption erhalten (sowohl bei Auswertung der Fläche als auch der Maximalabsorption des Signals). Bei Beschränkung des Bereichs auf 90–10 % (schwarz) ist der Fehler ebenso gering wie bei linearer Anpassung im Bereich von 90–70 % (rot). Da durch den größeren Anpassungsbereich deutlich mehr Datenpunkte für die Anpassung zur Verfügung stehen, ist die monoexponentielle Anpassung im Allgemeinen zu bevorzugen. Bei Wahl des Bereichs von 90–10 % kann die monoexponentielle Anpassung für über eine Größenordnung stärkere Absorptionen noch praktisch fehlerfreie Konzentrationen liefern, als dies mit der linearen Anpassung im gleichen Bereich der Kurve möglich ist. Bei dem Vergleich der Auswertung der Signalfäche (ausgefüllte Symbole) mit der Maximalabsorption (offene Symbole) zeigt sich, dass der Fehler bei Auswertung der Maximalabsorption in den meisten Fällen geringer ist. Allerdings muss in diesem Fall für eine Umrechnung in Konzentrationen das Überlappungsintegral zwischen dem Laser und der Absorptionslinie, also die beiden jeweiligen Profilformen, bekannt sein. Ein Fehler bei einem der beiden Parameter wirkt sich direkt auf die berechnete Konzentration aus. Als robuste Methode ist die Auswertung der Fläche in den meisten Fällen zu bevorzugen.

4.3. Strategien zur Korrektur

Um trotz des Bandbreiteneffektes korrekte Konzentrationen messen zu können, sind verschiedene Strategien denkbar. Die optimale Lösung wäre natürlich, einen schmalbandigen Laser zu verwenden, so dass die Laserbandbreite keinen Einfluss mehr hat (siehe Abbildung 4.3). In der Praxis steht jedoch oft kein ausreichend schmalbandiger Laser zur Verfügung. Anhand der simulierten Daten lässt sich für jede Auswertungsmethode der entsprechende Fehler direkt ablesen, um abzuschätzen, ob eine Berücksichtigung des Bandbreiteneffektes notwendig ist und um die gemessenen Konzentrationen zu korrigieren. Als unempfindlichste Methode hat sich die monoexponentielle Anpassung im Kurvenbereich von 90–10 % herausgestellt.

Die Methode der Nutzung von Korrekturfaktoren wurde von WACHSMUTH und ABEL^[120] und FRIEDRICHS *et al.*^[130] noch weiter verfeinert, indem ein sogenanntes *forward fitting* Modell verwendet wurde. In diesem Fall werden die erhaltenen Abklingkurven zunächst wie üblich ausgewertet. An die so erhaltene Absorptionslinie wird anschließend eine Profilform angepasst, welche für jeden Datenpunkt die entsprechende Abklingkurve unter Berücksichtigung der Laserbandbreite nach Gleichung 4.2 simuliert. Die so simulierte Abklingkurve wird anschließend wie der gemessene Datensatz ausgewertet. Dies stellt im Prinzip eine Möglichkeit dar, die Korrekturfaktoren direkt für die jeweilige Absorptionslinie zu berechnen. Zudem wird die Form der gemessenen Absorptionslinie wegen der expliziten Berücksichtigung der Laserbandbreite besser wiedergegeben als durch Anpassung eines Voigt-Profiles.

Eine weitere Möglichkeit ist die Anpassung einer multiexponentiellen anstatt einer monoexponentiellen Kurve an die gemessene Abklingkurve. Dieses Verfahren wurde von HODGES *et al.*^[116] angewandt. Hierbei stellte sich heraus, dass für eine exakte Simulation der multiexponentiellen Abklingkurve das genaue Profil des Lasers bekannt sein muss, vor allem, wenn sich das Profil des Lasers selbst aus mehreren Moden zusammensetzt.

Eine stark vereinfachte Variante der multiexponentiellen Anpassung wurde von XU^[117] vorgeschlagen und später auch von SCHOCKER^[131] verwendet. Hierbei wird die multiexponentielle Kurve durch eine einfache biexponentielle Kurve ausgedrückt, unter der Annahme, dass ein Teil der Laserstrahlung resonant mit der Absorptionslinie ist und ein Teil ohne Absorption den Resonator passiert.

Um zu überprüfen, welche der Methoden am insensitivesten gegenüber Fehlern in der angenommenen Bandbreite des Lasers ist, wurden die Verfahren auf simulierte Datensätze angewandt und bei der Auswertung bewusst für die Bandbreite des Lasers ein zu großer bzw. kleiner Wert angegeben. Die Analyse wurde für den Datensatz mit $w_r = 1$ und monoexponentieller Auswertung der Abklingkurven im Bereich von 90–10 % durchgeführt.

Das Ergebnis ist für ein Gauß- und Lorentzprofil des Lasers in Abbildung 4.5 dargestellt. Gezeigt ist der systematische Fehler bei Auswertung der Signalfläche (ausgefüllte Symbole) oder Maximalabsorption (offene Symbole) unter Berücksichtigung des Laserbandbreiteneffekts durch *forward fit* (Kreise), multiexponentielle Anpassung (Rauten), biexponentielle Anpassung (Dreiecke) und zum Vergleich ohne Korrektur (Quadrate).

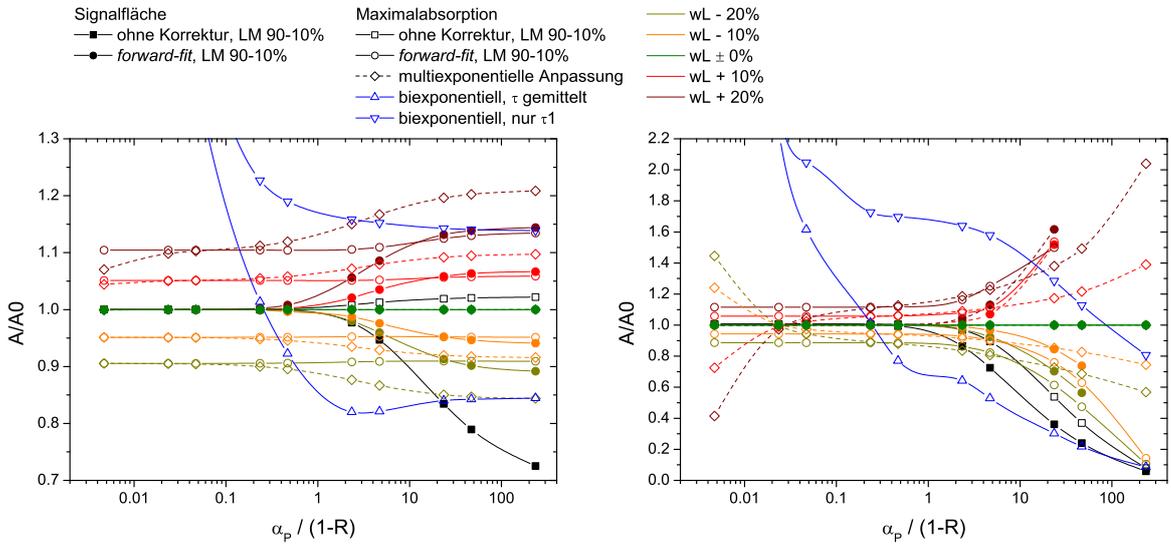


Abbildung 4.5.: Fehleranalyse bei Anpassung der Abklingkurven im Bereich von 90–10 % nach Auswertung der Signalfäche (ausgefüllte Symbole) und der Maximalabsorption (offene Symbole). Gezeigt ist die monoexponentielle Anpassung ohne Korrektur (Quadrate), *forward-fit* (Kreise), multiexponentielle Anpassung (Rauten) und biexponentielle Anpassung (Dreiecke) bei Variation der für die Auswertung verwendeten Laserbandbreite w_L . Gauß-Laserprofil: links, Lorentz-Laserprofil: rechts. Das Verhältnis von Linienbreite zu Laserbreite beträgt $w_r = 1$.

Deutlich zu erkennen ist, dass der Fehler bei Auswertung der Maximalabsorption mit *forward-fit* von dem Fehler in der Laserbandbreite dominiert wird. Auch bei schwacher Absorption ergibt sich hierbei ein systematischer Fehler, da die Laserbandbreite für die Berechnung des Überlappungsintegrals zwischen Absorptionslinie und Laserprofil benötigt wird.

Die multiexponentielle Anpassung zeigt sich am sensitivsten gegenüber einem Fehler in der Laserbandbreite. Während der Fehler bei schwachen Absorptionen ebenso groß ist wie bei Auswertung der Maximalabsorption mit *forward-fit*, steigt dieser bei starken Absorptionen weiter an. Für ein Lorentz-Laserprofil zeigt sich interessanterweise, dass auch bei schwachen Absorptionen die multiexponentielle Anpassung sehr sensitiv auf die Laserbandbreite reagiert.

Für die biexponentielle Anpassung wurden verschiedene Auswertungsmöglichkeiten getestet. Im ersten Fall wurde eine Abklingzeit der biexponentiellen Kurve fest auf die Abklingzeit der Basislinie gesetzt (Dreieck mit Spitze nach unten). Im zweiten Fall

wurden beide Abklingzeiten angepasst und aus diesen eine gemittelte Abklingzeit berechnet (Dreieck mit Spitze nach oben). Eine Wichtung über die Amplituden ($\tau = A_1\tau_1 \cdot A_2\tau_2 / (A_1 + A_2)$) zeigte hierbei einen geringeren systematischen Fehler als eine Wichtung über die Fläche ($A_1\tau_1^2 \cdot A_2\tau_2^2 / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$) und ist deswegen in Abbildung 4.5 dargestellt. Beide getesteten Varianten zeigen jedoch einen großen systematischen Fehler, der im Falle einer schwachen Absorption ($\alpha_P / (1 - R) < 1$) stark ansteigt. Dieser Fehler ist in den meisten Fällen sogar größer als bei einer einfachen monoexponentiellen Anpassung. Offensichtlich ist mit dem vereinfachten biexponentiellen Modell keine korrekte Beschreibung der in Wirklichkeit multiexponentiellen Kurve möglich.

Bei Auswertung der Signalfläche durch *forward-fit* kann bis zu $\alpha_P / (1 - R) = 1$ in jedem Fall die korrekte Konzentration bestimmt werden. Erst bei starker Absorption wird der Fehler vergleichbar groß wie bei Auswertung der Maximalabsorption. Bei einem Lorentz-Laserprofil ist der Fehler wieder deutlich stärker ausgeprägt als bei einem Gauß-Profil. Dies führt bei sehr starken Absorptionen sogar dazu, dass die Anpassung für ein zu großes oder kleines w_L nicht mehr konvergieren kann.

Am insensitivsten gegenüber einem Fehler in w_L zeigt sich insgesamt die Auswertung der Signalfläche und Korrektur durch *forward-fit*. In jedem Fall kann hierdurch der Fehler durch den Laserbandbreiteneffekt reduziert werden, so dass diese Methode die bevorzugte Strategie ist. Mit einer biexponentiellen Anpassung ist keine korrekte Beschreibung der multiexponentiellen Abklingkurve möglich, während eine multiexponentielle Anpassung sehr sensitiv auf das Laserprofil reagiert.

4.4. Untersuchung anhand experimentell bestimmter Laserprofile

In der Realität kann das Profil eines Lasers oft nicht mit einem einfachen Gauß- oder Lorentz-Profil wiedergegeben werden. Vor allen in Farbstofflasern werden oft mehrere Moden des Lasers angeregt, die zudem Puls-zu-Puls-Schwankungen aufweisen. Um dieses für das verwendete Lasersystem zu untersuchen, wurde die Bandbreite des Lasers mit einem hochauflösenden Etalon (MellesGriot, FSR = 10 GHz, Bandbreite = 200 MHz) vermessen. Der Laserstrahl wurde hierfür mit einer Streulinse aufgeweitet ($f = -25$ mm), durch das Etalon geleitet und mit einer Sammellinse ($f = 1000$ mm) auf

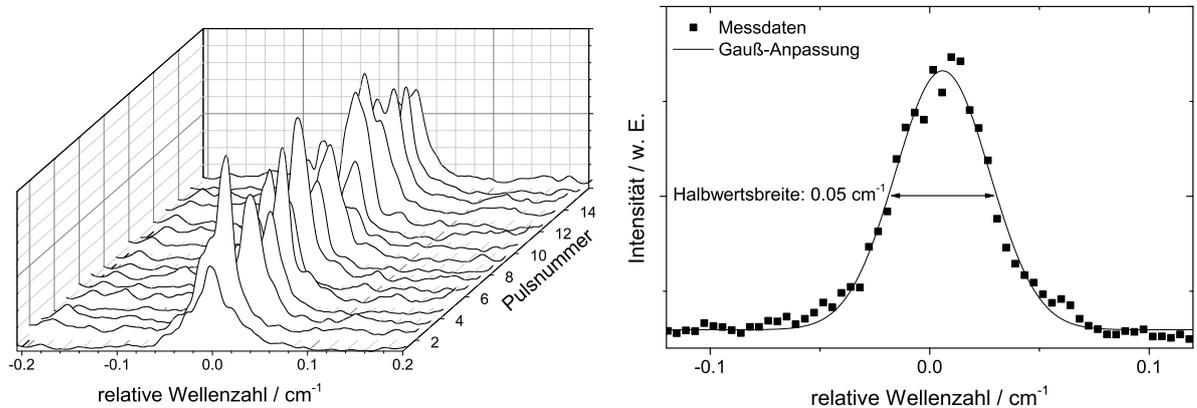


Abbildung 4.6.: Bandbreite von 16 konsekutiven Laserpulsen (links) und des gemittelten Profils (rechts).

einem Schirm abgebildet. Das so erzeugte Ringmuster kann dann mit einer Kamera aufgenommen werden und somit die Bandbreite des Lasers für einzelne Laserpulse ermittelt werden. Abbildung 4.6 zeigt die Profile 16 konsekutiver Laserpulse bei 700 nm (Laserfarbstoff Pyridin 2, Messung nach dem Vorverstärker). Deutlich zu erkennen ist, dass jeweils mehrere Moden angeregt werden. Die relative Intensität der Moden kann sich von Puls zu Puls stark unterscheiden. Das gemittelte Profil der 16 Laserpulse kann jedoch recht gut mit einem Gauß-Profil mit einer Halbwertsbreite von $0,05 \text{ cm}^{-1}$ wiedergegeben werden (Abbildung 4.6).

Mit Hilfe dieser einzelnen Laserprofile wurde eine CRD-Messung simuliert. Das Verfahren ist analog zu dem im vorangegangenen Abschnitt mit dem Unterschied, dass kein synthetisches, sondern ein experimentell bestimmtes Laserprofil für die Simulation der Abklingkurven verwendet wurde. Zwei verschiedene Strategien zur Auswertung dieser Abklingkurven sind denkbar. Zum einen kann die Abklingzeit für jeden Laserpuls individuell bestimmt werden und anschließend gemittelt werden. Experimentell einfacher und deswegen üblicherweise angewendet ist jedoch die Mittelung aller Abklingkurven und erst daran anschließend die Bestimmung der Abklingzeit an die gemittelte Abklingkurve. Der erste Ansatz hat den Vorteil, dass zu jeder Abklingkurve das entsprechende Laserprofil gemessen werden kann und in die Auswertung mit einfließen kann. Der zweite Ansatz ist experimentell deutlich weniger aufwändig, aber möglicherweise weniger präzise. Dieses wird im Folgenden näher untersucht.

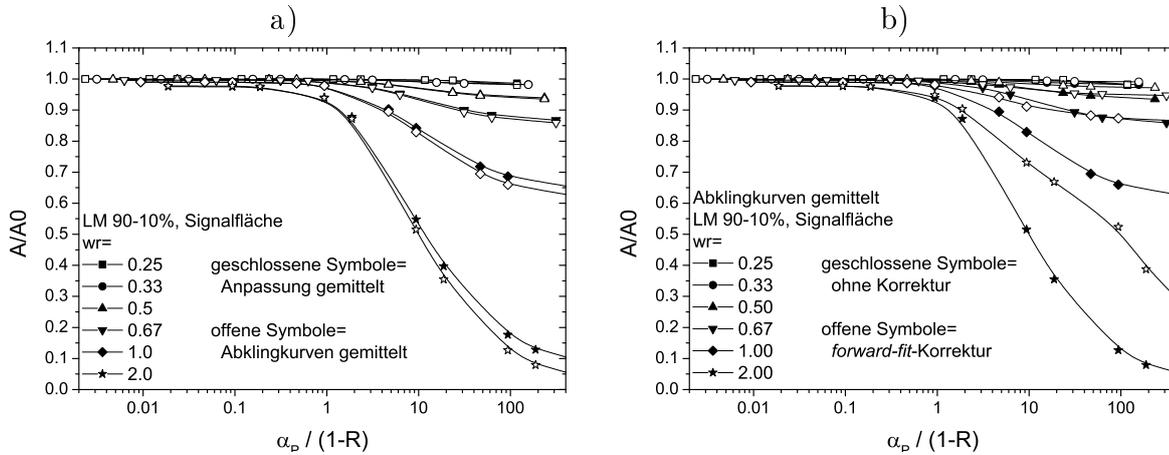


Abbildung 4.7.: Links: Vergleich zwischen zwei Datenauswertungsmethoden. Geschlossene Symbole: Abklingkurven für jeden Laserpuls angepasst und die Abklingzeiten gemittelt. Offene Symbole: Abklingkurven gemittelt und Bestimmung der Abklingzeit an der gemittelten Abklingkurve. Rechts: Auswertung der gemittelten Abklingkurven ohne Korrektur der Laserbandbreite (geschlossene Symbole) und mit *forward-fit*-Korrektur (offene Symbole).

Abbildung 4.7 a) zeigt zunächst den systematischen Fehler für beide Ansätze bei unterschiedlichen Absorptionsstärken und Linienbreiten. Die Absorptionslinie wird durch ein Gauß-Profil wiedergegeben, da die Druckverbreiterung in der in dieser Arbeit untersuchten Hochtemperatur-Niederdruck-Gasphase vernachlässigbar gegenüber der Dopplerbreite ist. Der Unterschied zwischen beiden Methoden ist sehr gering. Offensichtlich hat es nur einen geringen Einfluss auf die bestimmte Abklingzeit, ob zuerst alle Abklingkurven gemittelt werden und dann die Abklingzeit bestimmt wird oder ob zunächst für jede einzelne Abklingkurve die Abklingzeit bestimmt und die Abklingzeiten gemittelt werden.

Die gemittelten Abklingkurven werden nun mit der *forward-fit*-Methode unter der Annahme eines Gauß-förmigen Laserprofils mit einer Halbwertsbreite von 0.05 cm^{-1} ausgewertet (vgl. hierzu Abbildung 4.6). In Abbildung 4.7 b) ist der systematische Fehler mit und ohne Korrektur dargestellt. Es zeigt sich, dass dieser unter Annahme eines gemittelten Gauß-förmigen Laserprofils deutlich reduziert werden kann. Nur bei sehr starken Absorptionen und Absorptionslinien, die signifikant schmaler als der Laser sind, können sich jedoch immer noch größere systematische Fehler ergeben. In diesem Fall sollte eine schwächere Absorptionslinie gewählt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass in den meisten Fällen ein einfaches Gauß-Profil mit einer gemittelten Halbwertsbreite zur Korrektur

des Laserbandbreiteneffekts verwendet werden kann. Nur wenn der Laser breiter als die Absorptionslinie ist und bei Absorptionen $\alpha_P/(1 - R) > 1$ sollte das Laserprofil für jede einzelne Abklingkurve mitprotokolliert werden und bei der Auswertung berücksichtigt werden.

4.5. Fazit

Um mögliche systematische Fehler bei der Auswertung von CRDS-Abklingkurven zu quantifizieren, wurden umfassende Untersuchungen anhand von synthetischen Datensätzen durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Verhältnisse von Absorptionslinienbreite zu Laserbreite und verschieden starke Absorptionslinien gewählt, um ein breites Parameterfeld abzudecken. Mehrere Auswertungsmethoden wurden getestet, um eine möglichst robuste und wenig fehleranfällige Methode zu identifizieren. Hierbei zeigte sich, dass eine monoexponentielle, nichtlineare Anpassung im Bereich zwischen 90 und 10 % der Kurve die verlässlichsten Ergebnisse liefert. Zudem ist die Auswertung der Signalfläche der Auswertung der Absorption am Signalmaximum vorzuziehen, da in diesem Fall die Breite der Absorptionslinie und des Lasers nicht explizit bekannt sein müssen.

Ist die Breite des Lasers deutlich schmaler als die Absorptionslinie, so ist keine explizite Berücksichtigung der Laserbandbreite notwendig. Für den Fall, dass die Breite des Lasers in etwa der Absorptionslinienbreite entspricht oder gar breiter ist, muss für starke Absorptionen die Laserbandbreite berücksichtigt werden. Eine starke Absorption kann durch das Verhältnis von Absorption am Signalmaximum α_P und über die Reflektivität der Spiegel R abgeschätzt werden. Wenn gilt $\alpha_P/(1 - R) > 1$, so ist eine Korrektur der Laserbandbreite notwendig. Für diesen Fall wurden verschiedene Korrekturmöglichkeiten vorgestellt und getestet. Am verlässlichsten zeigte sich die sogenannte *forward-fit*-Methode unter expliziter Berücksichtigung einer multiexponentiellen Abklingkurve. Ein vereinfachtes biexponentielles Modell, wie beispielsweise von SCHOCKER^[131] empfohlen, stellte sich hingegen als völlig ungeeignet heraus.

Zusätzlich wurden Analysen mit gemessenen Laserprofilen durchgeführt. Es zeigte sich, dass die gemessenen Laserprofile des verwendeten Farbstofflasersystems eine deutlich ausgeprägte Modenstruktur aufweisen, welche sich von Puls-zu-Puls unterscheiden. Das gemittelte Profil wird hingegen sehr gut durch ein Gauß-Profil wiedergegeben. Unter

Verwendung dieses Gauß-Profiles kann mit der *forward-fit* Methode der systematische Fehler durch den Einfluss der Laserbandbreite deutlich reduziert werden. Ist der Laser jedoch signifikant breiter als die Absorptionslinie, so ist eine vollständige Korrektur mit diesem gemittelten Profil nicht mehr möglich. In diesem Fall müsste für jeden Laserpuls das Laserprofil mitprotokolliert und bei der Auswertung explizit berücksichtigt werden. Da in diesem Fall sowohl Auswertung als auch Experiment sehr aufwändig sind, sollte stattdessen nach Möglichkeit versucht werden, eine weniger starke Absorptionslinie zu wählen.

5. Untersuchung der Verbrennungschemie stickstoffhaltiger Brennstoffe

Durch den verstärkten Einsatz von aus Biomasse gewonnenen Brennstoffen gewinnt die Verbrennungschemie von Brennstoffen, die Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, an Interesse. Mögliche alternative Brennstoffe umfassen eine große Anzahl an Verbindungsklassen wie z.B. Ester, Ether, Alkohole und Amine. So werden Ethanol, Butanol und Biodiesel als oxygenierte Brennstoffe, bereits insbesondere im Automobilbereich eingesetzt, obwohl deren Verbrennungschemie noch nicht so gut untersucht ist wie die von Kohlenwasserstoffen.^[132] So ist bekannt, dass oxygenierte Brennstoffe die Bildung von Ruß und aromatischen Kohlenwasserstoffen zwar reduzieren können, gleichzeitig werden in der Regel jedoch die Emissionen von Aldehyden und CO erhöht, welche ebenfalls umweltschädlich sind.^[133–135]

Ein umfassender Verbrennungsmechanismus, der die komplexe Situation in Biokraftstoffen wiedergeben kann, existiert bislang noch nicht. Um die Schadstoffbildungspotentiale dieser neuen Brennstoffe abschätzen zu können, wäre ein solcher Mechanismus sehr hilfreich. Ein wichtiges Ziel der Verbrennungsforschung ist daher die Entwicklung eines Verbrennungsmodells, welches sowohl die Verbrennungschemie von oxygenierten als auch stickstoffhaltigen Brennstoffen wiedergeben kann und somit die Verbrennung von sogenannten Biobrennstoffen beschreiben kann. Der Heterocyclus Morpholin (1-Oxa-4-aza-cyclohexan) erweist sich hierfür als gut geeignetes Modellsystem. Hierbei handelt es sich um ein zyklisches sekundäres Amin. Der sechsgliedrige Ring enthält neben einer Amin- auch eine Ether-Funktion. Strukturell enthält Morpholin Analogien zu anderen Brennstoffen, deren Verbrennungschemie bereits untersucht wurde (siehe Ab-

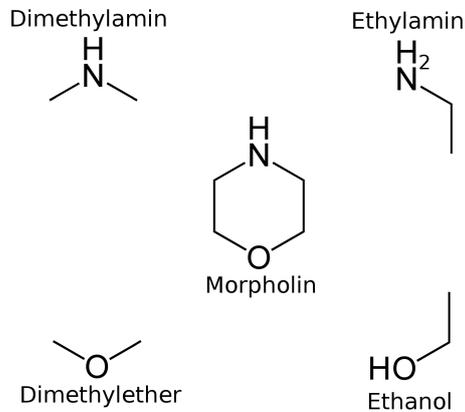


Abbildung 5.1.: Chemische Struktur von Morpholin. In diesem Molekül lassen sich Dimethylamin, Ethylamin, Dimethylether und Ethanol als Unterstruktur wiederfinden.

bildung 5.1). Das Grundgerüst entspricht einem Cyclohexan-Ring^[136]. Daneben lässt sich das Strukturmotiv von Ethanol^[137, 138] und Dimethylether (DME)^[139–141] erkennen. Die Gegenstücke hierzu auf der Amin-Seite sind Dimethylamin und Ethylamin. Diese sind die einfachsten isomeren Amine und eignen sich als sekundäres und primäres Amin deswegen sehr gut, um den Einfluss der Brennstoffstruktur zu untersuchen.

Die Verbrennungschemie von Morpholin, Ethylamin und Dimethylamin wurde in der Arbeitsgruppe parallel zu den in dieser Arbeit vorgestellten laserspektroskopischen Messungen massenspektrometrisch in der Dissertation von LUCASSEN untersucht.^[142] Die Entwicklung des Verbrennungsmechanismus für Morpholin erfolgte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Westmoreland (North Carolina State University).^[7] Dieser Mechanismus baut auf dem Verbrennungsmechanismus für Cyclohexan auf. Parallel hierzu wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Glarborg (Technical University of Denmark) ein Verbrennungsmechanismus für die beiden isomeren Amine Ethylamin und Dimethylamin entwickelt.^[143] Ein Teil der hier vorgestellten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht.^[144]

5.1. Experimentelles

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei stickstoffhaltige Brennstoffe in laminaren, flachen Flammen mit Stöchiometrien von 0.8 bis 1.5 untersucht, um sowohl magere als

auch brennstoffreiche Flammenbedingungen abzudecken. Die Flammen wurden hierfür auf einem Brenner aus gesinterter Bronzematix mit einem Durchmesser von 65 mm stabilisiert, welcher sich sowohl vertikal als auch horizontal mit einem Schrittmotor verfahren lässt. Die entsprechenden Gasflüsse der 12 untersuchten Flammen sowie die in den jeweiligen Flammen detektierten Moleküle sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Für die CRDS-Messungen wird durchstimmbare Laserstrahlung mit einem Farbstofflasersystem (Coherent, ScanMate Pro) erzeugt, welcher durch einen Nd:YAG-Laser (Spectra Physics, Quanta Ray Lab 150-10) gepumpt wird. Zur Detektion von CH im $B^2\Sigma^- - X^2\Pi_r$ 0-0 Band und CN im $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 0-0 Band wird Laserstrahlung im UV um 388 nm mit Quinolon 390 als Laserfarbstoff generiert. Laserstrahlung um 597 nm zur Detektion von NH_2 und um 615 nm zur Detektion von HCO wird mit Rhodamin B als Laserfarbstoff erzeugt.

Abkürzung	Φ	Gasflüsse				Massenfluss $10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$	Detektion
		Ar slm	O ₂ slm	Brennstoff slm mL/min			
EA0.8	0.8	0.59	1.45	0.31	–	1.88	NH_2
EA1.0	1.0	0.59	1.39	0.37	–	1.90	NH_2
EA1.3	1.3	0.59	1.31	0.45	–	1.92	$\text{NH}_2, \text{CH}, \text{CN}$
EA1.5	1.5	0.59	1.26	0.50	–	1.94	NH_2
DMA0.8	0.8	0.59	1.45	0.31	–	1.88	NH_2
DMA1.0	1.0	0.59	1.39	0.37	–	1.90	NH_2
DMA1.3	1.3	0.59	1.31	0.45	–	1.92	NH_2
DMA1.5	1.5	0.59	1.26	0.50	–	1.94	NH_2
Mo0.8	0.8	0.59	1.55	0.22	0.84	1.96	HCO
Mo1.0	1.0	0.59	1.50	0.26	1.02	2.02	HCO
Mo1.3	1.3	0.59	1.44	0.32	1.27	2.11	$\text{NH}_2, \text{CH}, \text{CN}, \text{HCO}$
Mo1.5	1.5	0.59	1.40	0.36	1.42	2.16	HCO

Tabelle 5.1.: Flammenbedingungen und detektierte Moleküle in den 12 untersuchten Flammen mit stickstoffhaltigem Modellbrennstoff. Die Abkürzung der Flammen setzt sich zusammen aus dem Kürzel für den Brennstoff (EA = Ethylamin, DMA = Dimethylamin, Mo = Morpholin) gefolgt von der Stöchiometrie der Flamme. Neben den Gasflüssen ist für Morpholin zusätzlich die Flussgeschwindigkeit des flüssigen Brennstoffs angegeben. Alle Flammen wurden bei einem Druck von 40 mbar stabilisiert. Die Kaltgasgeschwindigkeit bei 300 K beträgt dann 0.33 m/s. Bei einem Brennerdurchmesser von 6.5 cm ergibt sich ein Gesamtkaltgasfluss von 2.35 slm.

Ein Teleskop (+200 mm und +100 mm) mit einer Lochblende (100 μm) im Fokus der ersten Linse wird zur Verbesserung des Strahlprofils und zur Optimierung der Modenanpassung verwendet. Der CRD-Resonator besteht jeweils aus zwei dielektrischen Spiegeln mit einer Reflektivität von $> 99.99\%$ und einem Krümmungsradius von 1 m für beide Wellenlängenbereiche. Mit dem verwendeten 70 cm langen Resonator lässt sich eine Ortsauflösung von 0.5 mm im UV und 0.6 mm um 600 nm erzielen. Weitere Details zu dem CRDS-Experiment sind in Kapitel 3.2 zusammengefasst.

Die Aufnahme der Abklingkurven erfolgt hinter dem zweiten Spiegel des Resonators mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Philips, XP2020-Q) und Digitalisierung mit einem Oszilloskop (Gage, CompuScope 12400). Typischerweise werden 20 einzelne Abklingkurven gemittelt und die gemittelte Abklingkurve gespeichert. Die Bestimmung der Abklingzeit erfolgt mit einem hierfür programmierten LabVIEW-Programm, welches auch die Steuerung des Farbstofflasers übernimmt. Weiterführende Details zur Auswertung finden sich in Kapitel 4.

5.2. Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt soll zunächst die spektroskopische Identifikation der untersuchten Radikale vorgestellt werden. Hierfür wurden wellenlängenaufgelöste Spektren in definierten Vergleichsflammen aufgenommen und mit spektroskopischen Simulationen verglichen. Insbesondere wird auf mögliche Interferenzen mit anderen Molekülen eingegangen und ein Überblick über bisherige Arbeiten zur Detektion der Radikale gegeben. Abschließend werden quantitative Konzentrationsprofile in den untersuchten Flammen vorgestellt und mit numerischen Simulationen verglichen.

5.2.1. Nachweis der untersuchten Radikale

CH-Radikal

CH spielt für die Bildung von NO_x eine wichtige Rolle. Zum einen ist es an der Fixierung von N_2 als sogenanntes Prompt-NO^[48] beteiligt und spielt zudem auch eine wichtige Rolle beim NO *reburning*, bei welchem NO durch Reaktion mit CH zu HCN reagiert.^[44,145] Darüber hinaus hat es sich auch als guter Indikator für die Position der Flammenfront

erwiesen.^[146] CH wurde in Verbrennungssystemen bereits in zahlreichen Studien mittels LIF und CRDS detektiert.^[147–150] Neben dem häufig verwendeten A-X-Übergang bei 430 nm bietet sich auch der B-X-Übergang an. Glücklicherweise überschneiden sich der CN B-X- und CH B-X-Übergang bei 388 nm, so dass sich beide Moleküle quasi simultan detektieren lassen. Dieser Übergang wurde in dieser Arbeit verwendet.

Ein Absorptionsspektrum von CH und CN in einer CH₄/O₂/N₂-Flamme ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Durch Vergleich mit den simulierten Spektren (Lifbase 2.0^[82]) können die einzelnen Rotationslinien eindeutig zugeordnet werden. Dominiert wird das Spektrum durch den CH B²Σ⁻-X²Π_r 0-0 R-Bandenkopf. Die Linien von CN sind durch die geringe CN-Konzentration in dieser Flamme sehr viel schwächer als die CH-Linien. Zur Bestimmung der CH-Konzentration in den Flammen stickstoffhaltiger Brennstoffe wurde die Linie CH B²Σ-X²Π_r 0-0 R₁(9) gewählt, da diese nicht durch Interferenzen mit CN-Linien gestört wird.

CN-Radikal

CN ist ein interessantes Molekül in der Verbrennungsschemie stickstoffhaltiger Brennstoffe, da es durch schnelle Reaktionen mit HCN verbunden ist, welches ein potentieller Schadstoff in diesen Flammen ist. CN wurde bereits in zahlreichen Studien laserspektroskopisch detektiert, z. B. durch LIF^[145, 151–153] oder CRDS^[147, 150, 154, 155] unter Verwendung des B-X-Übergangs, oder mittels ICLAS¹ im schwächeren A-X-Übergang. Bisherige Untersuchungen konzentrierten sich hierbei hauptsächlich auf dotierte Methan-Flammen. So untersuchten MERCIER *et al.* beispielsweise eine NO-dotierte Methan/Sauerstoff-Niederdruckflamme.^[150] Während quantitative CH- und CN-Profile mittels CRDS bestimmt wurden, erfolgte die Quantifizierung von NO und OH mit LIF. Quasi simultane Detektion von CH und CN mit CRDS und LIF wurde von LUQUE *et al.* demonstriert.^[147] In dieser Studie wurden CH₄-O₂-N₂ und CH₄-NO-O₂-N₂ Flammen untersucht, um sowohl die Prompt-NO als auch NO *reburning* Verbrennungsschemie zu untersuchen. Zweidimensionales LIF wurde verwendet, um den Einfluss der Flammenkrümmung im Randbereich zu quantifizieren. Durch die quasi-simultane Detektion von CH und CN bei 388 nm ist dieser Übergang besonders attraktiv und wurde daher in dieser Arbeit verwendet.

¹ICLAS: *Intra Cavity Laser Absorption Spectroscopy*

In dem Absorptionsspektrum in Abbildung 5.2 kann neben dem 0-0 auch der 1-1 Übergang von CN eindeutig zugeordnet werden. Zur Konzentrationsbestimmung wurde die Linie CN $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi^+$ 0-0 $P_2(56)$ ausgewählt. Diese Linie ist nicht durch Interferenzen überlagert und die Absorption ist nicht zu stark, so dass der Einfluss der Laserbandbreite auf die gemessene Absorption minimiert werden kann (siehe hierzu auch Kapitel 4).

NH₂-Radikal

Von zentraler Bedeutung im Verbrennungsmechanismus von Aminen und auch im De-NO_x-Prozess zur Abgasnachbehandlung ist das NH₂-Radikal.^[44] Dieses ist durch schnelle H-Abstraktionsreaktionen mit NH₃ verbunden. NH₃ wiederum ist massenspektrometrisch zugänglich. Die erste optische Messung des NH₂-Radikals in einer Verbrennungsumgebung erfolgte 1981 von GREEN und MILLER in einer NH₃/O₂-Flamme durch Mehrfachabsorption.^[157] Wenig später detektierten CHOU *et al.* NH₂ ebenfalls in einer flachen NH₃/O₂-Flamme bei Atmosphärendruck mittels Absorptionsspektroskopie.^[158] In einer umfassenden Untersuchung zur Verbrennungschemie von stickstoffhaltigen Molekülen untersuchten WILLIAMS und FLEMING verschiedene Methan/Sauerstoff-Flammen bei 10 Torr, dotiert mit unterschiedlichen stickstoffhaltigen Verbindungen. Neben weiteren stickstoffhaltigen Intermediaten wurde NH₂ mittels LIF detektiert. Durch die geringe Quantenausbeute von NH₂ war das LIF-Signal jedoch schwach, so dass höhere Dotierungskonzentrationen notwendig waren. Zur sensitiven Detektion von NH₂ eignet sich daher eine sensitive Absorptionstechnik deutlich besser als LIF. FRIEDRICHS *et al.* verwendeten CRDS, um die Ratenkonstante der Reaktion von NH₂ mit NO zu bestimmen.^[130] Wenig später demonstrierten RAHINOV *et al.* die sensitive Detektion von NH₂ mit ICLAS in einer NH₃-dotierten Methan/Sauerstoff-Flamme. Kürzlich wurde auch Molekularstrahl-Massenspektrometrie zur Detektion in NH₃/H₂/O₂/Ar-Flammen verwendet.^[159] Durch den invasiven Charakter von massenspektrometrischen Untersuchungen und den zusätzlichen Einfluss von Fragmentierung von NH₃ auf das NH₂-Signal ist eine quantitative Aussage jedoch deutlich unzuverlässiger als bei optischen Messungen.

Das Spektrum von NH₂ erstreckt sich im roten Spektralbereich über einen relativ breiten Bereich. Abbildung 5.2 zeigt das experimentell bestimmte Spektrum um 600 nm in einer NH₃/H₂/O₂/Ar-Flamme. Linien von NH₂ der (0 9 0)- und (0 10 0)-Bande lassen sich mit Hilfe der Linienpositionen nach DRESSLER und RAMSAY^[156] eindeutig zuordnen. Weitere

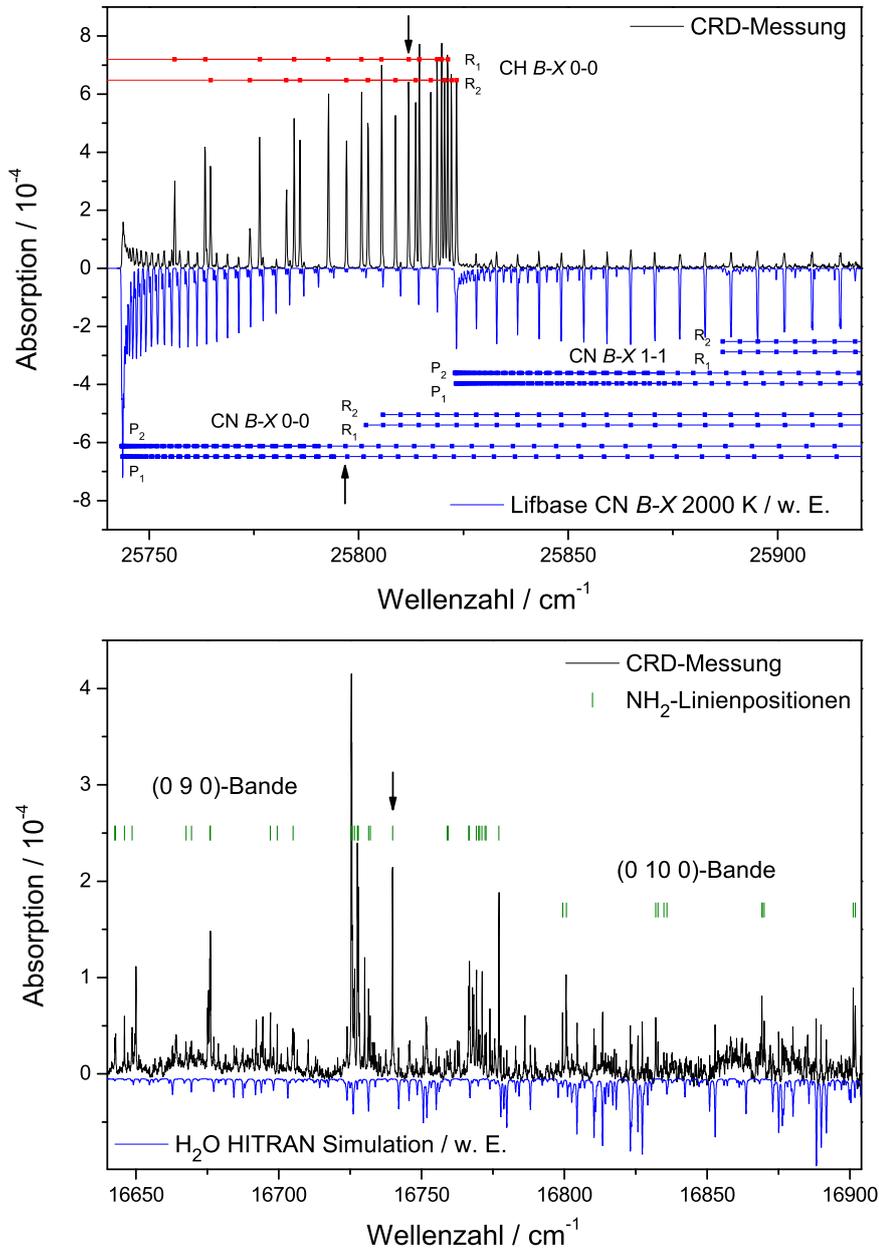


Abbildung 5.2.: Oben: Spektrum von CH und CN bei 388 nm in einer $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Flamme ($\phi = 1.3$, Druck = 50 mbar, 6.5 mm über der Brenneroberfläche).^[129] Spektrensimulation und Linienzuordnung wurden mit Lifbase^[82] durchgeführt. Der Pfeil markiert die Position der Linien $\text{CH } B^2\Sigma^- - X^2\Pi_r \ 0-0 \ R_1(9)$ und $\text{CN } B^2\Sigma^+ - X^2\Pi^+ \ 0-0 \ P_2(56)$, die zur Bestimmung der Konzentrationsprofile verwendet wurden. Unten: Absorptionsspektrum von NH_2 in einer $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -Flamme ($\phi = 1.2$, Druck = 40 mbar, 5 mm über der Brenneroberfläche). Die Linienzuordnung erfolgte nach DRESSLER und RAMSAY^[156]. Neben NH_2 kann auch Wasser durch Vergleich mit einer HITRAN-Simulation^[112] identifiziert werden. Die Linie $\text{NH}_2 \ P_{Q_{1,N}}(7)$ der (0 9 0)-Bande wurde zur Bestimmung der Konzentrationsprofile verwendet und ist mit einem Pfeil markiert.

Linien können hauptsächlich Wasser zugeordnet werden. Sehr intensiv und nicht durch Interferenzen mit Wasser beeinträchtigt ist die Linie ${}^pQ_{1,N}(7)$ der $(0\ 9\ 0)$ -Bande. Für diese Linie wurde die Oszillatorstärke zunächst von KOHSE-HÖINGHAUS *et al.*^[160] bestimmt und später innerhalb der Fehlergrenzen von 30 % von VOTSMEIER *et al.*^[161] bestätigt. Der Absorptionsquerschnitt im Bereich von 1600–2000 K wird von VOTSMEIER *et al.* mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ angegeben.

HCO-Radikal

Im Bereich von 615 nm, und damit in einem ähnlichen Wellenlängenbereich wie NH_2 , lässt sich auch HCO detektieren, welches als guter Indikator für die Wärmefreisetzung in Flammen gilt. Da HCO prädissoziiert, ist die Fluoreszenzquantenausbeute gering, so dass Detektionsstrategien hauptsächlich auf Absorptionstechniken, insbesondere CRDS, beruhen. Zahlreiche Untersuchungen in Photolyseexperimenten^[162], Flammen^[163–165] oder auch Stoßrohren^[166] sind bisher bekannt. Eine sehr gute aktuelle Übersicht und Zusammenfassung über die bisher bestimmten Absorptionsquerschnitte gibt FLAD *et al.*^[167]. Für die überlagerte Linie P(9)Q(2) des $(\tilde{A}^2A'' \leftarrow \tilde{X}^2A')$ ($09^00 \leftarrow 00^10$)-Übergangs wurde der Absorptionsquerschnitt mit einer Genauigkeit von $\pm 30\%$ im Temperaturbereich von 250–2600 K bestimmt.^[166]

Bisherige Untersuchungen in Flammen beruhen fast ausschließlich auf Diagnostik in Kohlenwasserstoffflammen. Interferenzen mit NH_2 sind in diesen Flammen daher nicht zu erwarten. Um spektrale Interferenzen zu identifizieren, wurde ein reines NH_2 -Spektrum in einer Wasserstoff/Ammoniak/Sauerstoff-Flamme und ein reines HCO-Spektrum in einer Methan/Sauerstoff-Flamme gemessen (siehe Abbildung 5.3). Der Vergleich mit dem Spektrum in der Mo1.3-Flamme zeigt, dass dieses von den NH_2 -Linien dominiert wird, die das Spektrum von HCO überlagern. So ist die Überlagerung am P-Bandenkopf so stark, dass eine quantitative Auswertung nur schwer möglich ist. Auch viele Linien des Q-Zweiges sind von NH_2 -Linien überlagert. Die Linie Q(9)P(2) ist demgegenüber nur relativ wenig von NH_2 -Linien überlagert. Zudem ist für diese der Absorptionsquerschnitt bekannt.

Die an dieser Linie bestimmten Konzentrationen für vier Morpholin-Flammen stimmen in der Größenordnung mit der Erwartung überein. Von LUCASSEN *et al.* wurde massenspektrometrisch in der Mo1.3-Flamme eine Konzentration von $5.7 \cdot 10^{-4}$ für das HCO-

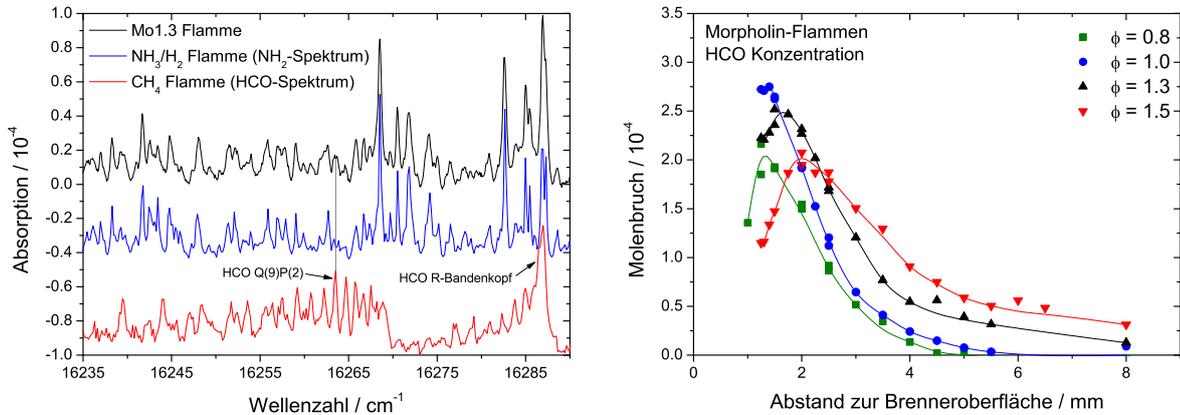


Abbildung 5.3.: Links: Absorptionsspektrum um 615 nm in der Mo1.3-Flamme und zum Vergleich von NH₂ in einer NH₃/H₂/O₂-Flamme und von HCO in einer CH₄/O₂-Flamme. Die Spektren von NH₂ und HCO wurden zur besseren Übersichtlichkeit skaliert. Rechts: Konzentrationsprofile von HCO in vier Morpholin-Flammen unter Verwendung der HCO Q(9)P(2)-Linie.

Radikal gefunden.^[7] Dies ist etwa um den Faktor Zwei höher als die hier bestimmte Konzentration, allerdings beträgt der Fehler bei der massenspektrometrischen Messung für dieses Radikal ebenfalls einen Faktor 2-3. Die Maximalkonzentration zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Stöchiometrie, wohingegen die Positionen in den brennstoffreicheren Flammen zu größeren Abständen über der Brenneroberfläche verschoben sind. Dies entspricht der Erwartung, da die Flammenfront in den brennstoffreichen Flammen stärker von der Brenneroberfläche abgehoben ist. Wegen der Interferenzen mit NH₂ sollten diese Profile allerdings nicht überinterpretiert werden. In den Ethylamin- und Dimethylamin-Flammen führte die stärkere Absorption von NH₂ bzw. schwächere Absorption von HCO schließlich dazu, dass eine quantitative Auswertung nicht mehr möglich war.

Tomographische Rekonstruktion

Laminare, flache Flammen stellen ein sehr gut geeignetes Modellsystem dar, um einen praktisch eindimensionalen Verbrennungsprozess zu realisieren. Für die Absorptionsspektroskopie ist eine Quantifizierung des Randeinflusses jedoch sinnvoll, da die Absorption entlang des Absorptionsweges integriert wird. Hierdurch können sich insbesondere bei temperatursensitiven Linien systematische Fehler ergeben, da der Rand der Flam-

me deutlich kälter als das Flammenzentrum ist. Um diesen Einfluss zu quantifizieren, wurden tomographische Messungen anhand des NH_2 -Radikals durchgeführt. Für die Entfaltung wurde das Verfahren zur Abel-Inversion nach PRETZLER^[59,60] angewandt. Für eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens siehe Kapitel 2.2.2.

In Abbildung 5.4 sind die gemessenen Absorptionsprofile und die hieraus berechneten Radialverteilungen für drei verschiedene Abstände zur Brenneroberfläche in der Mo1.3-Flamme dargestellt. Gut ist zu erkennen, dass mit steigendem Abstand von der Brenneroberfläche eine leichte Expansion der Flamme zu beobachten ist und die Absorption in den Randbereichen relativ zur Flammenmitte zunimmt. Hierfür ist zu einem Großteil vermutlich der höhere Absorptionsquerschnitt in den kälteren Flammenregionen am Rand verantwortlich. Die Mitte der Flamme hingegen ist recht homogen, wie es für eine laminare, flache Flamme zu erwarten ist. Aus den berechneten Radialverteilungen kann das gemessene Höhenprofil korrigiert werden, um die Konzentration in der Flammenmitte als Funktion des Abstandes zur Brenneroberfläche widerzuspiegeln. In Abbildung 5.5 ist neben dem so korrigierten Profil auch das Profil bei Annahme eines konstanten Flammendurchmessers mit homogener Verteilung dargestellt. Die Maximalkonzentration des korrigierten Profils ist ca. 20 % niedriger und das Maximum liegt ca. 0.5 mm näher an der Brenneroberfläche. RAHINOV *et al.* hingegen beobachteten einen vergleichbaren Anstieg der Absorption in den Randbereichen einer Methan/Luft-Flamme dotiert mit Ammoniak.^[57] Allerdings berichten sie von einem nur geringen Einfluss auf Maximalkonzentration und -position für das NH_2 -Radikal, welches auf Grundlage der hier vorliegenden Daten unverständlich erscheint. Da in dieser Publikation jedoch kein Vergleich zwischen korrigierten und unkorrigierten Profil gezeigt wird, ist diese Aussage nicht überprüfbar.

Eine vergleichbare Untersuchung des Randeinflusses wurde von LUQUE *et al.* durchgeführt.^[147] In diesem Fall erfolgte die Quantifizierung mittels zweidimensionaler LIF-Messungen von CH und CN in Methan/Luft-Niederdruckflammen. In diesem Fall konnte ebenfalls eine leichte Verschiebung der korrigierten Profile näher zur Brenneroberfläche beobachtet werden. Die korrigierte Konzentration war hingegen etwas höher als in dem unkorrigierten Profil. Dies zeigt, dass sich das Ergebnis von einem Molekül nicht direkt auf ein anderes übertragen lässt. Neben der Geometrie des verwendeten Brenners ist es in großem Maße von der Temperaturabhängigkeit der verwendeten Absorptionslinie abhängig.

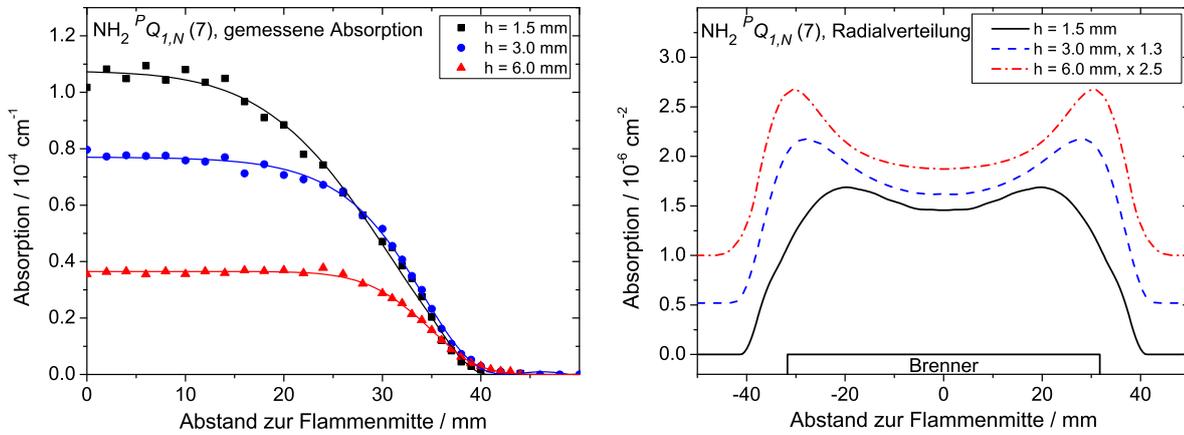


Abbildung 5.4.: Links: Radiale Absorptionsprofile von NH_2 bei drei verschiedenen Abständen zur Brenneroberfläche in der Mo1.3-Flamme. Rechts: Berechnete Radialverteilungen für NH_2 aus den nebenstehenden, gemessenen Absorptionsprofilen. Die Profile bei 3 und 6 mm über der Brenneroberfläche wurden zur besseren Übersichtlichkeit skaliert und verschoben.

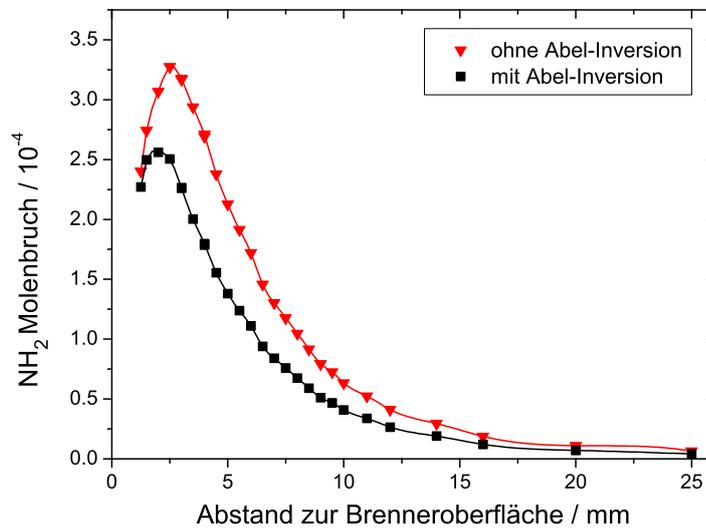


Abbildung 5.5.: Konzentrationsprofil von NH_2 in der Mo1.3-Flamme mit und ohne Korrektur des Randeinflusses durch Abel-Inversion.

Für zweiatomige Radikale wie CH und CN lassen sich jedoch im Allgemeinen temperaturinsensitivere Linien finden als für polyatomare Moleküle, so dass der Einfluss in diesem Fall geringer ist. Das Profil des CH-Radikals ist zudem sehr lokalisiert und der Einfluss auf die Position daher gering. Für das CN-Radikal wurde für die Bestimmung der quantitativen Konzentrationsprofile eine Linie mit hoher J -Zahl verwendet. Hierdurch ist der Absorptionsquerschnitt im kälteren Randbereich so gering, dass praktisch nur das heißere CN aus dem Flammenzentrum zu dem gemessenen Absorptionssignal beiträgt.

Fazit

Zur Detektion der vier Radikale CH, CN, NH₂ und HCO, welche an Schlüsselstellen des Reaktionsmechanismus von stickstoffhaltigen Brennstoffen beteiligt sind, wurden Nachweisstrategien aufgezeigt. Für CH und CN wurde um 388 nm ein geeigneter Wellenlängenbereich identifiziert, da sich hier die B-X-Banden beider Moleküle überlappen, so dass eine quasi simultane Detektion möglich wird. Für die Quantifizierung von CH eignet sich die Linie CH B²Σ-X²Π_r 0-0 R₁(9), da diese nicht durch CN-Linien überlagert wird, während sich für CN die Linie B²Σ⁺-X²Π⁺ 0-0 P₂(56) anbietet. Diese ist ebenfalls frei von Interferenzen und durch die Wahl einer Linie mit hoher J -Zahl kann zudem der Einfluss von kälteren Randbereichen der Flamme minimiert werden.

Ein weiteres wichtiges Radikal ist NH₂. Für dieses bietet sich die Linie ^pQ_{1,N}(7) der (0 9 0)-Bande bei 597 nm an, da diese intensiv und nicht durch Interferenzen mit Wasser beeinträchtigt ist. Darüber hinaus ist der Absorptionsquerschnitt mit einer Unsicherheit von 10 % gut bekannt. Um den Einfluss des kälteren Randbereiches der Flamme auf die Quantifizierung zu untersuchen, wurden tomographische Messungen durchgeführt. In der Mo1.3-Flamme führt die durchgeführte Korrektur für NH₂ zu einer um 20 % geringeren Maximalkonzentration und einer Verschiebung des Konzentrationsmaximums um 0.5 mm näher zur Brenneroberfläche. Insbesondere für polyatomare Moleküle, deren Absorptionslinien durch den starken Anstieg der Zustandssumme bei hohen Temperaturen im Allgemeinen temperatursensitiver sind, sollte dieser Einfluss daher berücksichtigt werden.

Um 615 nm und damit im gleichen Wellenlängenbereich wie NH₂ lässt sich das HCO-Radikal detektieren, welches ein guter Indikator für die maximale Wärmefreisetzung

in der Flamme ist. Das Spektrum von HCO ist jedoch durch starke Absorptionslinien von NH_2 überlagert. Dies ist in Kohlenwasserstoffflammen kein Problem, da in diesen kein NH_2 vorhanden ist. Durch Vergleichsmessungen in einer NH_3/H_2 - und einer CH_4 -Flamme wurden die Interferenzen identifiziert und eine Linie mit möglichst geringer Überlagerung ausgewählt. In den Morpholin-Flammen konnten mit der P(9)Q(2) Linie des ($\tilde{\text{A}}^2\text{A}'' \leftarrow \tilde{\text{X}}^2\text{A}'$) ($09^0_0 \leftarrow 00^1_0$) Übergangs von HCO Konzentrationen bestimmt werden. In den Ethylamin- und Dimethylamin-Flammen hingegen waren durch die höheren NH_2 - und niedrigeren HCO-Konzentrationen die Interferenzen zu stark, so dass eine quantitative Auswertung nicht mehr möglich war.

5.2.2. Systematische Flammenuntersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei stickstoffhaltige Brennstoffe in laminaren, flachen Flammen mit Stöchiometrien von 0.8 bis 1.5 untersucht, um sowohl magere als auch brennstoffreiche Flammenbedingungen abzudecken. Morpholin stellt hierbei ein geeignetes Modellsystem dar, in dem die Verbrennungschemie von sowohl oxygenierten als auch stickstoffhaltigen Brennstoffen untersucht werden kann. Zusätzlich wurde die Verbrennung der beiden isomeren Amine Dimethyl- und Ethylamin untersucht. Diese bieten eine einfachere Verbrennungschemie. Hiermit ist eine genauere Untersuchung des Einflusses der Brennstoffstruktur möglich.

Morpholin

Die Konzentrationsprofile der vier untersuchten Radikale CH, CN, NH_2 und HCO für die Mo1.3-Flamme sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Maxima von HCO und NH_2 finden sich am frühesten in der Flamme, gefolgt von CH und CN. Das Profil von CN ist deutlich breiter als das der anderen Intermediate und weist bis in das Abgas eine signifikante Konzentration auf. Mit dem in der Arbeitsgruppe von WESTMORELAND für die Verbrennung von Morpholin entwickelten Reaktionsmechanismus^[7] wurde die Mo1.3-Flamme modelliert. Das hierfür verwendete Temperaturprofil ist ebenfalls in Abbildung 5.6 dargestellt. Die entsprechenden simulierten Profile sind zur besseren Übersicht auf die jeweiligen Maxima der experimentellen Profile normiert. Experimentelle und simulierte Maximalkonzentrationen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

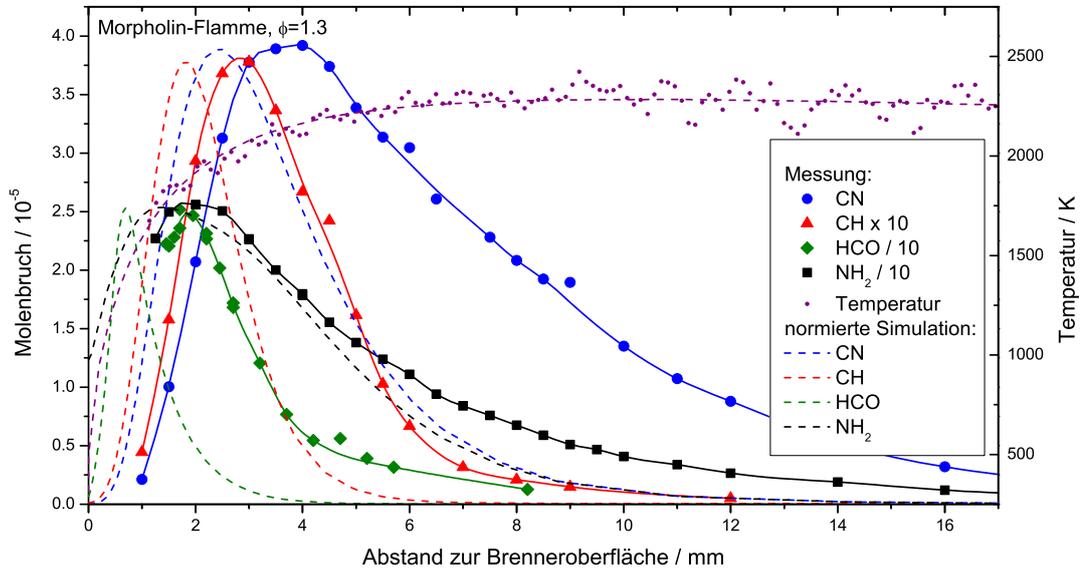


Abbildung 5.6.: Temperaturprofil und Konzentrationsprofile von CN, CH, HCO und NH₂ in der Mo1.3-Flamme. Die Profile der Simulation (gestrichelte Linien) wurden zur besseren Übersicht skaliert. Die Molenbrüche sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Molekül		Experiment	Simulation	Experiment/Simulation
CH	Position / mm	2.8	1.8	1.6
	max. Molenbruch	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$16.9 \cdot 10^{-6}$	0.2
	FWHM / mm	3.0	1.8	1.7
CN	Position / mm	3.7	2.5	1.5
	max. Molenbruch	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-5}$	0.6
	FWHM / mm	6.3	3.3	1.9
HCO	Position / mm	1.7	0.7	2.4
	max. Molenbruch	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	0.6
	FWHM / mm	2.1	1.0	2.1
NH₂	Position / mm	2.0	1.4	1.4
	max. Molenbruch	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1.7
	FWHM / mm	4.4	4.6	1.0

Tabelle 5.2.: Vergleich zwischen den gemessenen und simulierten Konzentrationsprofilen für die untersuchte Mo1.3-Flamme. Aufgeführt sind die maximalen Molenbrüche, Position des Konzentrationsmaximums und Halbwertsbreite (FWHM) des Profils. Zusätzlich ist das Verhältnis von experimentellen zu simulierten Werten gezeigt.

Vor allem für HCO, CH und CN ergeben sich signifikante Unterschiede sowohl in Profilposition als auch absoluter Konzentration. Die simulierten Profile werden insgesamt zu früh in der Flamme vorhergesagt. Zum Teil kann dies auch auf das Temperaturprofil zurückzuführen sein, der Unterschied ist mit bis zu 1.2 mm jedoch deutlich größer als die Messunsicherheit in der Position von ≈ 0.5 mm. Für CH, CN und HCO werden jeweils zu hohe Konzentrationen vorhergesagt. Mit einer Abweichung von einem Faktor Fünf ist die Diskrepanz für CH besonders groß. Für NH_2 ergeben sich aus dem Modell zu kleine Konzentrationen (Faktor 1.7). Die Übereinstimmung in Profilform und Position ist für dieses Molekül noch als am besten zu bezeichnen.

In parallel zu dieser Arbeit durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen^[7, 142] konnten über 50 Spezies identifiziert werden. Für die Hauptproduktmoleküle konnte hier eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erzielt werden. Für NO und N_2 , die wichtigsten stickstoffhaltigen Produktmoleküle, ist die Übereinstimmung ebenfalls als sehr gut zu bezeichnen. Auch für HCN ist die Übereinstimmung in Profilform und Konzentration noch akzeptabel. Zwar wird eine um den Faktor Zwei zu geringe Konzentration vorhergesagt, jedoch beträgt die Messunsicherheit für dieses Molekül ebenfalls Faktor 2–3. Dieses Intermediat weist mit einem Molenbruch von bis zu 6 % eine überraschend hohe Konzentration auf, wird jedoch im Abgas der Flamme praktisch vollständig wieder abgebaut.

Für andere Moleküle ergeben sich größere Diskrepanzen. Hier ist insbesondere NH_3 zu nennen, mit einer um den Faktor 11 zu gering vorhergesagten Konzentration. Ähnliche Unterschiede wurden auch für HNCO gefunden, einem wichtigen Vorläufermolekül für NH_2 und damit auch NH_3 . Der Reaktionskanal über NH_2 und NH_3 scheint somit in dem Modell insgesamt als zu gering angenommen zu werden. Insgesamt zeigt sich, dass mit dem entwickelten Mechanismus ein guter Grundstein gelegt wurde. Erstmals wurden hierbei für die Modellvalidierung massenspektrometrische und CRDS-Messungen gezielt kombiniert.^[144]

Dimethylamin und Ethylamin

Um einen detaillierteren Einblick in die Verbrennungschemie von Aminen zu gewinnen, bietet sich die Untersuchung der Isomere Dimethylamin und Ethylamin an, die eine deutlich einfachere Molekülstruktur als Morpholin aufweisen. Hier wird insbesondere

für NH_2 ein signifikanter Unterschied erwartet, da dieses im Falle von Ethylamin direkt aus dem Brennstoffmolekül gebildet werden kann, während dies für Dimethylamin nicht möglich ist. Darüber hinaus zeigten die Untersuchungen in der Mo1.3-Flamme, dass für den NH_2/NH_3 -Reaktionspfad erheblicher Optimierungsbedarf im Mechanismus besteht. Wie auf Grund der Brennstoffstruktur erwartet, werden in den Ethylamin-Flammen die höchsten Konzentrationen für NH_2 gefunden (siehe Abbildung 5.7). Diese sind etwa viermal höher als in den Dimethylamin-Flammen gleicher Stöchiometrie. Darüber hinaus ist die Profilform in den Ethylamin-Flammen deutlich schmaler und die Maximalkonzentration wird bei geringeren Abständen zur Brenneroberfläche erreicht. Dies ist konsistent mit der Vermutung, dass in dem primären Amin NH_2 schneller gebildet werden kann als in dem sekundären Amin. Die Entwicklung eines Verbrennungsmechanismus für Ethylamin und Dimethylamin erfolgte in der Arbeitsgruppe von GLARBORG und wurde anhand von massenspektrometrischen Daten validiert.^[143] Für die Modellierung wurden die in Abbildung 5.7 dargestellten Temperaturprofile verwendet. Die experimentell bestimmten NH_2 -Konzentrationen werden von dem Verbrennungsmechanismus vor allem für die brennstoffreichen Flammen recht gut wiedergegeben. In den stöchiometrischen und brennstoffarmen Flammen ist die Übereinstimmung weniger gut. Eine ähnliche Beobachtung konnte auch für Ammoniak, welches eng mit der NH_2 -Verbrennungschemie verknüpft ist, beobachtet werden.^[143] Die Ammoniak-Konzentrationen wurden in diesem Fall massenspektrometrisch bestimmt. Auch für Ammoniak wurden in den Ethylamin-Flammen deutlich höhere Maximalkonzentrationen als in den Dimethylamin-Flammen gefunden. Für die stöchiometrische Flamme beträgt der Unterschied einen Faktor Fünf (EA1.0: $5 \cdot 10^{-3}$, DMA1.0: $1 \cdot 10^{-3}$), in den brennstoffreichen Flammen ist der Unterschied noch größer ausgeprägt (EA1.3: $15 \cdot 10^{-3}$, DMA1.3: $1 \cdot 10^{-3}$).

Die Profilform für CN ist in den Flammen des primärenamins Ethylamin sehr ähnlich zu der oben gezeigten Mo1.3-Flamme. Dies deutet auf ähnliche Reaktionswege in beiden Flammen hin, die wenig sensitiv auf die ursprüngliche Brennstoffstruktur sind. Für CH und CN zeigt ein Vergleich mit kinetischen Simulationen für die EA1.3-Flamme eine exzellente Übereinstimmung der Profilform und -position (siehe Abbildung 5.8). Abweichungen ergeben sich für CH lediglich im Abgasbereich der Flamme, welches auf Randeinflüsse zurückzuführen ist. Für CN hingegen wurde eine Linie mit hoher J -Zahl gewählt, so dass der Einfluss von kaltem CN aus dem Randbereich reduziert wird. Im Vergleich zu der Simulation für die Mo1.3-Flamme ist die Übereinstimmung für Ethyl-

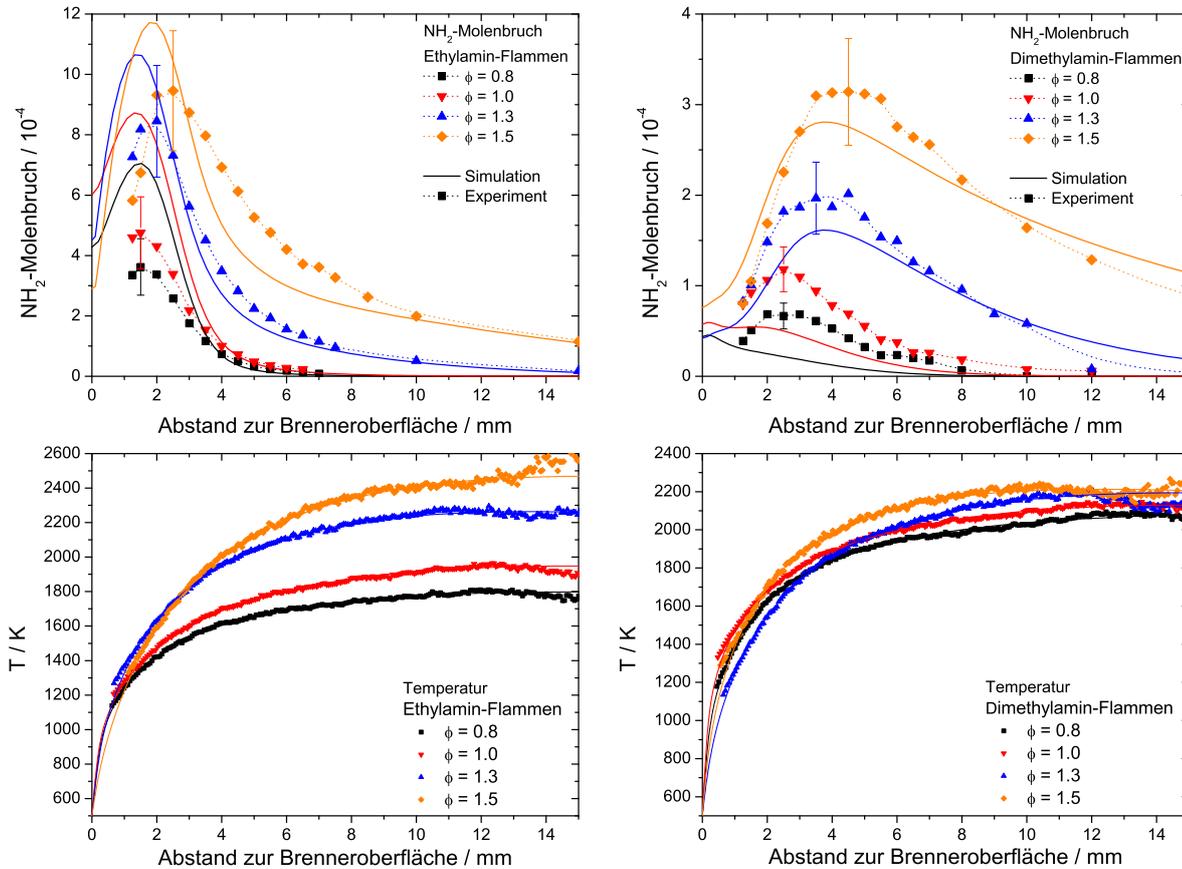


Abbildung 5.7.: Oben: Konzentrationsprofile von NH_2 . Unten: Temperaturprofile bestimmt mit NO-LIF von MOSHAMMER^[168]. Links: Profile für die Ethylamin-Flammen. Rechts: Profile für die Dimethylamin-Flammen.

amin deutlich besser. Da für beide Flammen dasselbe Messsystem verwendet wurde, ist davon auszugehen, dass die Abweichungen in der Mo1.3-Flamme hauptsächlich durch den unterschiedlichen Mechanismus verursacht werden und weniger durch einen systematischen Fehler im Experiment. Bei den absoluten Konzentrationen ergeben sich für die EA1.3-Flamme etwas größere Unterschiede zwischen Experiment und Simulation. Hier werden jeweils zu hohe Konzentrationen vorhergesagt (Faktor 1.5 für CN und Faktor 3 für CH). CN ist durch schnelle H-Abstraktionsreaktionen mit HCN verbunden. Für HCN wurden bei den von LUCASSEN *et al.*^[143] durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen ebenfalls signifikante Unterschiede zwischen Experiment und Simulati-

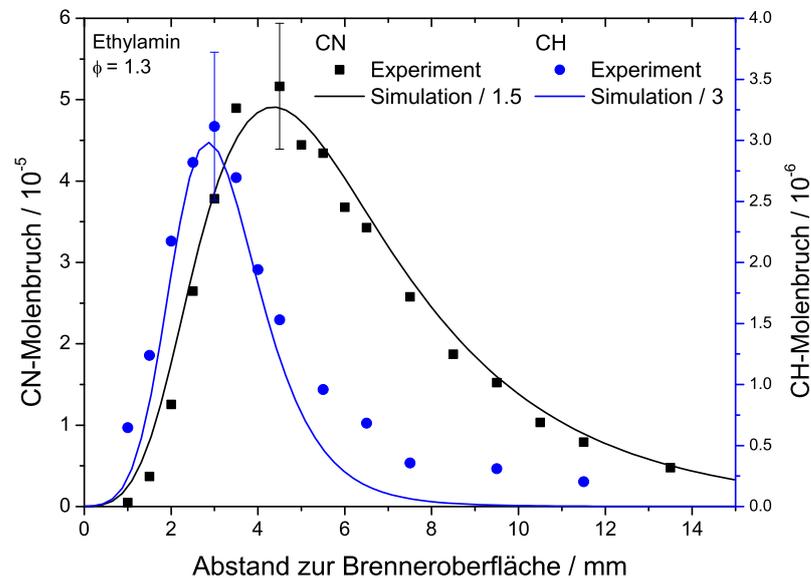


Abbildung 5.8.: Konzentrationsprofile von CH und CN in der Eth1.3-Flamme und Vergleich mit der Simulation.

on festgestellt. Die Simulation sagt in diesem Fall etwa um den Faktor Drei zu geringe HCN-Konzentrationen voraus.

Über Reaktionsflussanalysen konnten für die Brennstoffe Ethylamin und Dimethylamin die Hauptbildungs- und Abbaureaktionen der entsprechenden Moleküle ermittelt werden. Die entsprechenden Berechnungen wurden von Kuiwen Zhang durchgeführt und wurden auch zur Analyse der ersten Zerfallsschritte des Brennstoffmoleküls verwendet.^[143] Hier soll der Schwerpunkt auf den hierauf folgenden Reaktionen des brennstoffgebundenen Stickstoffs liegen. Für die beiden Brennstoffe Ethylamin und Dimethylamin sind die entsprechenden Reaktionswege in Abbildung 5.9 dargestellt.

Für das sekundäre Amin Dimethylamin führt der wichtigste Reaktionspfad über HCN. Dieses wiederum wird zum größten Teil zu NCO und dann weiter zu NH abgebaut. Über schnelle H-Abstraktionsreaktionen reagiert HCN darüber hinaus zu dem CN-Radikal, welches ebenfalls dominant weiter zu NCO oxidiert wird. Die Bildungs- und Abbaureaktionen für CN sind in den Flammen beider Brennstoffe sehr ähnlich. So erfolgt

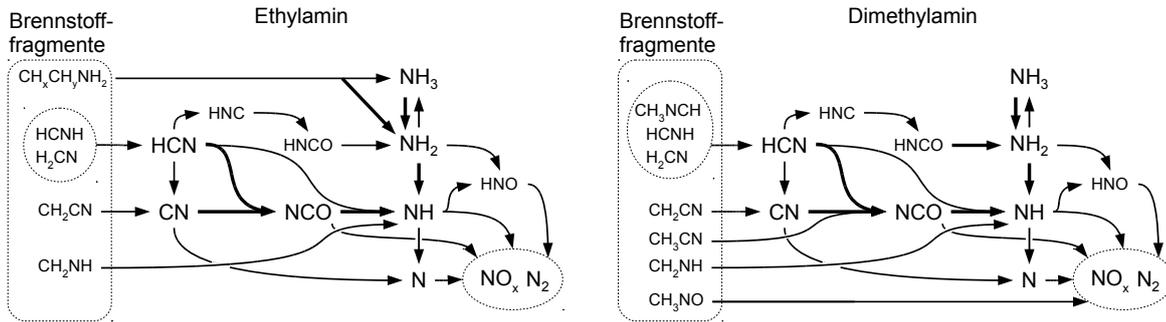


Abbildung 5.9.: Reaktionsflussanalysen für Ethylamin und Dimethylamin. Gezeigt sind Reaktionspfade mit einem Beitrag von $>10\%$. Dominierende Reaktionen mit einem Beitrag $>40\%$ sind durch fette Pfeile gekennzeichnet. Die Berechnung der Reaktionsflüsse erfolgte für die Flamme EA1.0 (links) und DMA1.0 (rechts).

die Bildung hauptsächlich aus HCN ($\sim 70\%$) und der Abbau fast vollständig zu NCO ($\sim 80\%$).

NH_2 ist ein zentrales Molekül in diesem Mechanismus. Dieses ist das wichtigste Vorläufermolekül des Schadstoffmoleküls Ammoniak. Darüber hinaus kann es zu NH oder HNO weiterreagieren, welche ihrerseits wichtige Vorläufermoleküle von NO_x sind. Durch Reaktion von NH_2 mit NO kann es dieses darüber hinaus zu N_2 und H_2O abbauen. In den Dimethylaminflammen wird NH_2 fast ausschließlich aus HNCO gebildet, welches über HNC aus HCN hervorgeht. Im Gegensatz hierzu wird NH_2 in den Flammen des primären Amins Ethylamin vornehmlich direkt aus Brennstofffragmenten der Form $\text{CH}_x\text{CH}_y\text{NH}_2$ (mit $x,y=1,2$) gebildet. Der Reaktionspfad über HCN und NCO ist in diesen Flammen weniger dominant.

Die Stöchiometrie bestimmt schließlich, ob bevorzugt NO_x oder N_2 gebildet wird. In brennstoffreichen Flammen ist die Bildung von N_2 naturgemäß begünstigt. Hier spiegelt sich in der relativen Wichtigkeit der einzelnen Reaktionen auch die Brennstoffstruktur wieder. In den Ethylaminflammen verläuft daher der wichtigste Pfad zur Bildung von NO über HNO, welches auch auf die höheren NH_2 -Konzentrationen zurückzuführen ist. Demgegenüber wird NO in den Dimethylaminflammen bevorzugt aus CH_3NO gebildet, welches in den Ethylaminflammen keine Rolle spielt. In den brennstoffreichen Flammen ($\phi = 1.3$) unterscheiden sich die experimentell bestimmten NO-Konzentrationen zwischen den beiden Brennstoffen praktisch nicht.^[143] In den mageren und stöchiometrischen Flammen ergibt sich allerdings ein etwas anderes Bild. In diesem Fall

werden in den DMA-Flammen jeweils signifikant höhere NO-Konzentrationen gefunden (NO-Maximalkonzentrationen: DMA0.8: 4 % – EA0.8: 2.5 %, DMA1.0: 4 % – EA1.0: 3 %). Teilweise wird dies auch auf die höheren Temperaturen in den DMA-Flammen zurückzuführen sein (siehe Abbildung 5.7). Um den Einfluss der Brennstoffstruktur auf die NO-Konzentration zu untersuchen und den Einfluss durch Temperatur und chemische Umgebung weitgehend auszuschließen, wurden dotierte Methanflammen simuliert (Brennstoff-N/CH₄ = 0.1).^[143] Hierbei zeigte sich, dass DMA eine höhere Tendenz zur Bildung von NO hat als EA. Der Unterschied ist jedoch kleiner ausgeprägt als in den untersuchten EA- und DMA-Flammen, welches darauf hindeutet, dass auch die Temperatur einen merklichen Einfluss hat. Darüber hinaus führt HCN als Dotiersubstanz zu höheren NO-Konzentrationen als NH₃. Hieraus lässt sich schließen, dass zumindest in brennstoffarmen Flammen stickstoffhaltige Brennstoffe, die bevorzugt über HCN statt NH₃ abgebaut werden, eine größere Tendenz zur Bildung von NO aufweisen. Dies steht im Gegensatz zur bisherigen Vermutung, dass die ursprüngliche Brennstoffstruktur nur einen geringen Einfluss auf die NO-Bildungstendenz hat, sondern hauptsächlich durch Stöchiometrie und Stickstoffgehalt des Brennstoffs bestimmt wird.^[44, 45]

5.3. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden quantitative Konzentrationen von vier wichtigen Radikalen in Flammen stickstoffhaltiger Brennstoffe ermittelt. Soweit bekannt, sind dies die ersten optischen Messungen von Minoritätenspezies in Flammen dieser Brennstoffe. Zur Detektion von CH und CN bietet sich der Wellenlängenbereich um 388 nm an, da sich hier die Übergänge aus dem B-X-Übergang beider Moleküle überschneiden. Hierdurch können beide Moleküle quasi simultan detektiert werden. Die Detektion von NH₂ erfolgte um 597 nm. Mit der Linie ^PQ_{1,N}(7) der (0 9 0)-Bande konnte hier eine Linie identifiziert werden, die nicht durch Interferenzen beeinträchtigt ist und für die Absorptionsquerschnitte mit guter Genauigkeit bekannt sind. Die Detektion von HCO hingegen gestaltet sich wegen der Überlagerung mit den Linien des NH₂-Radikals als problematisch. Hier zeigt sich, dass Detektionsstrategien für ein bestimmtes Molekül, die sich für Kohlenwasserstoffflammen bewährt haben, nicht direkt auf Flammen mit stickstoffhaltigen Brennstoff übertragen werden können. Durch die größere Fülle an in der Flamme

vorhandenen Spezies steigen auch die möglichen Interferenzen mit anderen Molekülen, welche die Wahl einer geeigneten Linie für quantitative Messungen erschweren.

Morpholin ist ein sehr gutes Modellsystem für die Untersuchung der Verbrennungschemie von oxygenierten und stickstoffhaltigen Brennstoffen. Ein Vergleich der Konzentrationsprofile von CH, CN, HCO und NH₂ in der Mo1.3-Flamme zeigt, dass HCO und NH₂ bereits sehr früh in der Flamme gebildet werden. CH erreicht etwas später sein Maximum, gefolgt von CN. Modellsimulationen für diese Flamme ergeben signifikante Unterschiede zwischen Experiment und Simulation sowohl in Form, Position und Wert. Der Unterschied für die Profilposition beträgt bis zu 1.2 mm und ist somit größer als die Messunsicherheit (≈ 0.5 mm). Während für HCO, CH und CN zu hohe Konzentrationen vorhergesagt werden, sind diese für NH₂ zu gering. In den parallel zu dieser Arbeit durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen^[7] wurden durch das Modell für HNCO und NH₃ ebenfalls zu geringe Konzentrationen vorhergesagt. Diese Moleküle sind im Mechanismus eng mit NH₂ verknüpft. An dieser Stelle ergänzen sich CRDS und Massenspektrometrie optimal und zeigen, dass insbesondere für den NH₂/NH₃-Kanal des Mechanismus' noch erheblicher Optimierungsbedarf besteht.

Um den Einfluss der Brennstoffstruktur genauer zu untersuchen, wurden Messungen an Flammen der beiden isomeren Amine Dimethylamin und Ethylamin durchgeführt. Als ein hervorragend geeignetes Radikal, mit dem Unterschiede untersucht werden können, bietet sich NH₂ an, welches sehr sensitiv auf die ursprüngliche Brennstoffstruktur ist. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Konzentrationsprofile von NH₂ mit numerischen Simulationen zeigt eine gute Übereinstimmung in Konzentration und Profilform. Die Stöchiometrieabhängigkeit bedarf allerdings noch Verbesserungen. Hier zeigte sich für NH₂ insbesondere in den mageren und stöchiometrischen Flammen Verbesserungsbedarf, während die Konzentrationen für brennstoffreiche Flammen recht gut wiedergegeben werden. Der Vergleich zwischen dem primären Amin Ethylamin und dem sekundären Amin Dimethylamin zeigt deutliche Unterschiede in der Profilform. Die Profile in den Ethylamin-Flammen sind signifikant schmaler und die Maxima werden bereits früher in der Flamme erreicht. Über eine Reaktionsflussanalyse wurde für Ethylamin die Bildung direkt aus C2-Brennstofffragmenten als wichtigster Bildungskanal identifiziert, während in den Dimethylaminflammen NH₂ hauptsächlich aus HNCO und damit aus dem HCN-Reaktionspfad erfolgt.

CH und CN werden mit dem aktuellen Mechanismus für Ethylamin in Profilform und -position sehr gut wiedergegeben. Unterschiede ergeben sich hier hauptsächlich in der absoluten Konzentration. Die Hauptbildungs- und Abbaureaktionen für CN unterscheiden sich hierbei nur wenig zwischen dem primären und sekundären Amin. In beiden Fällen ist der wichtigste Bildungskanal aus HCN und der Abbau erfolgt fast vollständig zu NCO.

Über massenspektrometrische Untersuchungen und kinetischen Simulationen^[143] konnte gezeigt werden, dass für magere Flammenbedingungen die Bildungstendenz von NO auch von der ursprünglichen Brennstoffstruktur abhängt. Stickstoffhaltige Brennstoffe, die bevorzugt über HCN abgebaut werden (z.B. DMA im Vergleich zu EA), scheinen eine höhere Tendenz zur Bildung von NO zu haben, als Brennstoffe, die im größeren Maße über NH₂ und NH₃ abgebaut werden. Dies steht im Gegensatz zum bisherigen Kenntnisstand^[44, 45] und macht deutlich, dass hier noch weiterer Forschungsbedarf besteht. Die einmalige Kombination von massenspektrometrischen und laserspektroskopischen Messtechniken hat sich hierfür als außerordentlich wertvolles Werkzeug erwiesen.^[144]

6. Bestimmung der absoluten Konzentration chemilumineszenter Moleküle

Chemilumineszenz ist ein prominentes Merkmal von Verbrennungsprozessen und kann in jeglicher Art von Flamme beobachtet werden. Sie ist verantwortlich für das charakteristische blaue Leuchten von Flammen, hervorgerufen durch elektronisch angeregte CH-Radikale. Brennstoffreiche Flammen sind oft von einem grünlichen Leuchten begleitet, welches auf C₂-Chemilumineszenz zurückzuführen ist. Im UV-Bereich, und damit unsichtbar für das menschliche Auge, emittieren elektronisch angeregte OH-Radikale. GAYDON^[12] gibt einen guten Überblick über Reaktionen und Spektroskopie von chemilumineszierenden Molekülen in Flammen. Chemilumineszenz kann beobachtet werden, wenn Moleküle durch eine chemische Reaktion in elektronisch angeregten Zuständen gebildet werden und unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehren. Da chemilumineszierende Moleküle durch spezifische Reaktionen gebildet werden, kann die Lichtemission als gezielter Sensor für diese Reaktionen genutzt werden. Hierdurch ergibt sich ein großes Potential für kostengünstige Sensoren zur Regelung und Überwachung von Verbrennungsprozessen.^[9,169-173]

Allerdings sind chemilumineszierende Moleküle in den meisten Verbrennungsmechanismen bislang nicht implementiert. Ein Grund hierfür ist, dass die Moleküle oft durch Seitenkanäle des Verbrennungsmechanismus gebildet werden. Da sich die Bildungsreaktionen gänzlich von den Hauptbildungsreaktionen für die entsprechenden Moleküle im Grundzustand unterscheiden, müssen chemilumineszierende Moleküle im Mechanismus als separate Spezies behandelt werden. Die reaktionskinetischen Daten und Hauptbildungsreaktionen sind daher immer noch in der Diskussion und bislang sind nur wenige

Studien zur Modellierung von Chemilumineszenz bekannt.^[174–180] Eine direkte Bestimmung der einzelnen Ratenkonstanten ist jedoch nicht möglich. Notwendig für die Validierung des Verbrennungsmechanismus sind daher verlässliche, quantitative Konzentrationen der entsprechenden Moleküle, welche sich mit Modellsimulationen vergleichen lassen. Grundsätzlich können zur Quantifizierung zwei verschiedene Verfahren angewandt werden: Entweder kann eine sorgfältige Kalibration des Detektionssystems erfolgen, so dass über die Anzahl der detektierten Photonen Rückschluss auf die Konzentration möglich ist, oder es erfolgt die direkte Quantifizierung über eine sensitive Absorptionstechnik wie z. B. CRDS. Eine kalibrationsfreie Methode wie CRDS ist im Allgemeinen zu bevorzugen, da diese weniger fehleranfällig ist.

Bislang sind nur wenige Studien bekannt, die quantitative Konzentrationen chemilumineszierender Moleküle experimentell bestimmt haben. Eine der wenigen Ausnahmen sind die Arbeiten von WALSH *et al.*^[175], SMITH *et al.*^[176,177] und DELEO *et al.*^[178]. In allen Studien wurden die Konzentrationen von OH^{*} und CH^{*1} durch Kalibration des Detektionssystems bestimmt. DELEO *et al.* vertrauten bei der Kalibration auf die bekannte absolute Strahlungsintensität einer Halogen- bzw. Deuterium-Lampe. Da diese jedoch experimentell nur schwierig überprüft werden kann, ist diese Methode in vielen Fällen wenig verlässlich. In den Arbeiten von WALSH und SMITH wurde als Kalibrationslichtquelle Rayleigh-Streuung an Stickstoff verwendet. Als Laserlichtquelle für die Streuung diente ein gepulster Farbstofflaser. Dieses Verfahren wurde bereits für die Quantifizierung von LIF-Untersuchungen verwendet.^[181–183] Vorteil dieser Methode ist, dass die Intensität eines Laserstrahls sehr präzise und einfach gemessen werden kann.

In dieser Arbeit wurden zwei Ansätze zur Quantifizierung verfolgt und die Ergebnisse bereits veröffentlicht.^[184] Zum einen wurden absolute Konzentrationen durch die oben genannte Kalibration des Detektionssystems erhalten. Anstatt eines gepulsten Farbstofflasers wurde in dieser Arbeit ein kontinuierlich strahlender, diodengepumpter Festkörperlaser (DPSS²) verwendet. Die Energie dieses Lasers ist deutlich konstanter als die eines gepulsten Farbstofflasers und lässt sich somit präziser bestimmen. Neben Rayleigh- wurde auch Raman-Streuung an Stickstoff zur Kalibration verwendet, wobei sich letzteres als zuverlässiger herausstellte. Zwar sind die Streuquerschnitte in diesem Fall geringer,

¹Chemilumineszente Moleküle werden in der Literatur oft durch ein hochgestelltes Sternchen gekennzeichnet. CH^{*} umfasst in diesem Fall sowohl Emission aus dem A- als auch dem B-Zustand.

²engl.: *diode pumped solid-state laser*

aber ungewolltes Streulicht kann sehr einfach eliminiert werden, da die Wellenlänge des Raman-Signals zum Anregungslicht verschoben ist.^[181]

Als Versuch zur direkten Quantifizierung wurde CRDS im mittleren Infrarot (MIR) als hochsensitive Absorptionstechnik getestet. CRDS hat den Vorteil, dass es kalibrationsfrei ist und damit weniger anfällig für Fehler ist. In der Literatur ist bis jetzt kein Versuch bekannt, chemilumineszierende Moleküle in Flammen direkt durch Absorption zu bestimmen. Dies stellt somit einen vollkommen neuen Ansatz dar. CRDS im MIR wurde zuerst von SCHERER *et al.* zur Detektion von CH₃ in Methanflammen demonstriert.^[185,186] Weitere Studien im MIR blieben bis jetzt aus.

6.1. CRD-Absorptionsspektroskopie im MIR

6.1.1. Experimentelles

MIR-Laserstrahlung wird durch Differenz-Frequenzmischung der Fundamentalen eines *geseedeten* Nd:YAG-Lasers (Spectra Physics, LAB 150-10, 10 Hz, 7 ns Pulslänge) mit der durchstimmbaren Strahlung eines Farbstofflasers (Coherent, ScanMate Pro) in LiNbO₃ erzeugt (siehe hierzu auch Kapitel 3.2). Als Laserfarbstoff wird Styryl 9 in DMSO verwendet. Hiermit lässt sich der Farbstofflaser zwischen 820 und 870 nm durchstimmen, wobei Pulsenergien von bis zu 15 mJ erzielt werden. Nach Frequenzmischung ergibt sich ein zugänglicher Wellenlängenbereich im MIR von 3.5–4.6 μm mit bis zu 0.6 mJ pro Puls. Durch vier 69.9° CaF₂-Prismen wird die MIR-Strahlung von verbliebener Farbstofflaser- und Nd:YAG-Laser-Strahlung separiert.

Zur optimierten Modenanpassung wird die MIR-Strahlung über ein Telekop (+200 mm und +100 mm CaF₂-Linsen) in den CRD-Resonator eingekoppelt. Eine Lochblende (200 μm) dient als Ortsfilterung zur Optimierung des Strahlprofils. Der Resonator besteht aus zwei hochreflektierenden, dielektrischen Spiegeln (Layertech, $R = 99.9\%$, Krümmungsradius 0.5 m). Der Laserstrahl verlässt den Resonator durch den zweiten Spiegel und wird mit einem Parabolspiegel auf den Detektor (Vigo, PVI-2TE-8) fokussiert. Das Signal wird mit einem Oszilloskop (Gage, CompuScope 12400) zeitaufgelöst aufgenommen. Typischerweise werden 20 Abklingkurven gemittelt und die Abklingzeit durch eine monoexponentielle Anpassung ermittelt (vergleiche hierzu Kapitel 4).

Φ	Druck mbar	Gasflüsse			Massenfluss $10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$	Kaltgasgeschwindigkeit bei 273.15 K cm/s
		Argon slm	Sauerstoff slm	Methan slm		
1.0	40	1.12	2.23	1.12	3.92	59.7

Tabelle 6.1.: Gasflüsse der untersuchten Methan-Sauerstoff-Flamme.

Die untersuchte Flamme wurde in einer Niederdruckkammer auf einem gesinterten Bronze-Matrix-Brenner (Durchmesser 6.5 cm) stabilisiert, mit welchem sich laminare, flache Flammen erzeugen lassen. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die Flammenbedingungen. Details zu der verwendeten Niederdruckkammer sind in Kapitel 3.1 zu finden.

6.1.2. MIR-CRDS-Sensitivität und Flammenspektren

Am erfolgversprechendsten für eine direkte Bestimmung der Konzentration eines chemilumineszenten Moleküls erscheint OH-A, da hierfür die höchste Konzentration erwartet wird. Da es für OH keinen erlaubten elektronischen Übergang vom A-Zustand in einen höher liegenden elektronischen Zustand gibt, bleibt als Alternative ein Vibrationsübergang im mittleren Infrarot. Da die Fundamentalbanden im MIR deutlich intensiver als Obertonbanden im NIR sind, ist in diesem Spektralbereich eine sensitivere Detektion möglich.

Um das erfolgversprechendste spektrale Fenster zur Detektion von OH-A zu identifizieren, wurden Absorptionsspektren von OH-X, OH-A und H₂O bei einer Temperatur von 2000 K simuliert. Die Spektren von H₂O und OH-X wurden mit der aktuellen HITEMP2010 Datenbank^[80,187] berechnet. Für OH-A wurden die Linienpositionen und die Besetzungsverteilung mit LASKINV2^[81] berechnet. Der Fehler in den OH-A-Linienpositionen wird auf $<0.05 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt. Dies ist weniger als die Linienbreite des verwendeten Lasersystems und somit ausreichend zur Linienidentifikation. Die Absorptionsquerschnitte wurden aus den Einstein-Koeffizienten der entsprechenden OH-X-Bande abgeschätzt. Die berechneten Spektren sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

Um Interferenzen zu vermeiden, muss ein spektraler Bereich mit nur wenigen Absorptionslinien von Wasser identifiziert werden. Die OH-A-Obertonbande ist von einer Wasser-Obertonbande um 5500 cm^{-1} überlagert und daher ungeeignet. Der R-Zweig der Fundamentalbande von OH-A ist ebenfalls von starken Wasserabsorptionen der O-H-Streck-

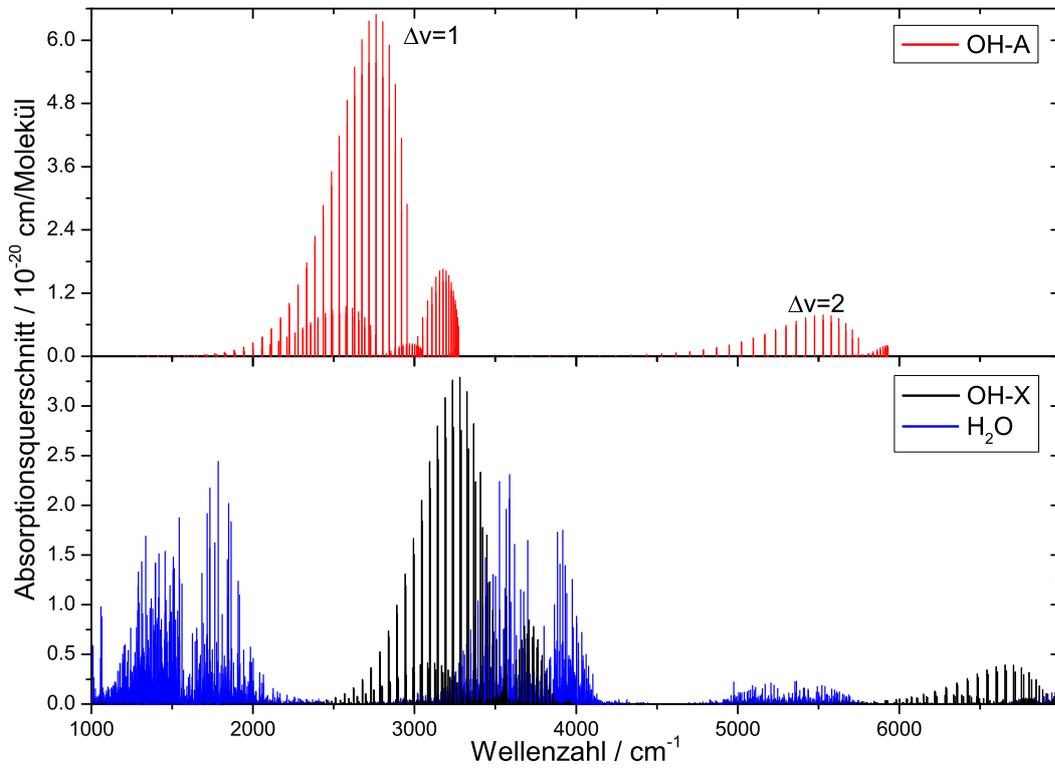


Abbildung 6.1.: Simulierte Absorptionsspektren von H₂O und OH-X (HITEMP2010^[80, 187]) und OH-A (LASKINv2^[81]). Die Absorptionsquerschnitte für OH-A wurden aus den Einstein-Koeffizienten der entsprechenden OH-X-Bande abgeschätzt.

schwingung zwischen 3000–4000 cm⁻¹ überlagert. Im Gegensatz hierzu wird der P-Zweig zwischen 2400–2600 cm⁻¹ nur von relativ schwachen Wasserabsorptionslinien überlagert. In diesem Bereich finden sich auch einige OH-X-Linien mit hoher J -Zahl und daher geringer Intensität. Dieser Bereich scheint deshalb am geeignetsten zur Identifikation von OH-A.

In Abbildung 6.2 sind Absorptionsspektren in einer stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme bei 40 mbar und verschiedenen Abständen zur Brenneroberfläche gezeigt. Das Spektrum wird durch die vielen Wasserlinien dominiert. Neben Wasser kann auch OH-X eindeutig identifiziert werden. Dies ist in den Spektralbereichen um 2620 und 2720 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. In diesen Bereichen sollten auch Linien von OH-A mit

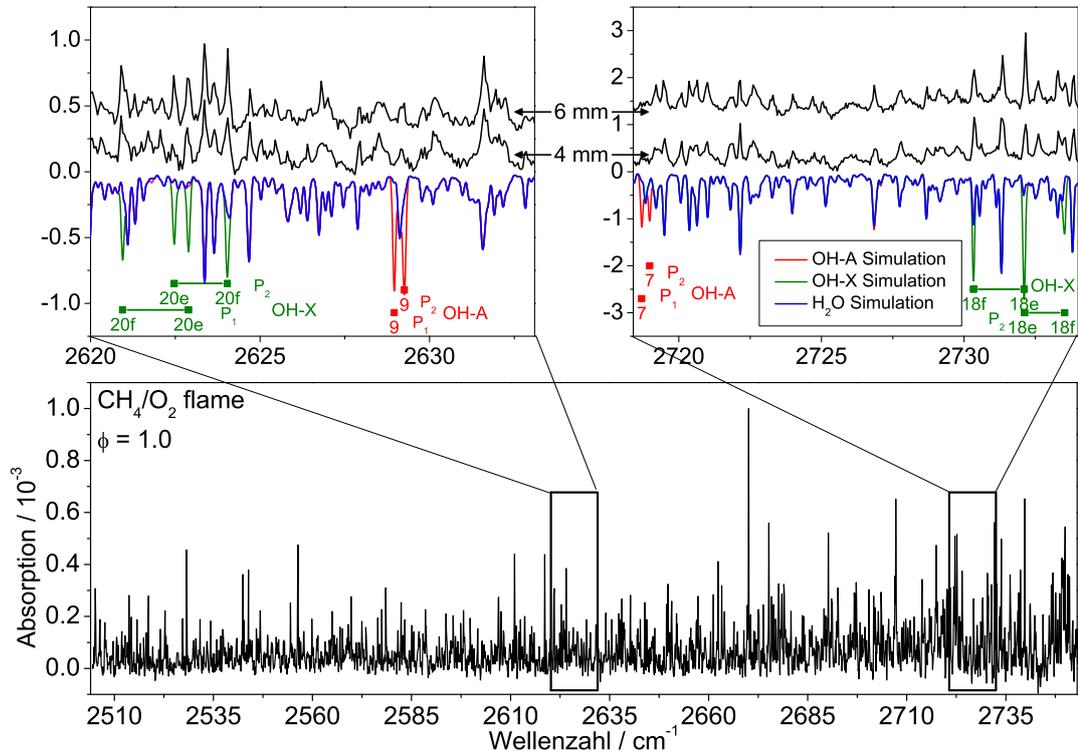


Abbildung 6.2.: Absorptionsspektren in einer stöchiometrischen Methan-Sauerstoff-Flamme bei 40 mbar. Zwei Wellenlängenbereiche sind mit hoher Auflösung bei 4 und 6 mm über der Brenneroberfläche dargestellt. Simulierte Spektren von H_2O , OH-X und OH-A sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

$N = 7$, bzw $N = 9$ vorhanden sein, können aber durch die starke Wasserabsorption und die offensichtlich zu geringe Sensitivität nicht identifiziert werden.

Die Sensitivität des CRD-Spektrometers kann durch

$$\sigma_{\min} = (1 - R_{\text{eff}})(\Delta\tau/\tau) \quad (6.1)$$

berechnet werden (siehe hierzu Kapitel 2.2.3). Bei 2630 cm^{-1} ergibt sich ein Wert von $R_{\text{eff}} = 99.9\%$ aus der Abklingzeit des leeren Resonators. Der Fehler in der Abklingzeit $\Delta\tau$ wird aus der Standardabweichung von mehreren Abklingkurven zu 1.5% bestimmt, wenn über jeweils 20 Kurven gemittelt wird. Hieraus ergibt sich eine minimal detektierbare Absorption von $1.5 \cdot 10^{-5}$. Für die OH-A-Linien $P_1(9)$ und $P_2(9)$ bedeutet dies einen

minimal detektierbaren Molenbruch von $2 \cdot 10^{-5}$. Die erwartete Konzentration von OH-A liegt im ppb-Bereich und ist somit um vier Größenordnungen geringer als die Detektionsgrenze. Es ist unwahrscheinlich, dass in den untersuchten Niederdruckflammen eine solche hohe Sensitivität erreicht werden kann. Selbst mit Spiegeln höherer Reflektivität und einem schmalbandigeren Laser bliebe stets die Untergrundabsorption durch Wasser, die sich in einer Flammenumgebung nicht verhindern lässt. Als Alternative wurde daher die Quantifizierung durch Kalibration des Chemilumineszenzdetektionssystems erreicht. Die Ergebnisse werden in dem folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.2. Chemilumineszenzmessungen

Die folgenden Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Julia Krüger durchgeführt und die Ergebnisse bereits veröffentlicht.^[184] Die Untersuchung der Chemilumineszenz bildet einen Schwerpunkt ihrer Dissertation.^[188] In dieser Arbeit soll das Hauptaugenmerk auf der Kalibration des Detektionssystems zur Bestimmung absoluter Konzentrationen liegen.

6.2.1. Experimentelles

Die Chemilumineszenzmessungen wurden in einer Niederdruckkammer durchgeführt, welche im Wesentlichen identisch zu der für die CRDS-Messungen verwendeten Kammer ist. Der Durchmesser des verwendeten Matrixbrenners beträgt ebenfalls 6.5 cm. Die Flammenbedingungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Chemilumineszenzmessungen sind prinzipiell mit einem sehr einfachen experimentellen Aufbau möglich, da nur eine Abbildungsoptik und ein Detektor benötigt

Φ	Druck mbar	Gasflüsse			Massenfluss $10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$	Kaltgasgeschwindigkeit bei 273.15 K cm/s
		Argon slm	Sauerstoff slm	Methan slm		
1.0	50	1.17	2.34	1.17	3.90	47.6
1.6	50	1.17	1.95	1.56	4.02	47.6

Tabelle 6.2.: Gasflüsse der untersuchten Methan-Sauerstoff-Flammen.

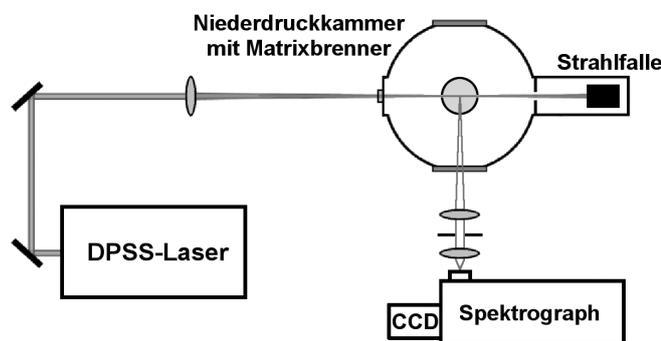


Abbildung 6.3.: Experimenteller Aufbau für die Chemilumineszenz-Messungen. Chemilumineszenz wird mittels zweier Linsen ($f = +500$ und $f = +100$) auf den Eintrittsspalt eines Spektrographen abgebildet und das orts- und wellenlängenaufgelöste Bild mit einer CCD-Kamera detektiert. Zur Kalibration des Detektionssystems wird ein kontinuierlich strahlender, diodengepumpter Festkörperlaser verwendet, dessen Laserstrahl mit einer Linse in die Brennerkammer fokussiert wird. Das Streulicht wird hinter einem Polarisations-*Scrambler* detektiert, um Polarisierungseffekte zu vermeiden.

werden. Zur Abbildung der kompletten Flamme empfiehlt sich die Verwendung einer CCD-Kamera. Zur Separation der Chemilumineszenz unterschiedlicher Moleküle können entweder Filter verwendet werden oder die Emission mit einem Spektrographen spektral aufgespalten werden. Im ersteren Fall muss der Transmissionsbereich des Filters sorgfältig gewählt werden und für eine quantitative Auswertung berücksichtigt werden. Bisherige quantitative Untersuchungen vertrauen ausschließlich auf Filter zur Aufnahme orts aufgelöster Messungen.^[175,176,178] Ein breitbandiger Untergrund oder Interferenzen mit Emissionen anderer Moleküle können in diesem Fall jedoch nur schwer erkannt und korrigiert werden.

Die Verwendung eines Spektrographen bietet den großen Vorteil, dass ein wellenlängenaufgelöstes Spektrum zur Verfügung steht, welches eine einfache Identifikation der Emissionssignale ermöglicht. In diesem Fall liefert eine Achse des Bildes die Wellenlängeninformation und die zweite Achse die Ortsinformation. Interferenzen können so leicht erkannt und berücksichtigt werden. Zudem kann mit einer einzigen Messung ein breiter Wellenlängenbereich und somit die Emissionen mehrere Moleküle gleichzeitig aufgenommen werden, während bei der Verwendung von Filtern für jedes Molekül der Filter gewechselt werden muss. Ein Nachteil ist jedoch, dass die Ortsinformation in diesem Fall

nicht mehr zwei- sondern nur noch eindimensional erhalten wird. Bei der Untersuchung einer praktisch eindimensionalen laminaren, flachen Flamme, wie in dieser Arbeit, stellt dies jedoch nur ein geringer Nachteil dar, so dass die Vorteile der Verwendung eines Spektrographen überwiegen.

Ein kritischer Faktor bei der Quantifizierung der Chemilumineszenz ist das Detektionsvolumen, welches direkt durch die Detektionsoptik bestimmt wird. Deswegen wurde ein besonderes Augenmerk auf die Optimierung der Detektionsoptik gelegt. Die Abbildung der Chemilumineszenz auf den Spektrographen erfolgte in der Arbeitsgruppe bisher mit einem Hohlspiegel ($f = 150$ mm). Gegenüber Linsen hat ein Hohlspiegel den Vorteil, dass dieser keine chromatischen Aberrationen aufweist und hohe Sammeleffizienzen realisiert werden können. Allerdings befindet sich die Flamme in diesem Fall zwischen Hohlspiegel und Detektion und blockiert hierdurch, je nach Position des Brenners, einen Teil des Lichts. Um diesen Effekt zu korrigieren, ist eine aufwändige Kalibration notwendig. Da das Licht auf seinem Weg zum Detektor zweimal die Flamme passieren muss, wirken sich zudem Reabsorptionseffekte umso stärker aus, die besonders für OH^* bei Atmosphärendruck einen erheblichen Einfluss haben können.^[189,190] Darüber hinaus kann mit diesem Aufbau nur eine vergrößernde Abbildung realisiert werden. Der auf der CCD-Kamera abgebildete Bereich der Flamme reduziert sich hierdurch auf 3 mm.^[191] Dies ist zu klein, um die Flamme vollständig abzubilden, so dass für jede Flamme mehrere Bilder aufgenommen werden müssen. Hierdurch entfällt der Vorteil der Ortsinformation in dem aufgenommenen Bild, da die Flamme nicht vollständig abgebildet werden kann.

Zur Bestimmung der Ortsauflösung der bisherigen Detektionsoptik, wurde eine fluoreszierende Kunststoffscheibe (Durchmesser 60 mm, Dicke 0.4 mm) ca. 10 mm oberhalb der Brenneroberfläche positioniert, die eine Flamme imitiert. Die grün leuchtende Scheibe ($\lambda_{\text{em}} > 550$ nm) wurde hierfür mit blauem Licht (Halogenlampe hinter einem BG 12-Filter) angeleuchtet. Durch die unterschiedlichen Wellenlängenbereiche von Emissionslicht der Scheibe und Anregungslicht kann die Detektion von ungewollten Reflexionen ausgeschlossen werden. Wie bei einer realen Messung an Flammen wurde der Brenner anschließend vertikal verschoben und die integrierte Intensität der zentralen 17 Bildpunkte gegen die relative Brennerposition aufgetragen. Wie an Abbildung 6.4 deutlich wird, ergibt sich eine Halbwertsbreite des Profils von 4.5 mm. Dies ist erheblich breiter als die Dicke der Scheibe von lediglich 0.4 mm. Die Ortsauflösung der verwendeten Optik ist somit völlig ungeeignet, um ortsaufgelöste Messungen an Flammen durchzuführen, da

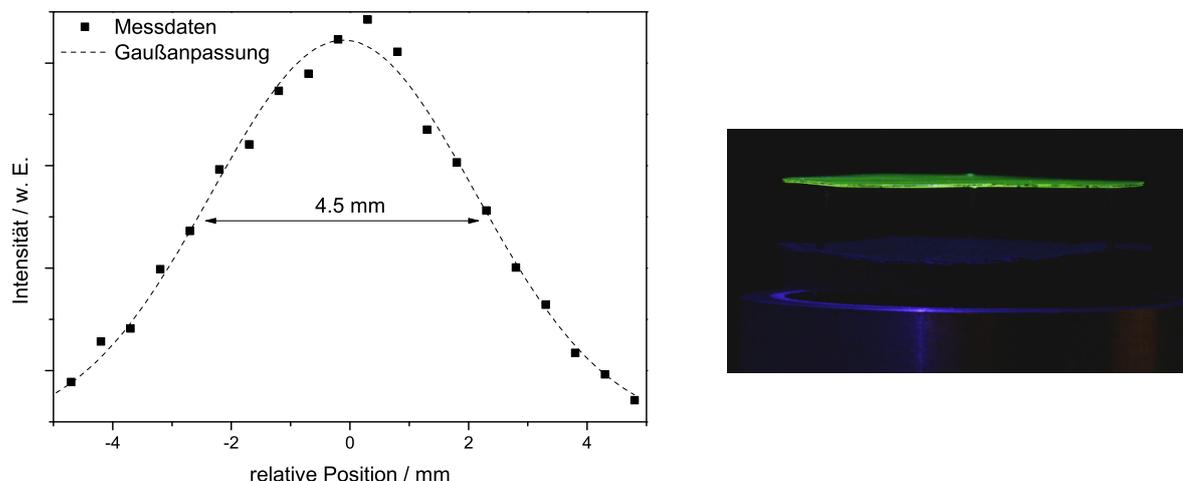


Abbildung 6.4.: Links: Höhenprofil einer leuchtenden Kunststoffscheibe (Durchmesser 60 mm, Dicke 0.4 mm) zur Bestimmung der Ortsauflösung der bisherigen, vergrößernden Detektionsoptik. Rechts: Foto der leuchtenden Kunststoffscheibe über dem Matrixbrenner.

die Flammenfront in den meisten Fällen schmäler als 4.5 mm ist. Grund für die schlechte Ortsauflösung ist die vergrößernde Optik, die sehr sensitiv auf die Position des Objektes reagiert. Für ausgedehnte Objekte, wie die untersuchte Flamme mit einem Durchmesser von etwa 65 mm, ist eine solche Optik somit ungeeignet.

Durch eine Linsenoptik kann hingegen eine verkleinernde Abbildung realisiert werden und die oben genannten Nachteile entfallen vollständig. Mit zwei Linsen ($f = +500$ mm und $f = +100$ mm) wird eine Verkleinerung von 5:1 erreicht. Durch eine Blende zwischen beiden Linsen wird die f -Zahl auf $f/10$ erhöht, um eine höhere Tiefenschärfe zu erzielen. Aus der Pixelgröße von $24 \mu\text{m}$, der f -Zahl, dem Abbildungsmaßstab und dem Objektstand wird die Tiefenschärfe über den Brennerdurchmesser abgeschätzt.^[192] Hieraus ergibt sich eine Ortsauflösung von etwa 0.5 mm. Durch das Abbild eines Kalibrationstargets auf der vorderen und hinteren Brennerkante wird zugleich die Schärfe der Abbildung überprüft und der Abbildungsmaßstab auf der CCD-Kamera (0.13 mm/px) bestimmt. Zur Kompensation der chromatischen Aberrationen der Linsen wird eine angepasste Linsenposition für den UV-Bereich verwendet, um eine gleichermaßen scharfe Abbildung für alle Wellenlängen zu gewährleisten.

6.2.2. Kalibration des Detektionssystems

Um aus den gemessenen Emissionsspektren absolute Konzentrationen zu berechnen, ist eine umfassende und sorgfältige Kalibration des Detektionssystems notwendig. Die wellenlängenabhängige, relative Effizienz der verwendeten Optik wird durch das bekannte Spektrum einer Halogen-Lampe im sichtbaren Spektralbereich und einer D₂-Lampe im UV bestimmt. Für eine absolute Kalibration muss die Signalstärke bei Detektion eines einzelnen Photons bestimmt werden. Als Lichtquelle mit bekannter Anzahl ausgesandter Photonen eignen sich Rayleigh- oder Raman-Streuung. In dieser Arbeit wird ein DPSS-Laser (Coherent, Verdi V10) verwendet, dessen Energie deutlich konstanter ist als die eines gepulsten Farbstofflasers, welcher in bisherigen Arbeiten Verwendung fand.^[175,176] Der verwendete Laser emittiert bis zu 10 W bei 532 nm. Um Einflüsse durch die Polarisation des Laserlichts zu verhindern, wird ein Polarisations-*Scrambler* (Thorlabs, DPU 25-A) vor dem Spektrographen positioniert. Aus linear polarisiertem Licht wird hiermit Licht mit einer zufälligen Mischung von Polarisationen erzeugt. Der Laserstrahl des DPSS-Lasers wird mit einer Linse ($f = +500$ mm) in die Niederdruckkammer fokussiert und das Streulicht im rechten Winkel hierzu detektiert. Die Kammer wird mit Stickstoff bei Drücken zwischen 300 und 950 mbar gefüllt.

Das integrierte Signal ist proportional zur Anzahl eingestrahelter Photonen, der Anzahl N₂-Moleküle in dem abgebildeten Probenvolumen V_R , dem Streuquerschnitt pro Raumwinkel ($\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}$) und dem Term $\Omega\varepsilon\eta$, welcher den detektierten Raumwinkel, die Effizienz der Optik und die Signalstärke des Detektors für ein einzelnes Photon wiedergibt.

$$S_R = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right) \cdot N_R V_R \cdot \frac{I_L}{h\nu_L} \cdot \Omega\varepsilon\eta \quad (6.2)$$

$$= \underbrace{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right) \frac{l\Omega\varepsilon\eta}{kTh\nu_L}}_D \cdot p \cdot E_L \quad (6.3)$$

N_R ist die Teilchendichte von N₂ im Detektionsvolumen V_R , welches sich aus dem Laserstrahldurchmesser und der Länge des abgebildeten Strahls l ergibt. Die Laserenergie pro Laserstrahlfläche A ist gegeben durch $I_L = E_L/A$. Über die Planck'sche Konstante h und die Laserfrequenz ν_L wird die Laserenergie in die Anzahl eingestrahelter Photonen überführt. Mit dem idealen Gasgesetz kann die Teilchendichte über den Druck p ausgedrückt werden: $p = NkT$, mit der Boltzmann-Konstante k und der Tempe-

ratur T . Die Rayleigh- und Raman-Streuquerschnitte sind in der Literatur sehr genau bekannt. Für Raman-Streuung beträgt der Streuquerschnitt des Q-Zweiges von N_2 $(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}) = (3.71 \pm 0.06) \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$ ^[193]. Der Rayleigh-Streuquerschnitt wird aus dem Brechungsindex von N_2 ^[194] nach den Arbeiten von PENNEY^[195, 196] berechnet. Bei 532 nm ergibt sich $(6.21 \pm 0.12) \times 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{sr}$. Bei der hohen f -Zahl der verwendeten Optik ist der Einfluss der Mittelung über mehrere Raumwinkel auf den Streuquerschnitt vernachlässigbar.^[182]

Der Term $\Omega\varepsilon\eta$ umfasst alle unbekannt Parameter und muss daher durch Kalibration bestimmt werden. Hierfür wird die Signalstärke S_R gegen $p \cdot E_L$ aufgetragen (siehe Abbildung 6.5). Zur Bestimmung von S_R wird in den wellenlängenaufgelösten Bildern jeweils die Intensität über die gesamte Laserstrahlhöhe integriert. Für die Rayleigh-Messungen muss zusätzlich der Beitrag durch diffuses Streulicht abgezogen werden. Hierfür wird in den Bildern der Bereich ober- und unterhalb des eigentlichen Laserstrahls herangezogen. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich dann die Kalibrationskonstante D . Der Fehler in $p \cdot E_L$ wird auf 5 % abgeschätzt. Die Messunsicherheit der Signalstärke wird von dem Fehler in der Kalibration der relativen Detektionseffizienz dominiert und wird auf 15 % abgeschätzt. Um die durch Raman- und Rayleigh-Streuung ermittelten Werte besser vergleichen zu können, werden die Steigungen jeweils mit dem entsprechenden Streuquerschnitt normiert. Es ergibt sich $D_{\text{Raman}}/\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = (2.64 \pm 0.53) \times 10^{30} \text{ sr}/\text{cm}^2\text{barJ}$ und $D_{\text{Rayleigh}}/\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = (2.42 \pm 0.48) \times 10^{30} \text{ sr}/\text{cm}^2\text{barJ}$. Der Unterschied beträgt ca. 10 %. Ein Grund hierfür kann sein, dass ungewolltes Streulicht in den Rayleigh-Messungen nicht vollständig subtrahiert werden konnte. Auch wenn der Unterschied nur klein ist und noch innerhalb der berechneten Fehlergrenzen liegt, wurde für die weiteren Berechnungen der Wert aus der Raman-Kalibration verwendet, da dieser unabhängig von jeglichem Streulichteinfluss ist und somit als präziser angesehen wird. Insgesamt wird der Fehler dieser Kalibrationsmethode auf 20 % abgeschätzt.

Das detektierte Chemilumineszenz-Signal wiederum ist proportional zum emittierenden Volumen V_{CL} , der Teilchendichte des emittierenden Moleküls in diesem Volumen N_{CL} , der Quantenausbeute ϕ und dem Term $\Omega\varepsilon\eta$. Letzterer ist identisch zu der Kalibrationsmessung. Über den Quotienten $t/\tau_{\text{rad,eff}}$ werden die Anzahl der Emissionsereignisse in dem Integrationszeitbereich t berücksichtigt. Hierbei ist $\tau_{\text{rad,eff}}$ die effektive Fluoreszenzlebenszeit, die sowohl von strahlungsloser Deaktivierung (*Quenching*) als auch vom Einstein A_{21} -Koeffizienten des Übergangs abhängt. Die Quantenausbeute kann durch

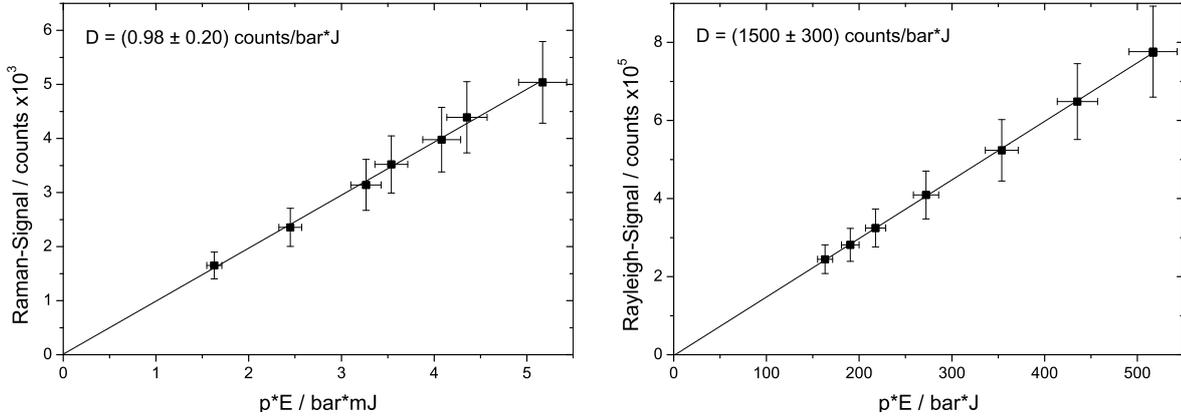


Abbildung 6.5.: Lineare Auftragungen der Signalintensität gegen $p \cdot E$ zur absoluten Kalibrierung des Detektionssystems mittels Raman-Streuung (links) und Rayleigh-Streuung (rechts).

$\phi = \tau_{\text{rad}}/\tau_{\text{rad,eff}}$ ausgedrückt werden. Hier ist τ_{rad} die Fluoreszenzlebenszeit des Moleküls ohne *Quenching*, welche für alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle mit einem Fehler $< 10\%$ bekannt ist. Hierdurch vereinfacht sich Gleichung 6.4 indem $\tau_{\text{rad,eff}}$ entfällt:

$$S_{CL} = \frac{1}{4\pi} \cdot \Omega \varepsilon \eta \cdot V_{CL} \cdot N_{CL} \cdot \phi \cdot \frac{t}{\tau_{\text{rad,eff}}} = \frac{1}{4\pi} \cdot \Omega \varepsilon \eta \cdot V_{CL} \cdot N_{CL} \cdot \frac{t}{\tau_{\text{rad}}} \quad (6.4)$$

Ein kritischer Parameter bei dieser Berechnung ist das Detektionsvolumen V_{CL} . Bei der verwendeten Detektionsoptik mit hoher f -Zahl kann dieses in guter Näherung durch einen Quader mit den Dimensionen $s \times d \times l$ angenähert werden. Diese Parameter sind der Brennerdurchmesser d , die Länge s , welche sich aus dem Spalt des Spektrographen ergibt und der Höhe l , welche durch den Abbildungsmaßstab bestimmt wird. Der Abbildungsmaßstab und der detektierte Raumwinkel ändern sich praktisch linear über die Länge des Brenners, so dass sich dessen Variation herausmittelt. Der Wert s kürzt sich bei der Berechnung der Teilchendichte N_{CL} aus dem detektierten Chemilumineszenzsignal S_{CL} heraus, da dieser für Kalibrations- und Flammenmessung identisch ist. Der Abbildungsmaßstab l kann sehr genau mit einem Kalibrationstarget bestimmt werden, welches auf dem Brenner platziert wird. Somit ergibt sich zur Berechnung der Teilchendichte:

$$N_{CL} = \frac{S_{CL}}{ld} \cdot \frac{\tau_{\text{rad}}}{t} \cdot \frac{4\pi \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)}{D \cdot kT \cdot h\nu_L} \quad (6.5)$$

Das Chemilumineszenzsignal S_{CL} wird jeweils durch Integration über die individuellen Banden der entsprechenden Moleküle erhalten. Die Temperaturprofile, welche zur Berechnung des Molenbruchs aus der Teilchendichte und zur Simulation der Konzentrationsprofile notwendig sind, wurden in der Dissertation von KÖHLER mit einer Genauigkeit von 5 % durch NO-LIF-Messungen bestimmt.^[73] Zusätzlich wurden die Temperaturen in dieser Arbeit auch mit Laserabsorptionsspektroskopie im mittleren Infrarot bestimmt. Die entsprechenden Profile sind in Kapitel 7.1.4 dargestellt.

6.2.3. Absolute Konzentrationprofile von OH^* , CH^* und C_2^*

Emissionsspektren der untersuchten Methan-Sauerstoff-Flammen mit Stöchiometrien von $\phi = 1.0$ und $\phi = 1.6$ sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Falschfarbendarstellungen setzen sich jeweils aus zwei Aufnahmen, für den UV- und den sichtbaren Wellenlängenbereich, zusammen und liefern sowohl orts- als auch wellenlängenaufgelöste Informationen. Ein vertikaler Schnitt ergibt das Höhenprofil für das Molekül, während ein horizontaler Schnitt das Emissionsspektrum liefert, welches eine eindeutige Identifikation erlaubt. In der stöchiometrischen Flamme wird die Emission von OH^* dominiert. Emissionsbanden mit $\Delta v = -2$ (260 nm), $\Delta v = -1$ (280 nm) und die intensive Bande $\Delta v = 0$ (310 nm) können identifiziert werden. In der brennstoffreichen Flamme werden die Emissionen von CH^* und C_2^* deutlich intensiver. Die CH^* -Emission besteht im Wesentlichen aus Übergängen aus zwei elektronischen Zuständen, wobei die Emission aus dem CH-A-Zustand (430 nm) deutlich intensiver als der CH B-X-Übergang (390 nm) ist. Die Emission der $\text{C}_2(\text{d-a})$ -Swan-Banden erstreckt sich oberhalb von 450 nm bis weit in den roten Spektralbereich.

Durch Integration über die entsprechenden Banden können absolute Konzentrationsprofile der Moleküle erhalten werden (siehe Abbildung 6.7). In beiden Flammen ist die Konzentration von OH-A am höchsten. Des Weiteren wird das Konzentrationsmaximum früher als bei den anderen Molekülen erreicht. In der brennstoffreichen Flamme ist die Konzentration von OH-A nur noch etwa halb so groß. Wie erwartet, hat die Stöchiometrie den stärksten Einfluss auf die C_2 -Konzentration. Diese steigt etwa um den Faktor 18 von der stöchiometrischen zur brennstoffreichen Flamme.

Das Konzentrationsverhältnis zwischen CH-B und CH-A ist in beiden Flammen etwa 0.1. Profilform und -position hingegen sind praktisch identisch, welches auf identische Bil-

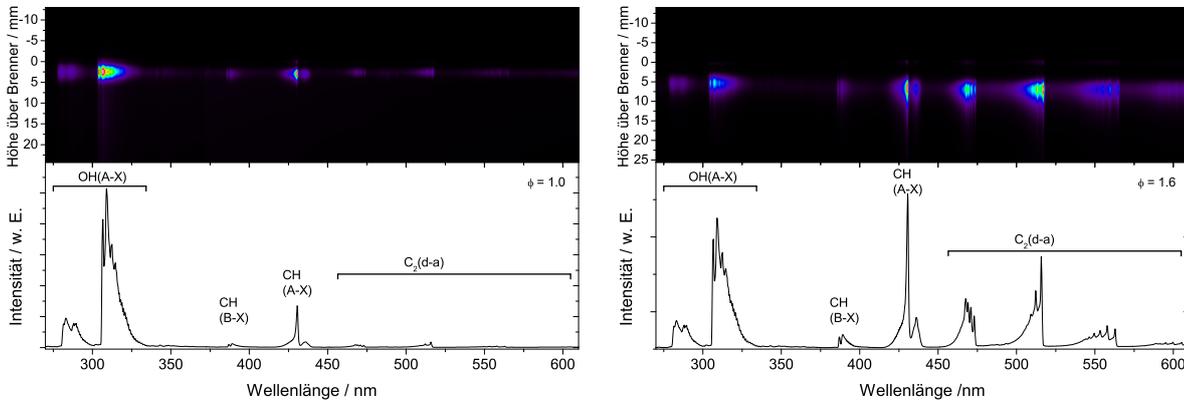


Abbildung 6.6.: Orts- und wellenlängenaufgelöste Spektren in den untersuchten Methanflammen (links: $\phi = 1.0$, rechts: $\phi = 1.6$). Die Falschfarbendarstellung (oben) gibt die Intensität wieder und setzt sich jeweils aus zwei einzelnen Bildern zusammen. Ein vertikaler Schnitt hierdurch ergibt das Höhenprofil des Moleküls, während ein horizontaler Schnitt (unten) das wellenlängenaufgelöste Spektrum ergibt, welches eine eindeutige Identifikation der Signale ermöglicht.

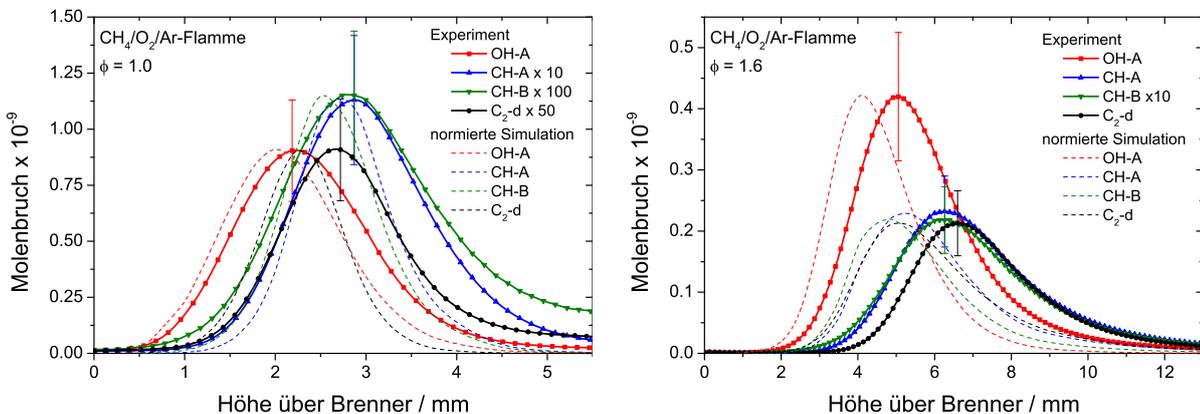


Abbildung 6.7.: Konzentrationsprofile von OH-A, CH-A, CH-B und C_2 -d in den untersuchten Methanflammen (links: $\phi = 1.0$, rechts: $\phi = 1.6$). Zum Vergleich sind die simulierten Profile (gestrichelte Linien) dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die simulierten Profile jeweils auf die gemessene Konzentration normiert. Die genauen Werte finden sich zum Vergleich in Tabelle 6.3.

dungsreaktionen hindeutet. CROSLY *et al.* schlugen vor, dass die unterschiedlichen Konzentrationen auf unterschiedliche Ratenkonstanten in den Bildungsreaktionen zurückzuführen sein könnten.^[197] Zusätzlich muss auch elektronischer Energietransfer (EET) vom B- in den A-Zustand berücksichtigt werden. Durch LIF-Messungen wurde hierfür ein Wert von bis zu 20 % ermittelt.^[197,198]

Eine einfachere Erklärung kann allerdings in der Energiedifferenz der beiden Zustände gefunden werden. Diese beträgt ca. 2500 cm^{-1} . Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Entartung ergibt sich bei einer Flammentemperatur von 2100 K aus der Boltzmann-Verteilung ein Verhältnis von 0.09. Dies ist sehr nah an dem experimentell bestimmten Wert. Hieraus kann geschlossen werden, dass CH^* nahe am thermischen Gleichgewicht gebildet wird. Dies ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit einer kürzlichen Untersuchung der spektralen Struktur der Chemilumineszenzemission verschiedener Radikale von BROCKHINKE *et al.*^[190] Diese zeigte für CH^* eine Verteilung nahe dem thermischen Gleichgewicht.

Die untersuchten Profile werden zusätzlich mit Modellberechnungen eines kürzlich entwickelten Reaktionsmechanismus' verglichen.^[180] Die normierten Profile sind in Abbildung 6.7 gezeigt, während in Tabelle 6.3 die Profilpositionen, Halbwertsbreiten und Maximalkonzentrationen verglichen werden. Im Gegensatz zu der Untersuchung von KATHROTIA *et al.*^[180] erlauben die vorliegenden experimentellen Daten einen wesentlich besseren Vergleich mit der Simulation, da nicht nur relative, sondern absolute Konzentrationsprofile vorliegen, die zudem mit einer deutlich besseren Ortsauflösung gemessen wurden.

Die Positionen der simulierten Konzentrationsprofile aller Moleküle sind zu nah an der Brenneroberfläche lokalisiert. Während der Unterschied in der stöchiometrischen Flamme nur etwa 0.3 mm beträgt, sind dies bis zu 2 mm in der brennstoffreichen Flamme. Dies ist deutlich größer als der angenommene Fehler in der Position von 0.5 mm für die experimentell bestimmten Profile. Die allgemeine Profilform hingegen stimmt recht gut überein, auch wenn die simulierten Profile etwa 10–30 % schmaler sind.

Für die berechneten Konzentrationen ergibt sich ein sehr uneinheitliches Bild. Für OH-A werden um den Faktor Zwei zu hohe Konzentrationen vorausgesagt, unabhängig von der Stöchiometrie. Für $\text{C}_2\text{-d}$ hingegen sind die Konzentrationen der Simulation zu niedrig. Der Unterschied beträgt einen Faktor 1.3 in der stöchiometrischen und 1.9 in der brennstoffreichen Flamme. Für CH-A und -B werden in der stöchiometrischen Flamme zu

Tabelle 6.3.: Vergleich zwischen den gemessenen und simulierten^[180] Konzentrationsprofilen für die untersuchten Methanflammen.

		ϕ 1.0		ϕ 1.6	
		Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
OH-A	Position / mm	2.3	2.0	5.3	4.1
	max. Molenbruch	$9.0 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$4.2 \cdot 10^{-10}$	$8.6 \cdot 10^{-10}$
	FWHM / mm	1.7	1.5	3.2	2.5
CH-A	Position / mm	2.9	2.6	6.6	4.5
	max. Molenbruch	$1.1 \cdot 10^{-10}$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$
	FWHM / mm	1.8	1.2	3.6	2.9
CH-B	Position / mm	2.9	2.6	6.6	4.6
	max. Molenbruch	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$
	FWHM / mm	2.0	1.2	4.0	2.7
C₂-d	Position / mm	2.7	2.4	6.9	5.3
	max. Molenbruch	$1.8 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	$2.1 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-10}$
	FWHM / mm	1.5	1.1	3.5	3.0

hohe Konzentrationen vorhergesagt, in der brennstoffreichen Flamme hingegen eine zu geringe Konzentration. Auch der relative Trend, dass in der brennstoffreichen Flamme mehr CH-A und CH-B als in der stöchiometrischen Flamme vorliegen, wird nicht bestätigt. Offensichtlich wird von dem aktuellen Mechanismus die Stöchiometrieabhängigkeit noch nicht gut wiedergegeben. Das Verhältnis zwischen CH-B und -A wird hingegen etwas besser vorausgesagt. Hier ergibt sich ein Wert von 0.077 in der stöchiometrischen Flamme (experimentell: 0.11) und in der brennstoffreichen Flamme 0.095 (experimentell: 0.096).

In der Untersuchung von SMITH *et al.* wurden ähnliche Unterschiede gefunden. In dieser Studie wurden drei laminare Methan-Luft-Niederdruckflammen ($\phi = 0.81$, $\phi = 1.07$ und $\phi = 1.28$) untersucht. Diese Flammen wurden ebenfalls mit dem Mechanismus von KATHROTIA *et al.* simuliert.^[180,199] Konsistent mit diesen Ergebnissen werden zu frühe Positionen aller chemilumineszenten Moleküle und zu hohe Konzentrationen für OH-A vorhergesagt.

Aus diesen Ergebnissen wird ersichtlich, dass das aktuelle Modell noch substanzieller Verbesserungen bedarf, um Chemilumineszenz verlässlich voraussagen zu können. Ne-

ben den Ratenkonstanten für die direkten Bildungsreaktionen müssen auch die Vorläufermoleküle betrachtet werden. Für OH-A ist dies vor allem CH, durch die Reaktion $\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH-A} + \text{CO}$. Während die Konzentration von CH experimentell gut quantifiziert werden kann und in vielen Fällen ebenfalls gut modelliert wird, trifft dies für viele andere Vorläufermoleküle nicht zu. So spielt für CH-A/CH-B das Molekül C_2H über die Reaktion $\text{C}_2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{CH-A/CH-B} + \text{CO}$ eine wichtige Rolle. Daneben sind auch C_2 , CH_2 und C_3 relevant. Zusätzlich ist eine Verbesserung der Datenlage zu Energietransfer und Quenching notwendig, da dies, im Sinne des Reaktionsmechanismus, eine wichtige Abbaureaktion für chemilumineszente Moleküle darstellt. Während für CH und OH in vielen Fällen Daten vorhanden sind^[200], sind Informationen für C_2 deutlich spärlicher. Die vorgestellte Methode zur Bestimmung absoluter Konzentrationen chemilumineszierender Moleküle hat sich als verlässlich erwiesen. Die Unsicherheit in der Raman-Kalibration beträgt insgesamt etwa 20 %. Dieser Fehler wird hierbei dominiert durch den Fehler in der Detektionseffizienz, während die Fehler im Druck und in der Laserenergie nur einen geringen Beitrag liefern. Die Strahlungslebenszeiten der untersuchten Moleküle sind mit einem Fehler <10 % behaftet. Zusätzlich ergeben sich die Unsicherheiten im Probevolumen von etwa 10 % und in der Temperatur von 5 %. Aus der Quadratwurzel der Fehlerquadratsumme ergibt sich insgesamt ein Fehler in den bestimmten Konzentrationen von 25 %. Die gute Genauigkeit dieser Konzentrationsbestimmung wird eine wertvolle Restriktion für die weitere Optimierung der Bildungsreaktionen chemilumineszierender Moleküle im Verbrennungsmechanismus sein.

6.3. Fazit

Absolute Konzentrationsprofile von OH-A, CH-A, CH-B und C_2 -d wurden durch Kalibration des Detektionssystems mittels Raman-Streuung an N_2 bestimmt. Im Gegensatz zu vorherigen Messungen konnten entscheidende Verbesserungen vorgenommen werden. Vorherige Untersuchungen vertrauten bei der Kalibration allein auf Rayleigh-Streuung^[175,176], welche jedoch durch ungewolltes Streulicht einen systematischen Fehler zur Folge haben kann. Durch die Verwendung von Raman-Streuung wurde dies vermieden. Zusätzlich wurde anstelle eines gepulsten Farbstofflasers ein kontinuierlich strahlender DPSS-Laser verwendet, dessen Energie deutlich stabiler und präziser zu bestimmen ist.

Die Ortsauflösung wurde entscheidend verbessert und ist nun deutlich höher als in der Arbeit von KATHROTIA *et al.* ^[180], in welcher die gleichen Flammen untersucht wurden. Der absolute Fehler in der Konzentration wird auf 25 % abgeschätzt und ist somit geeignet zum Vergleich mit Modellberechnungen und zur Erhärtung verbesserter Bildungsmechanismen. Dies umfasst auch die der Chemilumineszenz vorgelagerten Reaktionen. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Profile mit einer aktuellen Simulation der Flammen^[180] zeigt einen deutlichen Verbesserungsbedarf des Mechanismus auf. Die simulierten Profile aller chemilumineszenten Moleküle sind zu nah an der Brenneroberfläche lokalisiert. Während der Unterschied für die stöchiometrische Flamme nur etwa 0.3 mm ausmacht, sind es in der $\phi = 1.6$ Flamme bis zu 2 mm. Auch bei den absoluten Konzentrationen werden deutliche Abweichungen festgestellt. So ist die modellierte OH-A-Konzentration in beiden Flammen um den Faktor Zwei zu hoch, während für C₂-d zu geringe Konzentrationen vorhergesagt werden. Für CH-A und CH-B werden in der stöchiometrischen Flamme zu hohe Konzentrationen, in der brennstoffreichen jedoch zu geringe Konzentrationen modelliert, so dass selbst der relative Trend zwischen den beiden Flammen falsch wiedergegeben wird. Die erhaltenen Daten können somit einen wertvollen Beitrag zur Modellentwicklung liefern, da diese Schwachpunkte erstmals präzise aufzeigen.

Als Methode zur direkten Quantifizierung von OH-A durch eine Absorptionstechnik wurde CRDS um 3.9 μm getestet. Soweit bekannt, ist dies die erste Untersuchung in Flammen bei dieser Wellenlänge mit einer hochsensitiven Absorptionstechnik. Neben H₂O konnten auch Signale von OH-X identifiziert werden. Die Sensitivität des Systems von $1.5 \cdot 10^{-5}$ ist jedoch zu gering für die Detektion der sub-ppb-Konzentrationen von OH-A. Darüber hinaus wird die effektive Sensitivität durch Wasser-Untergrundabsorption begrenzt, so dass es unwahrscheinlich erscheint, dass sich OH-A je durch Absorption in den untersuchten Niederdruckflammen identifizieren lassen wird. MIR-CRDS hat jedoch ein großes Potential in der Detektion anderer Minoritätenspezies, welche sich im UV-Vis-Bereich nur schwer oder gar nicht detektieren lassen. Mögliche Zielmoleküle wären beispielsweise CH₃ oder das im Niedertemperaturbereich entstehende Peroxidradikal HO₂. Das in dieser Arbeit neu aufgebaute Lasersystem bietet in dieser Hinsicht vielfältige Möglichkeiten.

7. Laserdiagnostik im MIR mit einem Quantenkaskadenlaser

In diesem Kapitel werden die Absorptionsmessungen im mittleren Infrarot mit dem neuen Quantenkaskadenlasersystem vorgestellt. Zunächst werden die Messungen an laminaren Niederdruckflammen erläutert, mit denen die Bestimmung zweidimensionaler Konzentrations- und Temperaturverteilungen demonstriert werden konnte. Abschließend werden Messungen an einer oszillierenden Atmosphärendruckflamme diskutiert und das Potential des neuen Systems für zeitaufgelöste Messungen aufgezeigt.

7.1. Untersuchungen in laminaren Niederdruckflammen

Die Untersuchungen an laminaren Niederdruckflammen eignen sich hervorragend zur Charakterisierung des Lasersystems, da diese Flammen in der Arbeitsgruppe bereits gut untersucht sind. Zunächst erfolgt die spektrale Identifizierung der detektierten Moleküle. Anschließend werden tomographische Messungen vorgestellt, die notwendig sind, um quantitative Daten aus den Absorptionsmessungen zu erhalten. Abschließend werden systematische Messungen von Temperatur und Spezieskonzentration an verschiedenen Flammen vorgestellt, um das Potential des Lasersystems zu demonstrieren. Hierbei erfolgt ein Vergleich mit zuvor massenspektrometrisch bestimmten Konzentrationen. Dieses ist aktuell die Standardmethode zur Detektion von stabilen Spezies in laminaren Niederdruckflammen.

7.1.1. Flammenbedingungen

Zur Charakterisierung des Quantenkaskadenlasersystems wurden laminare, flache Niederdruckflammen auf einem Brenner aus gesinterter Bronzematrix stabilisiert. Der Brenner lässt sich innerhalb der Niederdruckkammer sowohl vertikal als auch horizontal mit einem Schrittmotor verfahren. Verwendet wurden zwei Matrixbrenner: Ein Matrixbrenner mit einem Durchmesser von 65 mm und ein zweiter Brenner mit einer zentralen Matrix (Durchmesser 66 mm) und einem umgebenden Matrixring (Breite 20 mm). Hierdurch kann ein die Flamme umgebender Gasfluss (*coflow*) realisiert werden. Weitere Details zu der Brennerkammer sind in Kapitel 3.1 aufgeführt. Die entsprechenden Gasflüsse der untersuchten Flammen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Brennstoff	Φ	Abkürzung	Gasflüsse			Massenfluss $10^{-3} \text{ g/cm}^2 \text{ s}$	Druck mbar
			Ar slm	O ₂ slm	Brennstoff slm		
Methan	1.2	Me1.2	1.21	2.26	1.36	3.09	50
Methan	1.6	Me1.6	1.21	2.01	1.61	3.00	50
Propen	1.2	Prp1.2	1.21	2.86	0.76	3.73	50
Propen	1.8	Prp1.8	1.21	2.58	1.03	3.79	50
Propen	2.3	Prp2.3	1.21	2.39	1.22	3.83	50
Dimethylether	0.93	DME0.93	1.21	2.72	0.85	3.79	33.33
Dimethylether	1.16	DME1.16	1.21	2.56	0.99	3.83	33.33
Dimethylether	1.40	DME1.40	1.21	2.42	1.13	3.86	33.33
Dimethylether	1.63	DME1.63	1.21	2.29	1.25	3.89	33.33
Dimethylether	1.86	DME1.86	1.21	2.18	1.36	3.92	33.33

Tabelle 7.1.: Flammenbedingungen der untersuchten Niederdruckflammen. Die angegebenen Flüsse beziehen sich auf einen Brennerdurchmesser von 6.6 cm. Die Kaltgasgeschwindigkeit bei 300 K beträgt für die Methan- und Propen-Flammen 0.52 m/s und zwischen 0.77–0.78 m/s bei den Dimethylether-Flammen.

7.1.2. Spektrale Identifikation

In dieser Arbeit wurden insgesamt drei Spektralbereiche betrachtet. Für die Detektion von CO eignet sich die Fundamentalbande im Bereich von 4.5 μm . Neben CO lässt sich hier auch CO₂ detektieren. Beide Moleküle sind wichtige Verbrennungsprodukte, deren Verhältnis ein Indikator für die Vollständigkeit einer Verbrennung ist. In Abbildung 7.1

(oben) ist das Absorptionsspektrum zwischen $2230\text{--}2233\text{ cm}^{-1}$ ($4.48\text{ }\mu\text{m}$) in einer brennstoffreichen Propen-Niederdruck-Flamme dargestellt. Das Spektrum setzt sich aus zwei Messungen bei unterschiedlichen Basistemperaturen des Laserchips zusammen. Jedes Spektrum wurde durch Mittelung von 20 000 Einzelpulsen erhalten, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Ein Vergleich mit simulierten Spektren mit Hilfe der HITEMP-Datenbank^[187] zeigt eine exzellente Übereinstimmung. Die HITEMP-Datenbank enthält deutlich mehr Absorptionslinien als die HITRAN-Datenbank und ist für hohe Temperaturen (bis 2600 K) optimiert. Es können mehrere Dutzend Linien auf CO_2 -Absorption der ν_4 -Bande zurückgeführt werden. Vor allem bei hohen Temperaturen ergibt sich für CO_2 ein sehr kompliziertes Spektrum. Das Spektrum von CO ist naturgemäß deutlich übersichtlicher und auf den R-Zweig der Fundamentalbande zurückzuführen. Neben Übergängen aus dem Grundzustand können bei Flammentemperaturen auch Absorptionslinien aus vibrationsangeregten Zuständen ($v'' = 1$ und $v'' = 2$) beobachtet werden.

C_2H_2 ist ein wichtiges Intermediat bei Rußbildungsprozessen. Zur Detektion wurde der Wellenlängenbereich bei $7.84\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Darüber hinaus lassen sich in diesem Wellenlängenbereich auch CH_4 und H_2O detektieren. Durch Vergleich des gemessenen Absorptionsspektrums (siehe Abbildung 7.1, unten) mit simulierten Spektren mit Hilfe der HITRAN^[112] (CH_4 und C_2H_2) bzw. HITEMP-Datenbank^[187] (H_2O) lassen sich diese drei Moleküle eindeutig identifizieren. Einige wenige schwächere Linien in diesem Spektralbereich werden von der Simulation nicht vorhergesagt und sind vermutlich auf fehlende Linien von C_2H_2 oder CH_4 in der Datenbank zurückzuführen. Insgesamt ist die Übereinstimmung jedoch sehr gut. Die Absorptionslinien von CH_4 entstammen in diesem Spektralbereich aus der ν_4 -Bande, während Übergänge von C_2H_2 auf die Kombinationsbande $\nu_4 + \nu_5$ zurückgeführt werden können. Darüber hinaus werden Linien von H_2O der ν_2 -Bande identifiziert. Von allen Molekülen können einige Linien auch auf Übergänge aus vibrationsangeregten Zuständen zurückgeführt werden.

Formaldehyd ist ein wichtiger Schadstoff, welcher vor allem bei der Verbrennung von oxygenierten Brennstoffen prominent vertreten ist. Im MIR existieren die ν_2 -Bande zwischen 5.5 und $6\text{ }\mu\text{m}$ und die ν_1 - und ν_5 -Bande bei $3.6\text{ }\mu\text{m}$. Die ν_2 -Bande ist hierbei etwas intensiver und liegt im zugänglichen Wellenlängenbereich von Quantenkaskadenlasern. In dem gewählten Bereich bei $5.9\text{ }\mu\text{m}$ lässt sich der P-Zweig der ν_2 -Bande detektieren. In den gezeigten Absorptionsspektren in einer brennstoffreichen DME-Niederdruckflamme

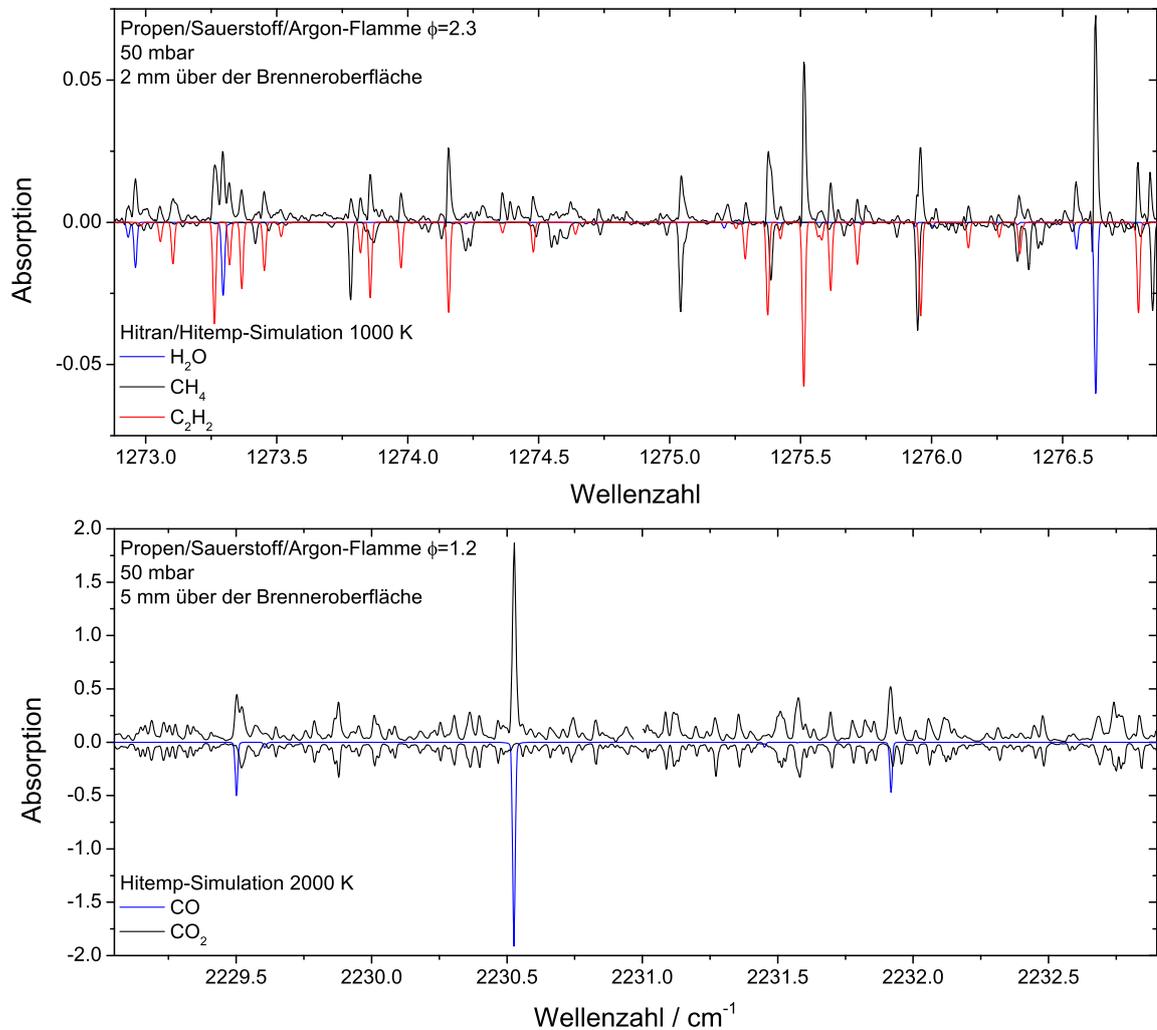


Abbildung 7.1.: Absorptionsspektren in brennstoffreichen Propen-Flammen in zwei untersuchten Wellenlängenbereichen nach Mittelung über je 20 000 Einzelpulse. Das Spektrum bei $7.84 \mu m$ (oben) setzt sich aus zwei Messungen bei Lasertemperaturen von 10 und $30^\circ C$ zusammen. Für das Spektrum bei $4.48 \mu m$ (unten) wurden zwei Messungen bei 12 und $27^\circ C$ Lasertemperatur zu einem Spektrum zusammengesetzt. HITRAN/HITEMP-Simulationen^[112, 187] für die beiden Wellenlängenbereiche belegen die sehr gute Übereinstimmung und machen eine eindeutige Identifizierung der Moleküle möglich.

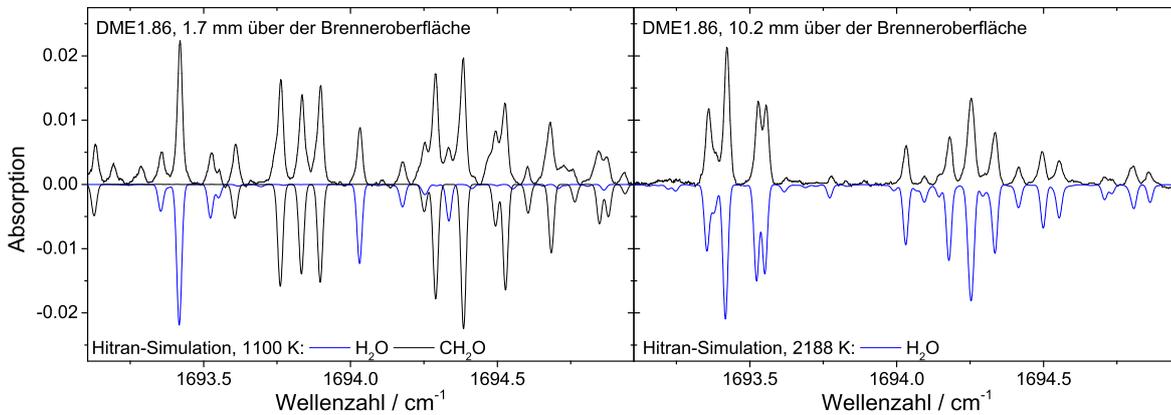


Abbildung 7.2.: Absorptionsspektren bei $5.90\ \mu\text{m}$ in der DME1.86-Flamme bei 1.7 und 10.2 mm über der Brenneroberfläche. Die eindeutige Identifikation der Linien erfolgt durch Vergleich mit simulierten Spektren für CH_2O (HITRAN)^[112] und H_2O (HITEMP)^[187].

(Abbildung 7.2) lassen sich neben CH_2O auch Absorptionslinien von H_2O (ν_2 -Bande dominant) identifizieren. Vor allem im Abgasbereich werden diese Linien prominenter, während die Linien von CH_2O verschwinden. Die Identifikation der Linien erfolgte wiederum durch Vergleich mit simulierten Spektren.

7.1.3. Kaltgasabsorption und tomographische Rekonstruktion

Zwar stellen laminare, flache Niederdruckflammen ein zum größten Teil homogenes Untersuchungsobjekt dar, trotzdem können der Randbereich und das die Flamme umgebende Kaltgas in der Niederdruckkammer Absorptionsmessungen beeinflussen. Anhand des NH_2 -Radikals wurden in Kapitel 5 bereits Untersuchungen in Flammen stickstoffhaltiger Brennstoffe diskutiert. Radikale können sich allerdings nicht in der Niederdruckkammer anreichern, da diese in dem umgebenden Kaltgas nicht stabil sind. Zudem sind durch den schnellen Anstieg der Zustandssumme mit steigender Temperatur Absorptionslinien von polyatomaren Molekülen, wie beispielsweise C_2H_2 oder CH_4 , sehr temperatursensitiv. Insofern ist bei stabilen Molekülen, wie sie mit dem QCL-System detektiert werden können, eine eingehende Betrachtung unbedingt notwendig. Im Folgenden sollen der Einfluss quantifiziert und Strategien zur Minimierung aufgezeigt werden. Diese erfolgen sowohl auf Seite des experimentellen Aufbaus als auch bei der Datenauswertung.

Ein möglicher Ansatz ist, das radiale Absorptionsprofil eines Moleküls durch tomographische Rekonstruktion zu ermitteln. Die Wahl einer Linie mit hoher Grundzustandsenergie kann zusätzlich helfen, den Einfluss von Kaltgasabsorption zu minimieren.^[201] Diese sind bei den kälteren Temperaturen in dem die Flamme umgebenden Kaltgas nicht besetzt. Ein alternativer Ansatz wurde von LI *et al.*^[202] verfolgt, welche den Laserstrahl eines TDL mit zwei Saphirstäben durch die Flamme leiteten. Tomographische Messungen wurden durchgeführt, indem die Saphirstäbe in die Flamme geschoben wurden. Auch Absorption von dem die Flamme umgebenden Kaltgas wird so unterbunden. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die Flamme durch die Saphirstäbe gestört wird. Zudem sind im Wesentlichen nur Messungen im Abgas möglich, da andernfalls die Saphirstäbe den Brenner berühren würden. Da Saphir Wellenlängen bis maximal 6 μm transmittiert, schränkt dies den nutzbaren Wellenlängenbereich zusätzlich ein.

In dieser Arbeit wurde daher ein anderer Ansatz verfolgt. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erwähnt, wird der Laserstrahl innerhalb der Niederdruckkammer durch ein Rohr an den Brenner herangeführt. Durch einen schwachen Stickstoffstrom (0.02 slm) wird verhindert, dass sich hierin Kaltgas anreichert und so zu dem gemessenen Absorptionssignal beitragen kann. Ohne die Spülung des Absorptionsweges ist die Absorption von „kalten“ Absorptionslinien so stark, dass eine verlässliche Auswertung nicht mehr möglich ist.

Für die tomographischen Messungen wird der Brenner lateral in Schritten von 1.5 mm relativ zum Laserstrahl verschoben und an jeder Position werden Spektren aufgenommen. Das radiale Absorptionsprofil einer Linie wird hierbei nicht nur von dessen Konzentration, sondern im starken Maße auch von dessen Absorptionsquerschnitt bestimmt. Da die Flamme im Zentrum heißer als am Rand ist, ist der Einfluss für Absorptionslinien aus niedrig liegenden Energieniveaus („kalte“ Absorptionslinien) besonders stark, da diese in den kalten Randbereichen einen höheren Absorptionsquerschnitt aufweisen. Bei Übergängen aus höher liegenden Energieniveaus („heiße“ Absorptionslinien), beispielsweise aus vibrationsangeregten Zuständen, wäre dies entsprechend umgekehrt. Um die Abel-Inversion fehlerfrei durchführen zu können, ist es notwendig, dass die Absorption einer Linie am Rand der Flamme auf Null absinkt (oder zumindest einen konstanten Wert annimmt). Eine „heiße“ Absorptionslinie kann aus diesem Grund die bessere Wahl sein, auch wenn die Absorptionsquerschnitte im Allgemeinen deutlich kleiner sind als die von „kalten“ Absorptionslinien.

Darüber hinaus kann die Kaltgasabsorption aus dem Randbereich der Flamme auch mit einem die Flamme umgebenden Gasfluss, im Folgenden *coflow* genannt, reduziert werden. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Matrixbrenner konstruiert, der neben der zentralen Bronzematrix zusätzlich einen umgebenden Matrixring (Breite 20 mm) enthält. In Abbildung 7.3 sind exemplarisch die radialen Absorptionsprofile für zwei Absorptionslinien von CO in der Me1.6-Flamme bei 10 mm über der Brenneroberfläche mit und ohne *coflow* dargestellt. Als Gas für den *coflow* wurde Stickstoff gewählt. Die Kaltgasgeschwindigkeit des *coflow* beträgt hierbei 0.47 m/s. Als „kalte“ Linie wurde der Übergang $1 \leftarrow 0$, R(25) ($E'' = 1247.0592 \text{ cm}^{-1}$) gewählt und als „heiße“ Linie der Übergang $2 \leftarrow 1$, R(35) ($E'' = 4533.8982 \text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich ist der Absorptionsquerschnitt für beide Linien als Funktion der Temperatur aufgetragen. Während für die Linie $1 \leftarrow 0$, R(25) der Querschnitt sein Maximum bei etwa 1200 K erreicht, liegt das Maximum für die Linie $2 \leftarrow 1$, R(35) oberhalb von 2000 K. Bei Raumtemperatur ist der Absorptionsquerschnitt für diese Linie praktisch Null.

Am gravierendsten ist der Einfluss des *coflow* auf das Absorptionsprofil der „kalten“ Absorptionslinie. Ohne *coflow* weist dieses nur eine sehr geringe Variation der Absorption von der Brennermitte zum Rand auf. Im Randbereich steigt die Absorption sogar an. Ein solches Profil lässt sich durch Abel-Inversion nicht entfalten, da am Rand kein konstanter Wert erreicht wird. Mit dem *coflow* kann die Absorption aus dem Randbereich deutlich reduziert, jedoch nicht vollständig zurückgedrängt werden. Für die „heiße“ Linie ist der Einfluss hingegen weniger stark. Die Absorption sinkt durch den *coflow* jedoch schneller auf Null. Vergleichbares lässt sich auch für die anderen untersuchten Moleküle beobachten.

Wie bereits in Kapitel 7.1.2 erwähnt, enthalten die aufgenommenen Spektren eine sehr große Anzahl von Absorptionslinien. In diesem Fall empfiehlt es sich, das gesamte Spektrum über die Abel-Inversion zu entfalten und so für jede Position in der Flamme das entsprechende Absorptionsspektrum zu berechnen. Für die Abel-Inversion wird auf die Matrix-Methode von DASCH^[61] mit den Korrekturen von VILLARREAL und VARGHESE^[62] zurückgegriffen, da diese Methode, für die entsprechend große Anzahl Daten, sehr schnell und robust ist (zur Erläuterung der Methode siehe Kapitel 2.2.2). Auf diese Weise wird ein dreidimensionaler Datensatz erhalten, welcher für jede Position in der Flamme (als Funktion der Höhe über dem Brenner und Abstand zur Brennermitte) und jeder Wellenzahl in dem betrachteten Bereich die entsprechende Absorption enthält.

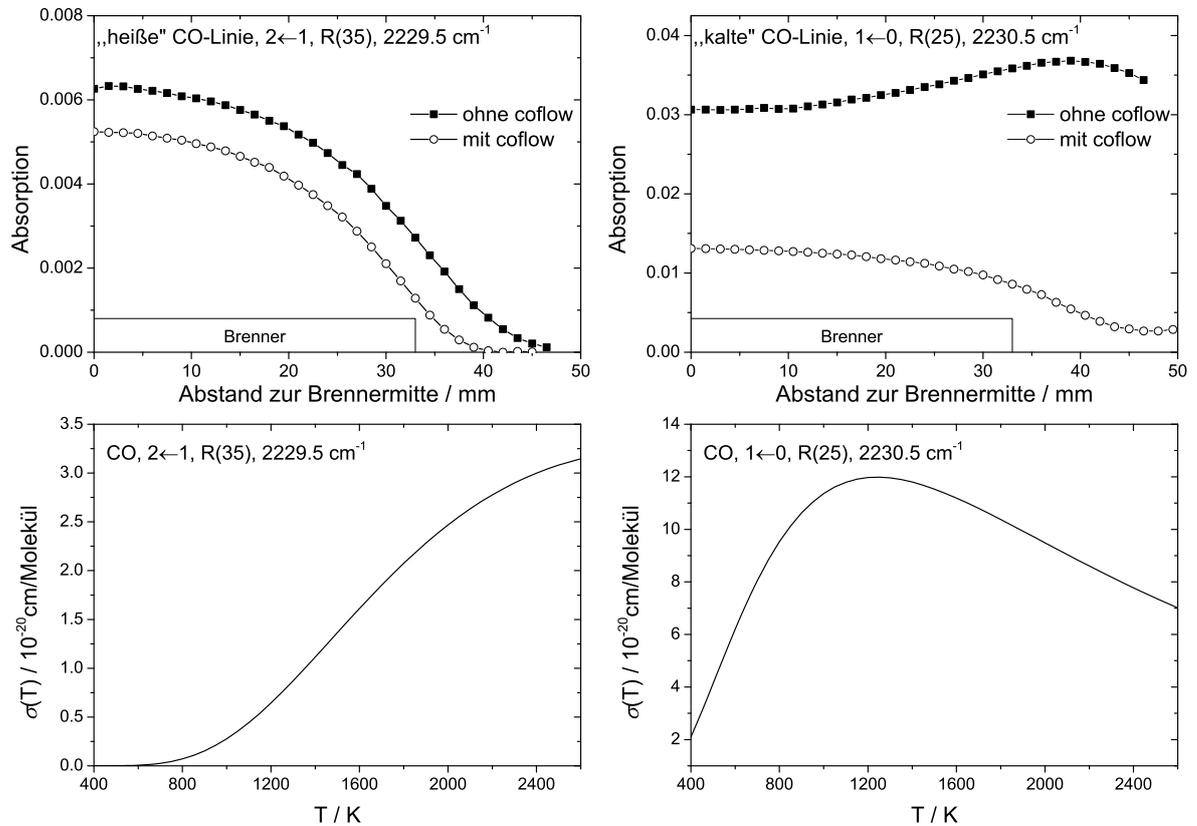


Abbildung 7.3.: Oben: Absorptionsprofil von zwei ausgewählten CO-Absorptionslinien relativ zur Brennermitte für die Me1.6-Flamme bei 10 mm über der Brenneroberfläche, zum einen mit *coflow* (Kreise) und ohne *coflow* (Quadrate). Gezeigt ist der Verlauf für eine „heiße“ CO-Linie (links) und eine „kalte“ CO-Linie (rechts). Unten: Absorptionsquerschnitt $\sigma(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur für die o. g. „heiße“ CO-Linie (links) und die „kalte“ CO-Linie (rechts).^[80]

Diese Methode ist verlässlicher als wenn vor dem Entfaltungsprozess versucht werden würde, für jede einzelne Linie die integrierte Absorption zu bestimmen und diese anschließend über die Abel-Inversion zu entfalten.¹ Grund hierfür ist, dass über die tatsächliche Form des Radialprofils wenig bekannt ist. Wird hingegen das vollständige Spektrum entfaltet, ergibt sich für jede Position in der Flamme ein Absorptionsspektrum, über dessen Form viel bekannt ist (Form und Positionen der einzelnen Linien). Auf diese Weise können deutlich rauschärmere Radialprofile erhalten werden. Auf eine zusätzliche Glättung

¹Dieses Verfahren wurde bei den Messungen an NH_2 in Kapitel 5.2.1 durchgeführt, da in diesem Fall nur die Absorption einer einzelnen Linie bestimmt wurde. In diesem Fall wird durch die Entfaltung direkt das radiale Profil dieser Linie erhalten.

der Spektren oder Radialprofile, wie in der Literatur oft angewandt, wurde in dieser Arbeit verzichtet, da dies eine zusätzliche Fehlerquelle darstellt.

7.1.4. Temperaturmessung

Im Folgenden wird die Bestimmung der Temperatur durch QCL-Absorptionsspektroskopie vorgestellt und mit zuvor durchgeführten LIF-Messungen verglichen. Mit der im vorherigen Abschnitt erläuterten Methode kann für jeden Punkt in der Flamme das durch Abel-Inversion entfaltete Absorptionsspektrum erhalten werden. Diese Spektren geben die Absorption an einem bestimmten Punkt in der Flamme wieder und können somit durch simulierte Absorptionsspektren angepasst werden. Hierfür wurde ein Programm geschrieben, welches die spektralen Parameter der HITRAN/HITEMP-Datenbank^[80] nutzt und die Spektren nach der Levenberg-Marquardt-Methode anpasst (siehe Anhang A.6). Als freie Parameter für die Anpassung werden die spektrale Breite des Lasers, die Temperatur und die Konzentrationen der einzelnen Moleküle verwendet. Die relativen Linienintensitäten ergeben sich aus der Temperatur. Die Dopplerbreite der Linien werden über die Temperatur und Masse des Moleküls für jede Linie vorgegeben. Auf diese Weise lassen sich sowohl Temperatur als auch Molekülkonzentration ermitteln.

In Abbildung 7.4 b-d ist die Anpassung exemplarisch für CO und CO₂ bei 4.48 μm in der Me1.2-Flamme bei 5.2 mm über der Brenneroberfläche und verschiedenen Abständen zur Brennermitte im Wellenzahlbereich 2231.4 – 2232.0 cm^{-1} dargestellt. Die Übereinstimmung ist als sehr gut zu bezeichnen. Durch den Entfaltungsprozess ist hierbei das Spektrum im Flammenzentrum (Abbildung 7.4 b) etwas stärker verrauscht als in Richtung Flammenrand. In diesem Spektralbereich befinden sich die CO-Linien $2 \leftarrow 1$, R36 und $3 \leftarrow 2$, R49. Die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus beträgt 4177,9 cm^{-1} , so dass sie für den für Messungen in Flammen relevanten Temperaturbereich eine ausgezeichnete Temperatursensitivität besitzen (siehe Abbildung 7.5, links).

Die Temperatursensitivität lässt sich idealerweise durch das Verhältnis $(dR/R)/(dT/T)$ beschreiben, also in der normierten Änderung in dem Intensitätsverhältnis der Linien (dR/R) zur normierten Temperaturänderung (dT/T) .^[202] Bei einem Wert von 4 resultiert eine Messunsicherheit in dem Linienverhältnis R von 1 % in einer Unsicherheit in der Temperatur T von 1/4 %.

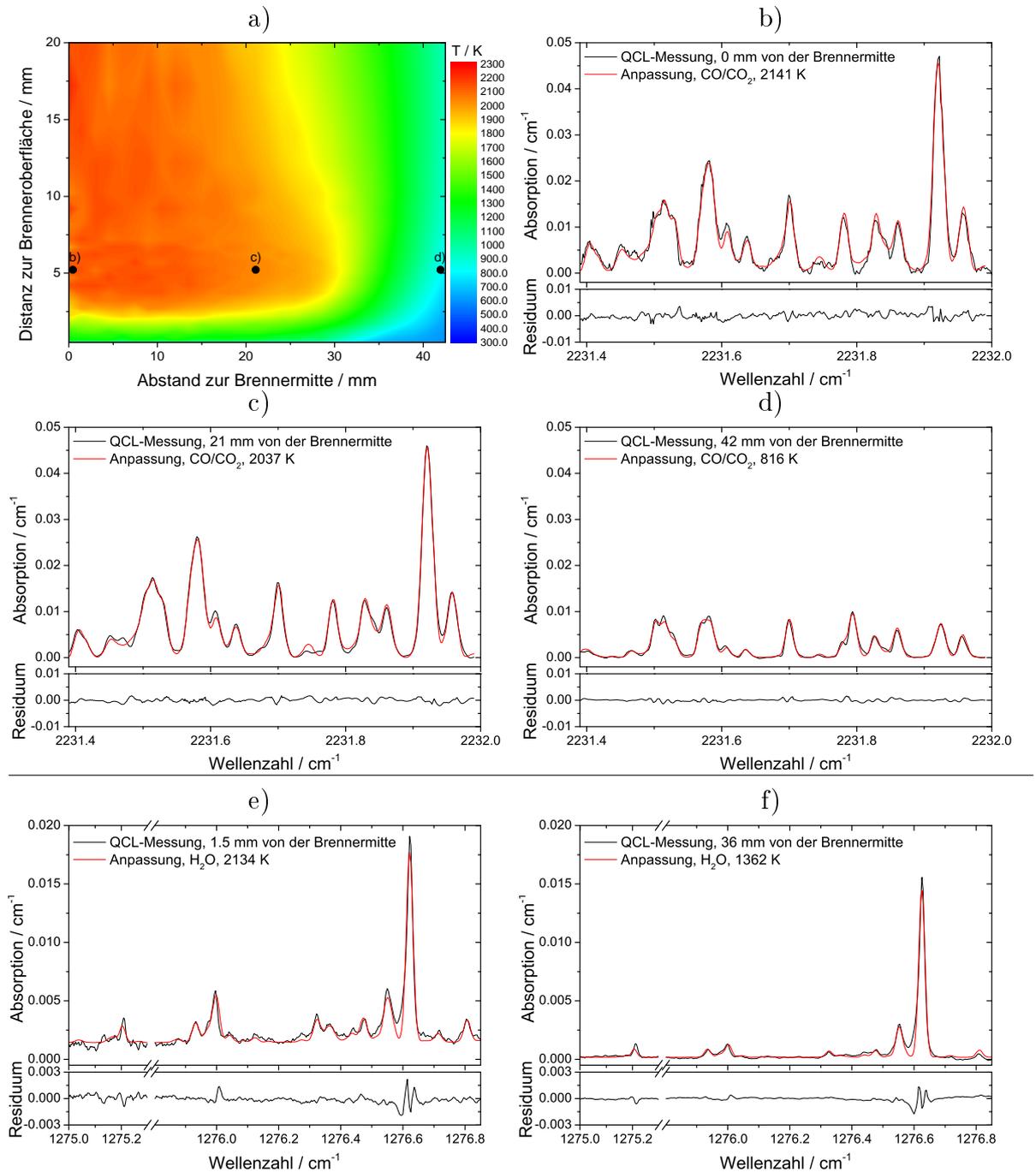


Abbildung 7.4.: Temperaturmessung in der Me1.2-Flamme. **a-d)** Messung ohne *coflow* mit dem QCL bei 4.48 μm unter Verwendung von CO- und CO₂-Linien. **a)** Ermitteltes zweidimensionales Temperaturprofil. **b-d)** Durch Abel-Inversion entfaltete Absorptionsspektren mit Anpassung des jeweiligen berechneten Spektrums zur Bestimmung der Temperatur bei 5.2 mm über der Brenneroberfläche. **e-f)** Messung mit N₂-*coflow* (Kaltgasgeschwindigkeit 0.47 m/s bei 300 K) bei 7.84 μm . Angepasste Spektren von H₂O 5.25 mm über der Brenneroberfläche.

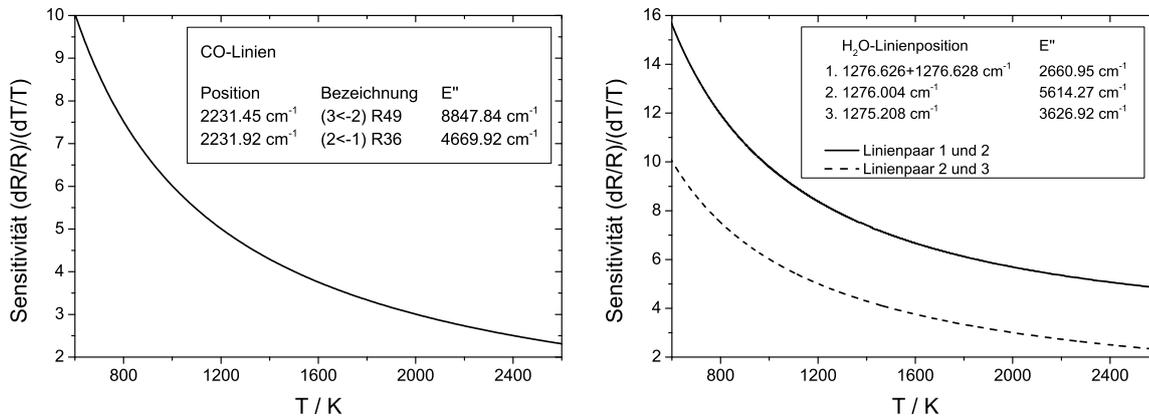


Abbildung 7.5.: Temperatursensitivität der beiden CO-Linien $2 \leftarrow 1$ R36 und $3 \leftarrow 2$ R49 bei 2231.92 bzw. 2231.45 cm^{-1} (links) und von zwei H₂O-Linienpaaren zwischen 1275.208 und 1276.628 cm^{-1} (rechts).

Auf diese Weise kann von der Flamme ein zweidimensionales Temperaturprofil erhalten werden (siehe Abbildung 7.4 a). Gut ist zu erkennen, dass die Flammentemperatur zunächst schnell ansteigt. Hinter der Flammenfront sinkt die Flammentemperatur durch Abkühlung langsam wieder, wobei die Abkühlung im Randbereich durch den Kontakt mit der Umgebungsluft schneller erfolgt. Gleichzeitig steigt die Temperatur im umgebenden Kaltgas an. Der zentrale Bereich der Flamme bis zu einem Durchmesser von etwa 15 mm ist jedoch bis in das Abgas hinein sehr homogen. Die Anpassung mit dem QCL bei $7.84 \mu\text{m}$ (Abbildung 7.4 e-f) ist nicht ganz so gut wie bei $4.48 \mu\text{m}$. Dies liegt auch an der schwächeren Absorption der Linien und dem daraus resultierenden etwas niedrigeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. An dieser Stelle in der Flamme sind nur noch Linien von H₂O identifizierbar. Die Temperatursensitivität für die Linien in diesem Spektralbereich ist ebenfalls sehr gut (Abbildung 7.5). Der statistische Fehler in der ermittelten Temperatur beträgt etwa 25–50 K. Unter Berücksichtigung weiterer möglicher systematischer Fehler durch die Abel-Inversion und spektroskopische Parameter wird der Fehler auf insgesamt 50–100 K abgeschätzt.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Temperaturen mit den zuvor durch NO-LIF von KÖHLER^[73] ermittelten Werten ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Bei den NO-LIF Messungen wird hierbei der Flamme eine geringe Menge NO ($< 1\%$) als Temperatursonde hinzugefügt. Für die mit dem QCL bestimmten Profile werden jeweils die Temperaturen bis 15 mm von der Flammenmitte gemittelt. Die Übereinstimmung zwi-

schen der Messung mit dem QCL bei $4.48 \mu\text{m}$ (2231 cm^{-1} , Detektion von CO und CO_2) und um $7.84 \mu\text{m}$ (1276 cm^{-1} , Detektion von H_2O) ist hierbei exzellent. Im Anstiegsbereich der Flamme ist die Übereinstimmung zwischen den QCL- und NO-LIF-Messungen für alle Flammen ebenfalls gut. Für die leicht brennstoffreichen Flammen (Me1.2 und Prp1.2) stimmen auch die Abgastemperaturen gut überein. Für die Prp1.8- und Me1.6-Flamme ergeben sich allerdings vor allem im Abgas größere Unterschiede. In diesem Fall sind die mit NO-LIF bestimmten Abgastemperaturen etwa 200 K niedriger. Für die Prp2.3-Flamme ergeben sich die größten Unterschiede nahe der Flammenfront.

Zusätzlich zu den Messungen wurden mit dem Programm Cantera^[43] und dem GRI 3.0^[41] Verbrennungsmechanismus Modellierungen für die Methanflammen durchgeführt. Dieser Mechanismus ist für Methan sehr gut validiert. Hiermit lässt sich neben den Konzentrationsprofilen auch die Gastemperatur modellieren. Dabei wird eine konstante Brenner-temperatur von 310 K (die Temperatur des Kühlwassers) angenommen. Die hiermit berechneten Temperaturen stimmen sehr gut mit denen mit dem QCL experimentell ermittelten Werten überein. Leichte Unterschiede ergeben sich allerdings im Profilverlauf. Insgesamt bilden die mit dem QCL bestimmten Temperaturen daher einen konsistenten Datensatz. Zum einen ist die Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen mit dem QCL (um $4.48 \mu\text{m}$ und $7.84 \mu\text{m}$) sehr gut, obwohl vollkommen unterschiedliche Moleküle und Wellenlängenbereiche verwendet wurden. Zum anderen stimmt auch die Modellierung mit den gemessenen Werten gut überein. Allerdings kann nicht abschließend geklärt

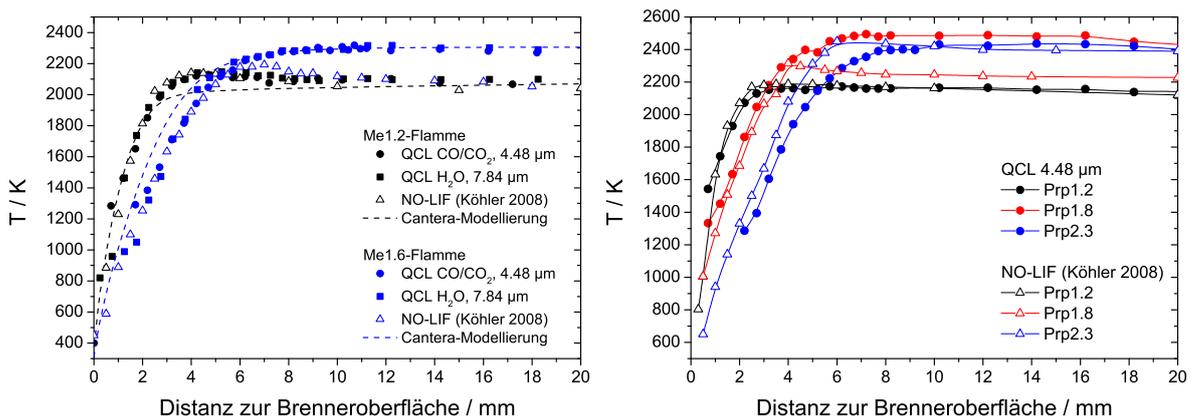


Abbildung 7.6.: Temperaturprofile in Methan- und Propen-Flammen. Vergleich zwischen denen in dieser Arbeit gemessenen Profilen (QCL) mit modellierten^[43] und mit NO-LIF^[73] bestimmten Temperaturen.

werden, worauf der Unterschied zwischen den NO-LIF- und QCL-Messungen in einigen der untersuchten Flammen zurückzuführen ist. Ursache für die Diskrepanz könnten leichte Unterschiede in den Flammenbedingungen sein (beispielsweise Kühlwasserfluss und Gaszufuhr). Zudem können die NO-LIF-Messungen von sehr vielen Faktoren beeinflusst werden. Unter anderem wären hier zu nennen: Sättigungseffekte, Instabilität der Laserenergie, unzureichende Berücksichtigung von Reabsorption der Fluoreszenz, Wahl des zeitlichen Integrationsfensters, Wahl des Detektionsfilters.

7.1.5. Konzentrationsmessung

Neben der Temperatur können auch die Konzentrationen der Moleküle bestimmt werden. Für den Vergleich mit numerischen Simulationen ist hierbei vor allem das Konzentrationsprofil im Flammenzentrum von Interesse. Die Profile von CO und CO₂ im Flammenzentrum wurden, analog zur Bestimmung der Temperaturprofile, durch Mittelung über die inneren 15 mm des zweidimensionalen Konzentrationsprofils erhalten. Für H₂O bieten sich die Linien bei 1275.2082 cm⁻¹ und 1276.0037 cm⁻¹ der 2₂³-Bande an, da diese isoliert sind und darüber hinaus für den relevanten Temperaturbereich (1200–2500 K) recht temperaturinsensitiv sind (vgl. Abbildung 7.9 unten rechts) und somit der Einfluss durch den Fehler in der Temperatur minimiert wird. Da der Absorptionsquerschnitt für diese Linien bei Raumtemperatur praktisch Null ist, werden Kaltgasabsorptionen vermieden. Für die untersuchten Methanflammen werden mit dem GRI 3.0 Mechanismus^[41] Modellberechnungen durchgeführt (siehe Abbildung 7.7), während für die Propen-Flammen der Mechanismus von HOYERMANN, MAUSS und ZEUCH^[203] verwendet wird (siehe Abbildung 7.9). Das mit dem QCL ermittelte Temperaturprofil (siehe Abbildung 7.6) wird hierfür jeweils vorgegeben. Der generelle Profilverlauf von CO, CO₂ und H₂O wird von den Mechanismen gut wiedergegeben. Unterschiede ergeben sich allerdings im Anstiegsbereich des Profils. Hier erfolgt der Anstieg im Modell etwas früher als dies von der Messung wiedergegeben wird.

Wie schon bei den Temperaturmessungen können auch zweidimensionale Konzentrationsprofile erstellt werden. Für die Me1.2-Flamme ist dies in Abbildung 7.8 für CO und CO₂ dargestellt. Zusätzlich sind auch radiale Konzentrationsprofile für verschiedene Abstände zur Brenneroberfläche dargestellt. Bis etwa 5 mm über der Brenneroberfläche sind die radialen Konzentrationsprofile bis 23 mm von der Brennermitte konstant. Da-

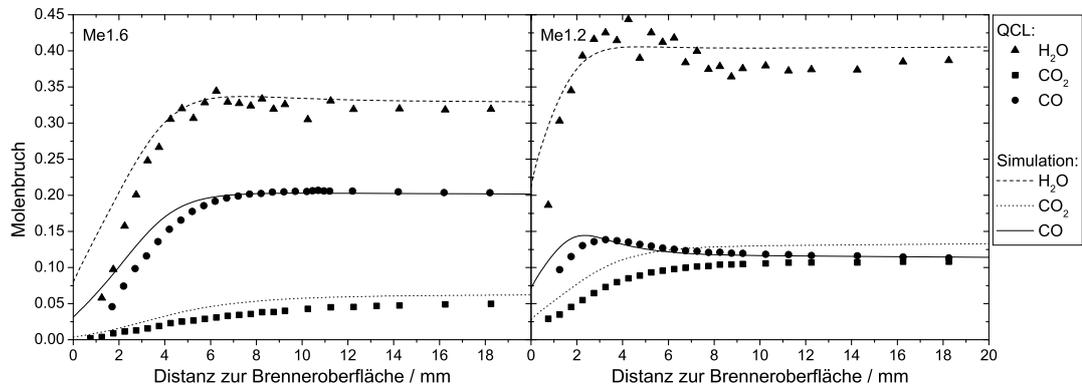


Abbildung 7.7.: Konzentrationsprofile von CO , CO_2 und H_2O in der Me1.2 und Me1.6-Flamme. Gemessene Werte sind durch Punkte, simulierte Profile durch Linien dargestellt.

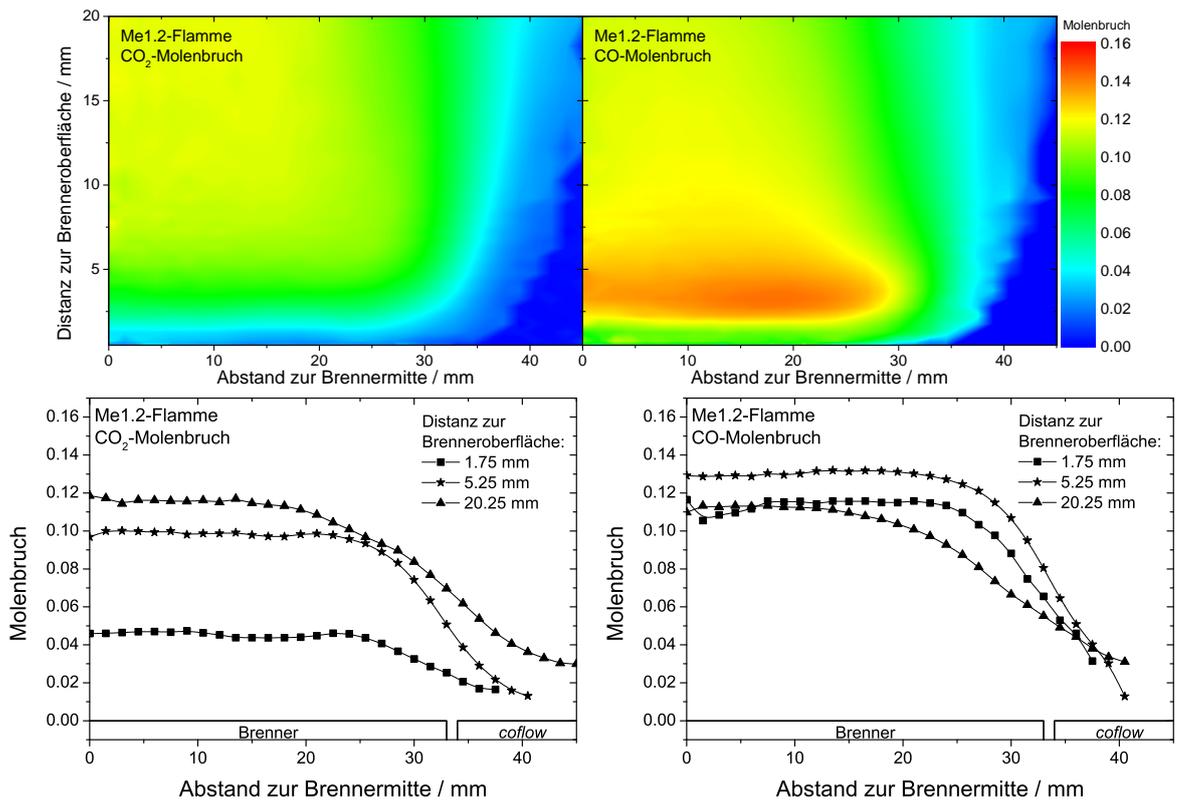


Abbildung 7.8.: Oben: Zweidimensionale Konzentrationsprofile von CO_2 (links) und CO (rechts) in der Me1.2-Flamme mit Stickstoff als *coflow*. Der Brennerdurchmesser beträgt 66 mm, d. h. der Rand des Brenners ist bei 33 mm von der Brennermitte. Unten: Radiale Konzentrationsprofile bei verschiedenen Abständen zur Brenneroberfläche.

nach sinkt das Profil mit steigendem Abstand zur Brennermitte langsam ab. Hier kommt es zur Eindiffusion von umgebenden Gas. Hinter der Flammenfront wird dieser Bereich breiter, so dass bei 20 mm über der Brenneroberfläche noch die inneren 15 mm von der Brennermitte homogen sind. Dies verdeutlicht nochmals, wie wichtig die tomographische Analyse der Flammen ist.

Wie in Abschnitt 7.1.2 vorgestellt, lassen sich um $7.84\ \mu\text{m}$ neben H_2O auch Acetylen und Methan nachweisen. Im Vergleich zu CO , CO_2 und H_2O ist die Absorption dieser Moleküle allerdings zu gering, so dass kein vollständiges zweidimensionales Profil durch Abel-Inversion bestimmt werden kann. Ursache hierfür sind die niedrigeren Konzentrationen ebenso wie die geringeren Absorptionsquerschnitte bei höheren Temperaturen (siehe Abbildung 7.9, unten rechts). Durch die größere Atomanzahl in CH_4 und C_2H_2 steigt die Zustandssumme für diese Moleküle bei hohen Temperaturen stark an, wodurch der Absorptionskoeffizient einzelner Linien bei hohen Temperaturen stark absinkt. Die Linie bei $1275.04\ \text{cm}^{-1}$ bietet sich für Methan an, da diese die intensivste Linie in diesem Wellenlängenbereich ist, welche zudem nicht durch andere Linien überlagert ist (vgl. hierzu Abbildung 7.1). Für C_2H_2 ist die Linie bei $1275.04\ \text{cm}^{-1}$ am besten geeignet. Wird Stickstoff als Gas für den *coflow* verwendet, wird die gemessene Absorption von den kälteren Bereichen der Flamme (also dem Rand) dominiert. Bei Verwendung von Luft statt Stickstoff als *coflow*-Gas kann hingegen die Absorption dieser Moleküle im Randbereich stark reduziert werden. CH_4 und C_2H_2 werden in diesem Fall vom Luftsauerstoff im *coflow*-Gasstrom oxidiert und können sich daher nicht mehr im die Flamme umgebenden Kaltgas anreichern. Das Radialprofil nach Abel-Inversion von C_2H_2 bei Verwendung der Linie bei $1275.51\ \text{cm}^{-1}$ in der Prp2.3-Flamme ist in Abbildung 7.9 (Mitte rechts) dargestellt. Es entspricht im Prinzip dem im Idealfall vorliegenden Rechteck-Profil. Für die Bestimmung der Höhenprofile wurde daher der Flammendurchmesser als homogener Absorptionsweg angenommen und die Spektren nicht durch Abel-Inversion entfaltet. Auch in diesem Fall ist bei höheren Abständen zum Brenner und damit höheren Temperaturen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht mehr ausreichend, um verlässlich Konzentrationen bestimmen zu können. Unterhalb von 2 mm kann noch eine einigermaßen gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erzielt werden. Für Methan kann jedoch das Maximum des Profils nicht ermittelt werden. Im Falle von Acetylen stimmt zwar die Position des Konzentrationsmaximums zwischen Modell und Experiment gut überein, aber die gemessene Konzentration ist etwa um den Faktor Zwei niedriger als die

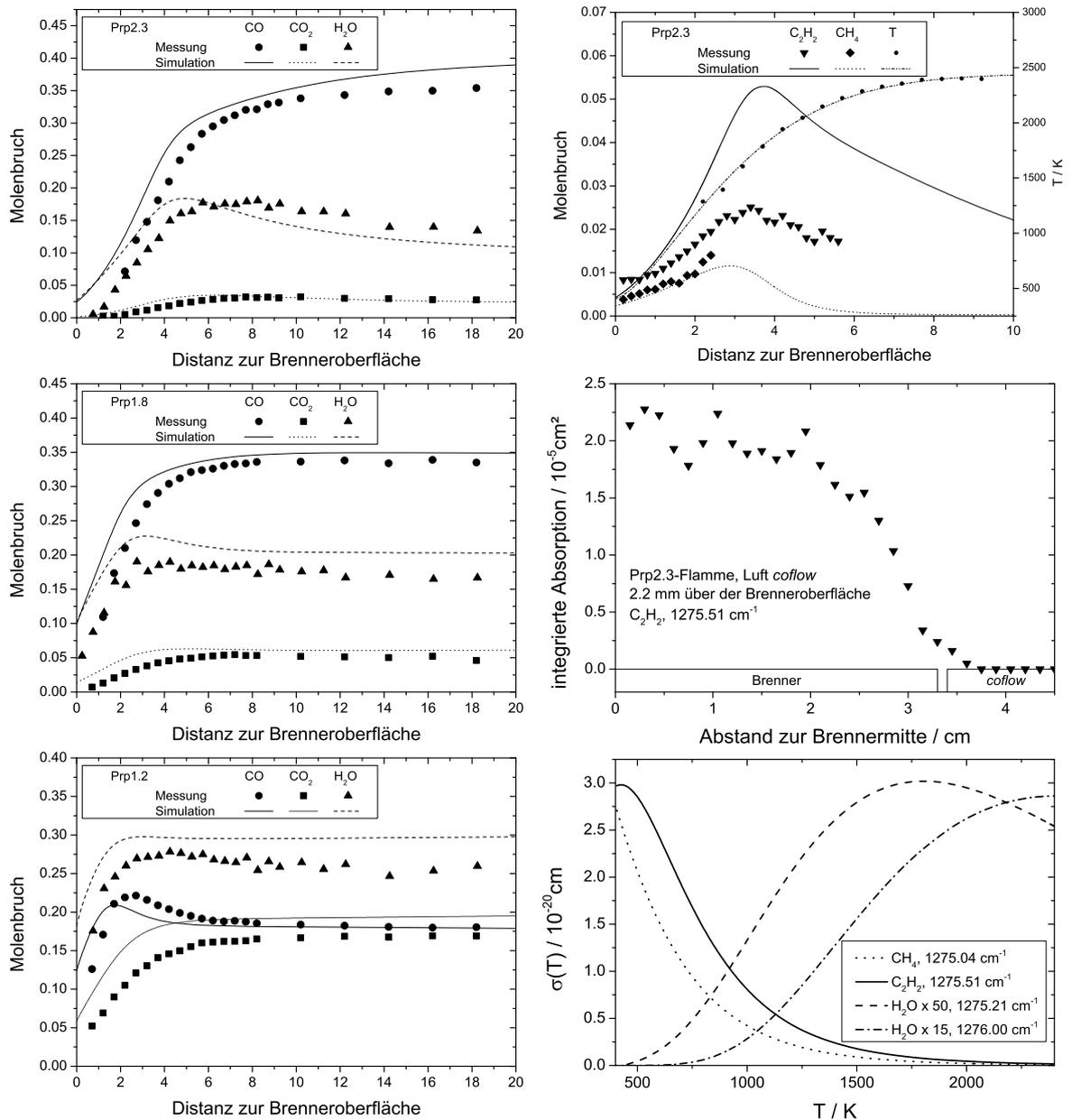


Abbildung 7.9.: Konzentrationsmessung in den Propen-Flammen. Gemessene Werte sind durch Punkte, simulierte Profile durch Linien dargestellt. **Links:** Konzentrationsprofile von CO und CO₂ und H₂O. **Rechts:** Konzentrationsprofile von CH₄ und C₂H₂ in der Prp2.3-Flamme (oben), Radialprofil nach Abel-Inversion von C₂H₂ in der Prp2.3-Flamme mit Luft (Kaltgasgeschwindigkeit 1.2 m/s) als *coflow*-Gas (Mitte) und Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von CH₄, C₂H₂ und H₂O (unten).

simulierte. Ursache hierfür ist vermutlich die Ungenauigkeit des Absorptionsquerschnitts dieser Linie bei hohen Temperaturen. Zur Verifizierung des Querschnitts wären Absorptionsmessungen einer definierten Acetylenkonzentration in einer temperierbaren Gaszelle notwendig. Die Verwendung einer Mehrfachreflexionszelle (z. B. eine Herriott-Zelle) wäre für diese Moleküle eine Möglichkeit, die Sensitivität zu erhöhen. Zwar ist durch das resultierende größere Detektionsvolumen eine tomographische Entfaltung nur noch schwer möglich, aber es konnte gezeigt werden, dass bei geeigneter Wahl des *coflow*-Gases ein ausreichend homogenes Radialprofil in der Flamme bei Minimierung der Absorption im Randbereich erzielt werden kann.

7.1.6. Vergleich mit massenspektrometrischen Untersuchungen

In den vorangegangenen Abschnitten konnte demonstriert werden, dass mit dem MIR-Lasersystem die verlässliche Bestimmung von Temperatur und Konzentration stabiler Moleküle möglich ist. Diese Moleküle wurden bis jetzt hauptsächlich durch Molekularstrahlmassenspektrometrie (MBMS²) quantifiziert. Hierbei wird mit einer zumeist kegelförmigen Quarzdüse eine Probe aus der Flamme entnommen und zu einem Molekularstrahl expandiert, um Reaktionen hinter der Düse zu unterbinden. Die Gasprobe wird bei niedrigen Ionisierungsenergien (~ 15 eV) ionisiert, um Fragmentierungen zu reduzieren. Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, dass mit einer einzigen Messung die vollständige Gaszusammensetzung untersucht werden kann, so dass sich diese Technik zur Standardmethode für die Untersuchung von laminaren Niederdruckflammen entwickelt hat.^[11] Allerdings ist offensichtlich, dass die Probenentnahme einen Einfluss auf die Flamme haben muss.

Der Einfluss der Probenentnahme ist ein sehr vielschichtiges Problem. Zum einen kommt es zu einer Kühlung der Flamme durch die Düse und die gekühlte Düsenaufnahme. Hierdurch wird die Reaktionskinetik der Flamme beeinflusst. Für das Massenspektrometer in Bielefeld wurde abhängig vom Abstand der Düse zum Brenner von OSSWALD eine Erniedrigung der Temperatur von bis zu 400 K festgestellt.^[204] Auch sind heterogene Reaktionen an der Oberfläche der Quarzdüse denkbar, die vor allem reaktive radikalische Spezies beeinflussen. Einige Radikale (beispielsweise OH) lassen sich daher nicht quantitativ detektieren, obwohl die Konzentrationen (OH-Molenbruch in der Größenordnung

²engl.: *molecular beam mass spectrometry*

von $10^{-3} - 10^{-2}$) groß genug wären. Zum anderen wird das Strömungsfeld beeinflusst. Strömungsdynamische Berechnungen sagen eine Verschiebung der Profile voraus, welche darauf beruht, dass das tatsächliche Detektionsvolumen etwas unterhalb der Düsenpitze lokalisiert ist. Der vorhergesagte Zusammenhang zwischen Profilverchiebung und Düsendurchmesser^[205,206] konnte jedoch von STRUCKMEIER *et al.*^[207] experimentell nicht bestätigt werden. Durch die Messmethode ändert sich bei der Bestimmung von Höhenprofilen der Abstand zwischen Düse und Brenner. Damit ändern sich auch die genannten Einflüsse auf die Flamme, wodurch eine Beschreibung und Quantifizierung der Einflüsse komplexer wird. Um zumindest eine partielle Kompensation der Einflüsse zu erreichen, werden in der Literatur oft die gemessenen Konzentrationsprofile näher zum Brenner verschoben.^[208] Inwiefern ein solches Verschieben der Profile sinnvoll ist und wie groß die Verschiebung sein sollte, ist hingegen immer noch in der Diskussion.^[11,207] Optische Messungen stellen hier eine Möglichkeit zur Analyse des Probenentnahmeeffektes dar, da sich hiermit die ungestörten Konzentrationsprofile bestimmen lassen. Es müssen allerdings Moleküle gefunden werden, die sich sowohl optisch als auch massenspektrometrisch detektieren lassen. Die Konzentrationen kleiner Radikale (z. B. OH, CH oder CN) lassen sich zwar gut optisch quantifizieren, sind aber aus den oben genannten Problemen mit MBMS nicht präzise und quantitativ zugänglich. In einer Untersuchung des Probenentnahmeeffektes von STRUCKMEIER *et al.*^[207] wurde sowohl der Einfluss der Düsengeometrie (Düsenwinkel und Öffnungsdurchmesser) betrachtet, als auch die Konzentrationsprofile von Formaldehyd und CH_3 mit optischen Messungen verglichen. Die optischen Messungen erfolgten hierbei mit CRDS im UV-Bereich. Durch die breite spektrale Struktur dieser Moleküle im UV ist eine Quantifizierung allerdings schwierig. Zudem wurde bei den Absorptionmessungen keine tomographische Korrektur vorgenommen, welches vor allem bei größeren Molekülen mit temperatursensitiven Linien einen signifikanten Einfluss haben kann (siehe hierzu Kapitel 5.2.1 und 7.1.3). Insbesondere die Quantifizierung von Formaldehyd ist daher ohne Berücksichtigung des Randeinflusses nicht hinreichend.^[129] Untersuchungen im MIR stellen hier eine weitaus bessere Alternative dar. Hiermit ist es erstmals möglich, die gleichen Moleküle unter identischen Flammenbedingungen mit beiden Messmethoden nachzuweisen.

Eine genauere Betrachtung erfolgt hier an fünf Niederdruckflammen mit Dimethylether (DME) als Brennstoff. Die Flammenbedingungen wurden identisch zu der Arbeit von WANG *et al.*^[140] gewählt. Die Konzentrationen wurden dort durch eine Kombination aus

Elektronenstoß-MBMS (Universität Bielefeld) und Synchrotron-Photoionisation-MBMS (Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory) bestimmt. Um den Einfluss der Probenentnahmedüse zu kompensieren, wurden die Konzentrationsprofile von WANG *et al.* um 0.9 mm näher zur Brenneroberfläche verschoben. Zum Vergleich mit den optischen Messungen sind hier die Profile ohne diese Verschiebung gezeigt. Als *coflow*-Gas für die in dieser Arbeit durchgeführten optischen Messungen wurde Stickstoff mit einer Kaltgasgeschwindigkeit von 0.47 m/s bei 300 K verwendet.

Ein Vergleich zwischen den optisch und mit MBMS bestimmten Konzentrationsprofilen von CO und CO₂ gibt insgesamt eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 7.10). Abweichungen ergeben sich für CO in der Nähe der Flammenfront. In diesem Bereich sind die mit MBMS bestimmten Konzentrationen etwas höher. Für CO₂ werden in den mageren Flammen tendenziell mit MBMS etwas höhere Abgaskonzentrationen gemessen. Die Unterschiede liegen allerdings innerhalb der Fehlergrenzen (etwa 15 %). Die Position der Profile stimmen innerhalb der Messunsicherheit (0.5 mm) überein, wobei die mit MBMS bestimmten Profile tendenziell zu höheren Abständen über der Brenneroberfläche verschoben sind. Mit dem an der Princeton University entwickelten DME-Verbrennungsmechanismus^[209] wurden Konzentrationsprofile modelliert und zum Vergleich ebenfalls aufgetragen. Die Konzentrationsverläufe werden von dem Modell gut wiedergegeben.

Für Formaldehyd ergibt sich ein etwas anderes Bild. Die mit dem QCL und mit MBMS bestimmten Profile unterscheiden sich deutlich (siehe Abbildung 7.11 für die DME1.86-Flamme). Der Anstiegsbereich ist bei dem mit MBMS bestimmten Profil deutlich flacher und das Maximum wird erst 1 mm später in der Flamme erreicht. Der Vergleich mit den simulierten Konzentrationen ergibt hingegen eine perfekte Übereinstimmung für die optisch bestimmten Konzentrationen in Profilform und -position. Im Vergleich zu CO und CO₂ ist Formaldehyd deutlich reaktiver und reagiert sensitiver auf eine Temperaturänderung. Zudem wird es sehr früh in der Flamme gebildet, da es eines der ersten Abbauprodukte des Brennstoffs Dimethylether darstellt. In diesem Bereich der Flamme ist die Abkühlung durch die Düse jedoch besonders stark, da der Abstand von Düse zur Brenneroberfläche gering ist. Dies erklärt die Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden, welche sich bei Formaldehyd stärker äußern als bei CO und CO₂.

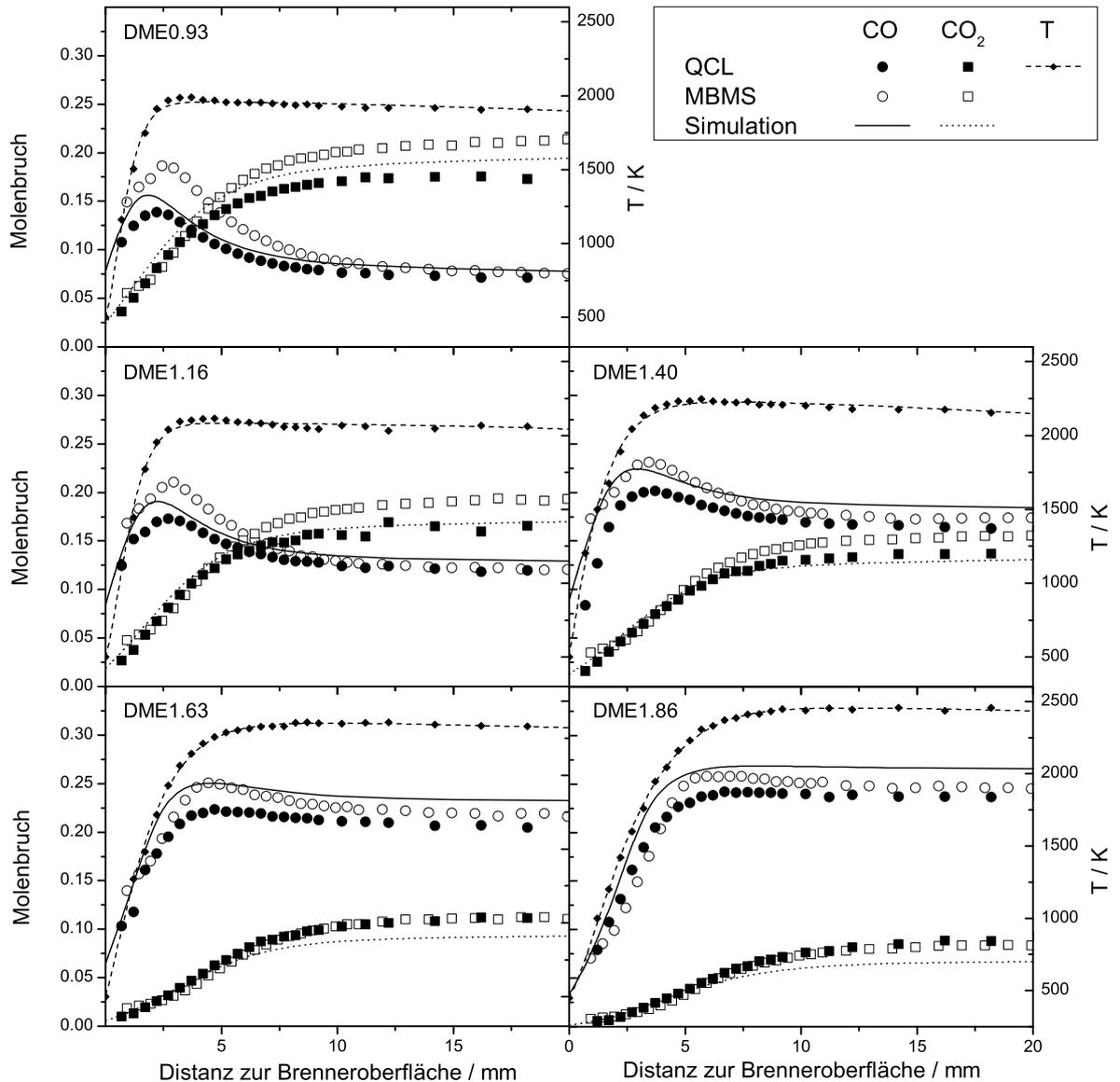


Abbildung 7.10.: Temperaturprofile und Konzentrationen von CO und CO₂ in den untersuchten DME-Flammen. Neben denen in dieser Arbeit mit dem QCL bestimmten Konzentrationen (geschlossene Symbole) sind auch die mit MBMS^[140] ermittelten Werte (offene Symbole) aufgetragen. Entgegen der Arbeit von WANG *et al.* wurden die gezeigten MBMS-Profile hier nicht näher zum Brenner verschoben, um den Effekt der Probenentnahmedüse zu kompensieren. Für die Simulation mit dem Mechanismus von ZHAO *et al.*^[209] wurde das mit dem QCL gemessene Temperaturprofil verwendet.

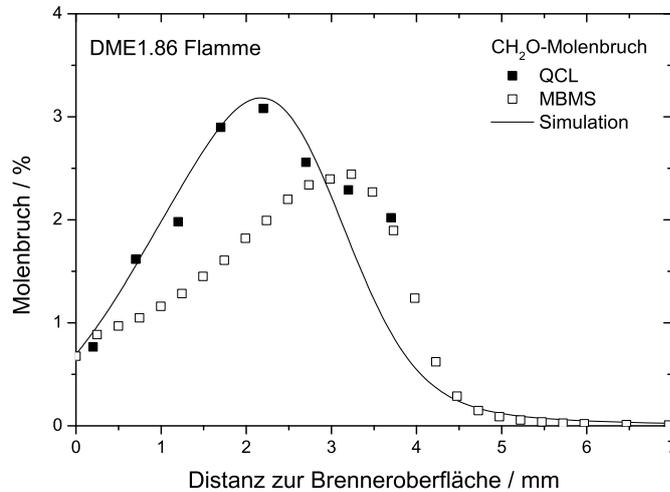


Abbildung 7.11.: Konzentrationsprofile von Formaldehyd in der DME1.86-Flamme. Die Modellierung erfolgte mit dem DME Verbrennungsmechanismus von ZHAO *et al.*^[209]

7.1.7. Fazit

Laserabsorptionsspektroskopie im MIR-Spektralbereich mit Quantenkaskadenlasern konnte als wertvolles Werkzeug für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen etabliert werden. Hiermit lassen sich sowohl Molekülkonzentration als auch Temperatur mit guter Genauigkeit bestimmen. Die Ortsauflösung ist mit 0,4 mm bestens für Messungen in Niederdruckflammen geeignet. Demonstriert wurde die Detektion von CO und CO₂ bei 4,48 μm, H₂O, CH₄ und C₂H₂ bei 7,84 μm sowie CH₂O und H₂O bei 5,90 μm.

Um verlässliche Messungen durchführen zu können, muss die Absorption von umgebenden Kaltgas minimiert werden. Daher wurde der Strahlengang innerhalb der Niederdruckkammer mit Stickstoff gespült. Darüber hinaus wurde ein Matrixbrenner konstruiert, bei welchem die Flamme von einem parallelen Gasfluss (*coflow*) umgeben werden kann. Als Gas für den *coflow* kann sowohl Stickstoff als auch Luft gewählt werden. Auf diese Weise ist es möglich, die unerwünschte Anreicherung von Verbrennungsprodukten in der Niederdruckkammer zu verhindern. Da die Matrix des *coflow* ebenfalls gekühlt ist, wäre es aber auch denkbar, dort eine die innere Flamme umgebende zweite Flamme zu entzünden (beispielsweise H₂/O₂) und so die Homogenität der zu untersuchenden Flamme weiter zu verbessern.

Um präzise Konzentrationen und Temperaturen bestimmen zu können, muss eine tomographische Rekonstruktion durchgeführt werden. Hierdurch werden Absorptionsspektren für jeden Punkt in der Flamme erhalten. An diese lassen sich berechnete Absorptionsspektren anpassen, so dass sowohl Konzentration als auch Temperatur erhalten werden. Hieraus kann ein zweidimensionales Bild der Flamme bestimmt werden. Dies war insgesamt nur durch die weitgehende Automatisierung von Experimentsteuerung und Datenanalyse (Spektrinkalibration, Abel-Inversion und Spektrinanpassung) möglich. Die gemessenen Temperaturen stellen sich hierbei als sehr zuverlässig heraus. Die Messunsicherheit beträgt etwa 50–100 K und ist mindestens gleichwertig zu der häufig angewandten NO-LIF-Methode. Ein weiterer Vorteil gegenüber NO-LIF ist, dass kein NO als Temperatursonde der Flamme zugefügt werden muss und die Auswertung insgesamt weniger fehleranfällig ist.

Mit der entwickelten Messtechnik lassen sich erstmals stabile Moleküle mit guter Genauigkeit optisch bestimmen. Dies stellt eine Ergänzung zu der bisher verwendeten Massenspektrometrie dar. Durch die tomographische Rekonstruktion können zweidimensionale Konzentrationsprofile erstellt werden. Solche Abbildungen werden bisher zumeist durch LIF erstellt. Das vorgestellte Verfahren ist daher eine Alternative für Moleküle, die sich nicht durch LIF detektieren lassen. Die Technik ließe sich auch auf andere Untersuchungsobjekte, wie z. B. laminare Diffusionsflammen, anwenden.

Es wurde ein Vergleich zwischen den optisch mit dem QCL (und damit störungsfrei) und massenspektrometrisch (und damit durch die Probenentnahmedüse gestört) bestimmten Konzentrationen durchgeführt. In der Untersuchung von fünf Dimethylether-Flammen von WANG *et al.*^[140] wurden die mit MBMS bestimmten Profile jeweils um 0.9 mm näher zur Brenneroberfläche verschoben, um den störenden Effekt der Düse zu kompensieren. Während für CO und CO₂ auch ohne diese Profilverchiebung eine recht gute Übereinstimmung zwischen beiden Messmethoden erzielt werden kann, ergeben sich für Formaldehyd teils deutliche Unterschiede. Für dieses Intermediat ist das mit MBMS bestimmte Profil signifikant zu größeren Abständen von der Brenneroberfläche verschoben. Der Unterschied beträgt für die DME1.86-Flamme etwa 1 mm. Auch ergeben sich Unterschiede in der Profilform, welches bei dem MBMS-Experiment einen deutlich flacheren Anstieg aufweist. Mit Modellberechnungen kann hingegen eine exzellente Übereinstimmung mit den optisch bestimmten Konzentrationsverläufen erzielt werden. Unter diesen Gesichtspunkten scheint eine einfache Verschiebung der Profile als wenig geeignet zur

Kompensation der Probenentnahmeeffekte, zumal sich diese auf verschiedene Spezies unterschiedlich auswirkt^[207]. Stattdessen wären Modellsimulationen hilfreich, welche die Beeinflussung von Temperatur- und Strömungsfeld berücksichtigen.

7.2. Zeitaufgelöste Messungen an oszillierenden Flammen

Durch die hohe Repetitionsrate des Quantenkaskadenlasers von bis zu 100 kHz eignet sich dieser für zeitaufgelöste Messungen. Bisher werden zeitaufgelöste Messungen im kHz-Bereich hauptsächlich mit kontinuierlichen Lasern konstanter Wellenlänge^[29] oder mit durchstimmbaren Laserdioden in Kombination mit Wellenlängenmodulationspektroskopie (WMS)^[78] durchgeführt. Die Verwendung eines intra-gepulst betriebenen Quantenkaskadenlasers bietet hier einen alternativen Ansatz, da in diesem Fall ein Absorptionsspektrum in einem einzigen Laserpuls aufgenommen werden kann. Hierdurch kann direkt die Absorption mehrerer Linien bestimmt werden.

Als hervorragendes Testsystem bietet sich der in der Arbeitsgruppe entwickelte Atmosphärendruckbrenner an.^[210] Mit diesem Brenner können die chemischen und physikalischen Prozesse, welche in Gasturbinen zu sogenannten Brennkammerbrummen führen, untersucht werden. In Gasturbinen kann es vor allem bei magerer, vorgemischter Verbrennung zu einer Oszillation der Verbrennung kommen, welche sich als akustische Welle äußert. Diese akustischen Verbrennungsinstabilitäten sind schon seit dem 19. Jahrhundert bekannt.^[211-213] Mit der Entwicklung der ersten Raketentriebwerke rückten sie wieder in den Fokus des Interesses.^[214] Die Oszillationen können in Turbinen so stark werden, dass die Turbine beschädigt oder gar zerstört wird.

In dem verwendeten Modellbrenner kann durch eine aktive Regelung mit einem Lautsprecher der Fluss des Kaltgasstroms so moduliert werden, dass die Oszillationen der Flamme unterbunden werden. Es handelt sich hierbei nicht um eine einfache Auslöschung der akustischen Emissionen, sondern es werden die Oszillationen der Flamme selbst verhindert. Darüber hinaus kann mit dem Brenner durch eine vorgegebene Frequenz des Lautsprechers auch eine Flamme zur Oszillation angeregt werden, die von sich aus nicht oszillieren würde. Eine solche Flamme bietet sich als Testsystem für zeitaufgelöste Messungen mit dem Quantenkaskadenlaser an.

7.2.1. Experimentelles

Die Entwicklung des Brenners erfolgt in der Arbeitsgruppe durch Raimund Noske.^[210] Es handelt sich hierbei um einen Schlitzbrenner. Luft und Brennstoff werden vorgemischt und strömen bei Atmosphärendruck durch einen Schlitz (60 mm lang, 5 mm breit) nach oben und werden dort entzündet. Über einen Lautsprecher unterhalb der Vormischkammer kann das Gas und damit auch die Flamme zu Oszillationen angeregt werden.

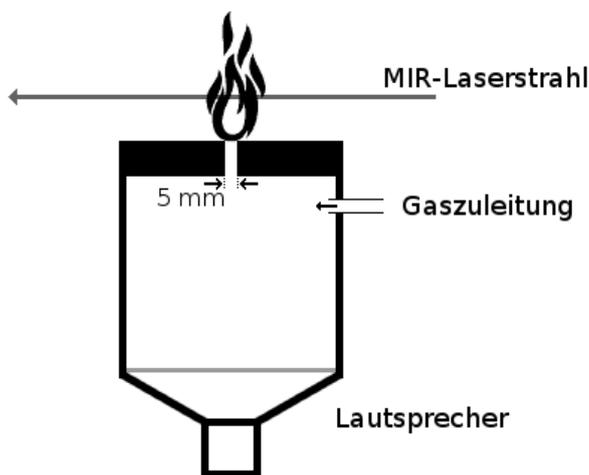


Abbildung 7.12.: Schematische Darstellung des verwendeten Atmosphärendruckbrenners. Das Methan-Luft-Gemisch wird in eine Kammer unter dem Flammenhalter geleitet und strömt dann durch einen Schlitz (60x5 mm). Unterhalb der Vormischkammer ist ein Lautsprecher angebracht, womit das Gas akustisch angeregt werden kann.

7.2.2. Ergebnisse

Atmosphärendruckflammen können durch den großen Brechungsindexunterschied als thermische Linse wirken. Dies hat zur Folge, dass ein Laserstrahl, welcher die Flamme passiert, abgelenkt wird (sogenanntes *beam steering*) und so den Detektor nicht mehr optimal trifft. Die Ablenkung kann bereits wenige Zentimeter hinter der Flamme mehrere Millimeter betragen. In einer stationären Flamme kann dies durch eine Korrektur der Detektionsoptik kompensiert werden. In einer oszillierenden Flamme ist dies jedoch nicht möglich, da sich mit der Flammenposition auch die Position des Laserstrahls hinter der Flamme zeitlich ändert. Die Ablenkung kann so groß sein, dass der Detektor gar nicht mehr getroffen wird. Bei einem festfrequenten Laser könnte das resultierende Absinken der detektierten Laserintensität leicht mit einer Absorption verwechselt werden und es gäbe keine Möglichkeit, zwischen einem Absinken der Intensität durch die Ablenkung

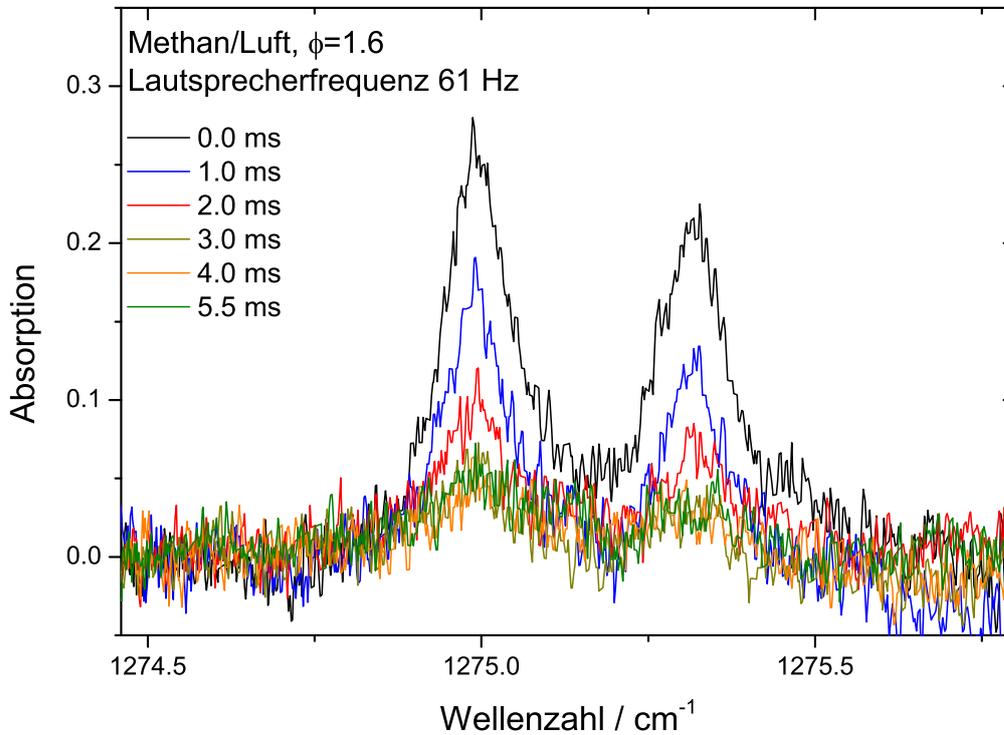


Abbildung 7.13.: Absorptionsspektren von Methan bei 15 mm über der Brenneroberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten in einer Methan/Luft-Flamme, welche mit einem Lautsprecher bei 61 Hz zur Oszillation angeregt wurde.

des Strahls oder durch Absorption zu unterscheiden. Hier bietet der verwendete QCL einen entscheidenden Vorteil, da mit jedem Laserpuls ein Absorptionsspektrum erhalten wird. Die Basislinie des Spektrums kann in diesem Fall aus einem Absorptionslinienfreien Teil des Pulses bestimmt werden.

Für die im Folgenden vorgestellten Messungen wurde der QCL um $7.84 \mu\text{m}$ verwendet und mit 20 kHz betrieben. Jeder Laserpuls wurde einzeln, ohne Mittelung, detektiert. In diesem Spektralbereich kann Methan detektiert werden, welches sich gut eignet, um den Bereich der Flamme mit unverbranntem Gasgemisch zu verfolgen. In Abbildung 7.13 sind einige Absorptionsspektren 15 mm über der Brenneroberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten einer einzelnen Periode bei Anregung der untersuchten brennstoffreichen Flamme ($\phi = 1.6$) mit 61 Hz dargestellt. Deutlich ist die Modulation der Absorptionsli-

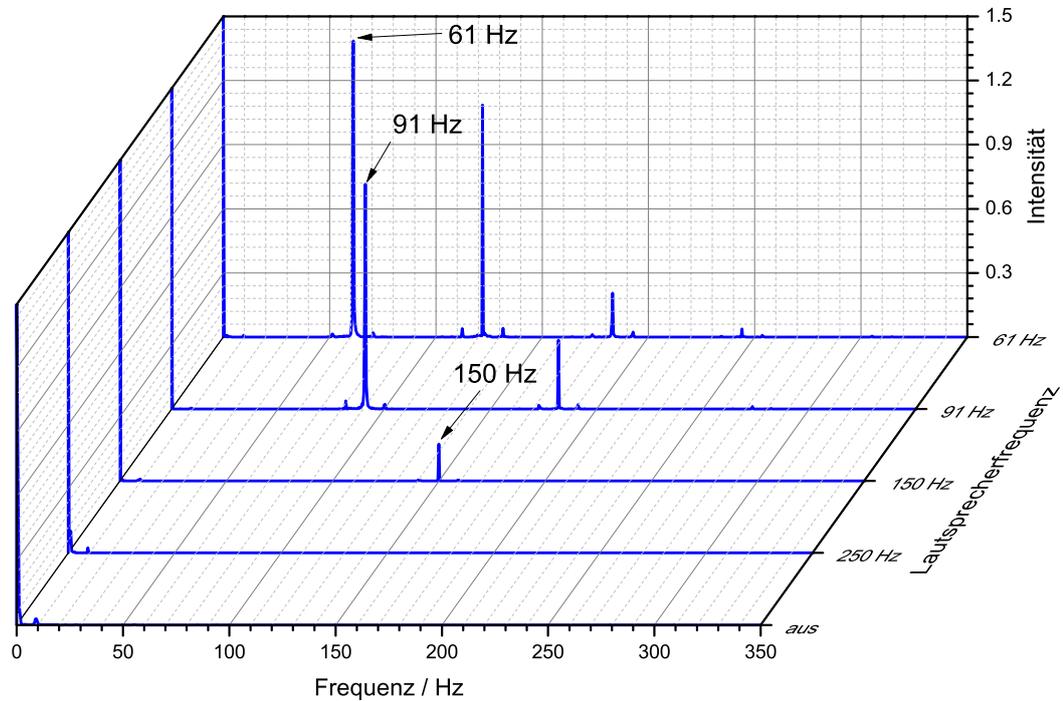


Abbildung 7.14.: FFT des Methan-Absorptionssignals bei 1275.0 cm^{-1} bei Anregung der Flamme mit verschiedenen Frequenzen des Lautsprechers.

nien zu erkennen. Für eine exakte Analyse der zeitlichen Struktur bietet sich die Fourier-Transformation an. Die entsprechende FFT des Absorptionssignals um 1275.0 cm^{-1} bei einer Gesamtmessdauer von 2.5 s und verschiedenen Lautsprecherfrequenzen ist in Abbildung 7.14 zu sehen.

In der Flamme mit ausgeschaltetem Lautsprecher sind kaum Oszillationen zu beobachten. Ein kleines Signal um 10 Hz kann auf die Grundschwingung der Flamme, wahrscheinlich durch Rezirkulation der umgebenden Luft, zurückgeführt werden. Bei Anregung mit 61 Hz kann eben diese Frequenz eindeutig identifiziert werden. Zusätzlich finden sich entsprechende Obertöne (122 Hz, 183 Hz, 244 Hz). Jedes Signal ist zusätzlich von Satelliten ($\pm 10\text{ Hz}$) begleitet. Dies ist vermutlich auf die Kopplung mit der Grundschwingung der Flamme zurückzuführen. Bei höheren Frequenzen des Lautsprechers ist die Anre-

gung zunehmend weniger effektiv. Bei 250 Hz kann die Flamme der Anregungsfrequenz schließlich nicht mehr folgen.

7.2.3. Fazit

Es konnte gezeigt werden, dass mit dem verwendeten Quantenkaskadenlasersystem erfolgreich zeitaufgelöste Messungen durchgeführt werden können. Der Laser wurde hierfür mit einer Frequenz von 20 kHz betrieben. Es wären allerdings bis zu 100 kHz möglich. Im Gegensatz zu Messungen mit einem festfrequenten Laser ergibt sich mit dem vorgestellten gepulsten Lasersystem der Vorteil, dass zu jedem Zeitpunkt ein vollständiges Absorptionsspektrum zur Verfügung steht. Bei Verwendung eines festfrequenten Lasers könnte hingegen nur die zeitliche Veränderung der Intensität bei einer einzigen Wellenlänge verfolgt werden. Es kann in diesem Fall nicht mehr unterschieden werden, ob die Intensitätsänderung durch Absorption oder andere Einflüsse wie beispielsweise Streuung oder Strahlablenkung erfolgt. Denkbar wäre es auch, die Temperatur aus den Einzelpulsabsorptionsspektren zu bestimmen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ein besseres Verständnis der Verbrennungschemie ist zwingend notwendig, um eine effizientere und schadstoffärmere Nutzung der Energieressourcen zu ermöglichen. Notwendig hierfür sind Verbrennungsmodelle, die an experimentellen Daten validiert sind. Spektroskopische Methoden sind unverzichtbare Werkzeuge zur präzisen Bestimmung von Spezieskonzentrationen und Temperatur. In dieser Arbeit wurden entscheidende Schritte zur Verbesserung mehrerer spektroskopischer Techniken durchgeführt und systematische Messungen in laminaren Niederdruckflammen prototypischer Biobrennstoffe durchgeführt. Diese sind zur Validierung von Verbrennungsmechanismen und Analyse der Verbrennungschemie notwendig. Der Schwerpunkt lag auf der Absorptionsspektroskopie, welche die verlässlichste Methode zur Bestimmung absoluter Konzentrationen ist, da sie kalibrationsfrei ist.

Der vorhandene experimentelle Aufbau wurde hierfür maßgeblich verbessert und erweitert. Die Verbesserungen am Lasersystem ermöglichen jetzt die Erzeugung von Laserstrahlung im MIR, wodurch die Detektion von Molekülen möglich wird, die zuvor nicht optisch zugänglich waren. Hierfür wurde zum einen das bestehende Farbstofflasersystem um eine Einheit zur Differenzfrequenzmischung (DFM) ergänzt, so dass neben dem bereits zugänglichen UV/Vis-Bereich auch Strahlung bis ins mittlere Infrarot (MIR) erzeugt werden kann. Zum anderen wurde ein Quantenkaskadenlasersystem in Betrieb genommen. Mit diesem neuartigen Laser lassen sich Messungen mit hoher spektraler Auflösung im MIR durchführen.

Auch ein vorhandener Niederdruckbrenner wurde an vielen Stellen verbessert und erweitert. So wurde dieser um die Möglichkeit für tomographischen Messungen erweitert und die Verschiebungseinrichtung des Brenners wurde motorisiert. Viele Schritte der Mess- und Auswertprozeduren wurden verbessert und wenn möglich automatisiert und somit deutlich beschleunigt.

In dieser Arbeit wurde sowohl direkte Laserabsorptionsspektroskopie mit Quantenkaskadenlasern als auch die hochsensitive Cavity Ring-down-Spektroskopie (CRDS) eingesetzt. CRDS eignet sich durch seine hohe Sensitivität insbesondere für die Quantifizierung von Minoritätenspezies. Zu systematischen Fehlern kann es mit dieser Technik allerdings in Fällen starker Absorptionslinien kommen. Dieser Effekt ist zudem von dem Verhältnis der Bandbreite des Lasers relativ zur Linienbreite und der Reflektivität der verwendeten CRDS-Spiegel abhängig. Um diesen Einfluss quantifizieren und korrigieren zu können, wurden die zu Grunde liegenden Effekte umfassend theoretisch beschrieben und durch Simulationen quantifiziert. Hiermit ist es jetzt möglich, den dynamischen Bereich des verwendeten CRD-Spektrometers zu ermitteln und, falls notwendig, Einflüsse durch die Laserbandbreite zu korrigieren.

Vor allem für die Quantifizierung von polyatomaren und stabilen Molekülen ist es notwendig, den Einfluss des Flammenrandes auf die Absorptionmessungen zu berücksichtigen. Es wurden verschiedene Verfahren zur tomographischen Rekonstruktion auf ihre Tauglichkeit für die untersuchten laminaren, flachen Niederdruckflammen getestet. Schließlich wurde ein Auswertungsprogramm entwickelt, welches eine zuverlässige und schnelle Auswertung der Messdaten ermöglicht.

Der entwickelte experimentelle Aufbau erwies sich als äußerst nützliches und flexibles Werkzeug zur Untersuchung spezifischer Fragestellungen der Verbrennungschemie. CRDS wurde im UV/Vis-Spektralbereich zur Detektion von Minoritätenspezies in Flammen stickstoffhaltiger Brennstoffe eingesetzt. Die Verbrennungschemie dieser prototypischen Biobrennstoffe ist aktuell von wachsendem Interesse. Der Fokus lag in dieser Arbeit auf der Detektion von CN und NH_2 , welche Schlüsselpositionen in der Verbrennungschemie von stickstoffhaltigen Brennstoffen einnehmen. Im Falle von NH_2 wurde der Einfluss des Flammenrandes auf die Konzentrationsmessung untersucht. Hierfür wurden tomographische Messungen durchgeführt, um das radiale Absorptionsprofil von NH_2 zu ermitteln, welches es ermöglicht, die Konzentration in der Flammenmitte zu bestimmen. Obwohl laminare, flache Flammen eine sehr homogene Verbrennung ermöglichen, konnte gezeigt werden, dass für NH_2 um 20 % zu hohe Konzentrationen erhalten werden, wenn Randeinflüsse der Flamme nicht berücksichtigt werden.

Die Entwicklung eines Verbrennungsmodells für die beiden isomeren Amine Ethylamin und Dimethylamin erfolgt in der Arbeitsgruppe von Prof. Glarborg (Technical Univer-

sity of Denmark), während die Modellentwicklung für Morpholin in der Arbeitsgruppe von Prof. Westmoreland (North Carolina State University) erfolgt. Mit beiden Arbeitsgruppen besteht eine enge Kooperation. Parallel zu dieser Arbeit wurden diese Flammen massenspektrometrisch untersucht, da sich beide Techniken ideal ergänzen. Für die beiden isomeren Amine konnte eine gute Übereinstimmung für die Radikale CN, CH und NH₂ zwischen Modell und Experiment erhalten werden. Für die deutlich kompliziertere Verbrennungsschemie von Morpholin besteht allerdings noch Verbesserungspotential. Durch Kombination der massenspektrometrischen und optischen Messungen konnte Optimierungsbedarf insbesondere im Reaktionskanal von NH₂ und NH₃ identifiziert werden.

Das erweiterte Lasersystem zur Detektion im MIR wurde für zwei unterschiedliche Fragestellungen eingesetzt: Zum einen für die hochsensitive Detektion von Minoritätenspezies mittels MIR-CRDS und zum anderen für die Detektion von stabilen Spezies und die Bestimmung der Flammentemperatur mit QCL-Absorptionsspektroskopie. In beiden Fällen ermöglicht die Erweiterung des Spektralbereichs auf das MIR den Nachweis von Molekülen, welche im UV/Vis nicht detektiert werden könnten. Mit dem QCL-Lasersystem wurde die Detektion der Verbrennungsprodukte CO und CO₂ (4.48 μm) und H₂O (5.9 μm und 7.84 μm) demonstriert. Des Weiteren konnten die Intermediate CH₄ und C₂H₂ (7.84 μm) und CH₂O (5.9 μm) identifiziert werden. Diese Moleküle lassen sich im UV/Vis nur schwer nachweisen. Das verwendete Quantenkaskadenlasersystem besteht hierbei durch die hohe spektrale Auflösung (0.01 cm⁻¹) und hohe Pulsfrequenz (bis zu 100 kHz). Es konnte gezeigt werden, dass sich das Lasersystem durch die hohe Pulsfrequenz auch für zeitaufgelöste Messungen in nichtstationären Flammen eignet. Im Gegensatz zu festfrequenten Lasern ergibt sich durch den verwendeten intra-gepulsten QCL der Vorteil, dass ein vollständiges Absorptionsspektrum (etwa 2 cm⁻¹ bei 500 ns Pulsdauer) in einem einzigen Laserpuls erhalten wird. Im Gegensatz zu Messungen mit festfrequenten Lasern können so unerwünschte breitbandige Einflüsse (z. B. Streuung oder *beam steering*) auf das Signal direkt erkannt werden. Auch ergibt sich Potential für Einzelpuls-Temperaturbestimmung mit sehr hoher Zeitauflösung.

Als sehr nützliches Werkzeug erwies sich das QCL-System zur Diagnostik in lamina- ren Niederdruckflammen. Neben Spezieskonzentrationen können auch Temperaturen mit sehr guter Genauigkeit (Messunsicherheit etwa 2–5 %) bestimmt werden. Um in diesen Flammen verlässliche Daten erhalten zu können, ist die Berücksichtigung von Absorp-

tion durch das die Flamme umgebende Kaltgas notwendig. Hierfür wurde ein neuer Brenner konstruiert, welcher es ermöglicht, die Flamme mit einem parallelen Gasstrom (*coflow*) zu umgeben. Hiermit werden Absorptionen aus dem Randbereich der Flamme reduziert. Zusätzlich kann eine Homogenisierung der Flamme erzielt werden. Eine tomographische Rekonstruktion der Flamme ist notwendig, um quantitative Messungen durchführen zu können. Hierdurch können zweidimensionale Abbilder der Flamme von Molekülkonzentrationen als auch Temperatur bestimmt werden. Für die tomographische Rekonstruktion und Anpassung der Absorptionsspektren wurden Programme entwickelt, welche die Auswertung erheblich beschleunigen (siehe Anhang). Die Temperaturbestimmung mit dem QCL ist eine sehr gute Alternative zu anderen Techniken wie NO-LIF-Thermometrie. Im Gegensatz zu dieser Technik muss der Flamme zudem kein NO zugesetzt werden, falls diese kein intrinsisches NO enthält. Auch ist die Auswertung einfacher und weniger fehleranfällig, da keine sorgfältige Kalibration erfolgen muss und Sättigungseffekte keine Rolle spielen.

Die Detektion von stabilen Molekülen ermöglicht erstmals den systematischen Vergleich mit Messdaten der Probenentnahme-Molekularstrahlmassenspektrometrie (MBMS). Dies ist bisher die vornehmlich eingesetzte Technik zur Quantifizierung dieser Moleküle in laminaren Niederdruckflammen. Der Vergleich wurde an Flammen des Brennstoffs Dimethylether durchgeführt. Während für CO und CO₂ eine recht gute Übereinstimmung mit beiden Techniken erzielt werden kann, ergeben sich im Falle von Formaldehyd deutliche Unterschiede in Profilform und -position. Das Profil ist signifikant zu höheren Abständen über der Brenneroberfläche verschoben und der Anstieg des Profils ist deutlich flacher. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der frühen Lokalisation von Formaldehyd in der Flamme und der stärkeren Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu CO und CO₂. Gerade bei niedrigen Abständen zur Brenneroberfläche kommt es zu einer starken Kühlung der Flamme durch Probenentnahmedüse und Düsenaufnahme. Unter diesen Gesichtspunkten scheint eine Verschiebung der Profile zur Kompensation der Einflüsse der Düse, wie in der Literatur teilweise angewandt, nicht ratsam. Stattdessen bietet sich eine Berücksichtigung der Störung von Temperatur- und Strömungsfeld in der Modellsimulation an.

Aktuell besteht ein großes Interesse an der Chemilumineszenz. Diese bietet die Möglichkeit, Flammenparameter mit einem sehr einfachen experimentellen Aufbau zu bestimm-

men. Auch ergibt sich die Möglichkeit zur aktiven Kontrolle der Verbrennung. Hierfür müssen die chemilumineszierenden Moleküle und ihre Bildungsreaktionen jedoch in Mechanismen eingefügt werden. Bisher ist dies jedoch nur unzureichend der Fall, so dass sich die Notwendigkeit für quantitative Messungen zur Modellvalidierung ergibt. Ein direkter Nachweis durch Absorptionsspektroskopie ist nur im MIR möglich. Daher wurden MIR-CRDS-Messungen mit dem neuen DFM-Lasersystem zur Detektion von OH-A durchgeführt. Die Sensitivität des MIR-CRDS-Systems ist hierfür jedoch nicht hoch genug, auch bedingt durch die in Flammen unvermeidbare Absorption durch H_2O . Alternativ wurde die Quantifizierung daher durch eine sorgfältige Kalibration des Detektionssystems erreicht. Auf diese Weise konnten absolute Konzentrationen von OH-A, CH-A, CH-B und C_2 -d bestimmt werden. Durch die Kalibration an Raman- statt an Rayleigh-Streuung und die Verwendung eines kontinuierlich strahlenden statt eines gepulsten Lasers konnte eine deutliche Verbesserung der Methode, im Vergleich zu bisherigen Messungen der Chemilumineszenz, erzielt werden. Ein Vergleich mit aktuellen Modellberechnungen zeigt noch signifikanten Verbesserungsbedarf in dem aktuellen Mechanismus. So wird die Stöchiometrieabhängigkeit der Konzentrationen noch nicht richtig wiedergegeben, welches besonders im Falle von CH-A und CH-B deutlich wird. Auch wird die Position der chemilumineszierenden Moleküle zu früh in der Flamme vorhergesagt. Die vorgestellten Messungen ermöglichen eine künftige Verbesserung des Verbrennungsmodells für chemilumineszierende Moleküle.

In dieser Arbeit wurden spektroskopische Messtechniken für die Verbrennungsdiagnostik wesentlich weiterentwickelt und verbessert. Das große Potential für systematische Messungen konnte anhand verschiedener spezifischer Fragestellungen der Verbrennungsforschung demonstriert werden.

A. Mess- und Auswertungssoftware

In diesem Kapitel werden einige der in dieser Arbeit entwickelten Mess- und Auswertungsprogramme vorgestellt. Die Programmierung erfolgte mit LabVIEW 8.5^[111], welches eine einfache Umsetzung von Experimentsteuerung sowie Messdatenerfassung und -darstellung ermöglicht.

A.1. CRD-Mess- und Auswertungsprogramm

Mit dem Programm KWYJIBO ist sowohl die Aufnahme als auch die Auswertung von CRD-Abklingkurven möglich. In der linken Hälfte des Programms wird die aktuelle Abklingkurve mit Kurvenanpassung und Residuum angezeigt (siehe Abbildung A.1). Unterhalb dieser kann entweder die FFT der Abklingkurve angezeigt werden, welche vor allem für die Justage hilfreich ist, oder es können Anpassungsparameter aufgetragen werden. So ist es beispielsweise möglich direkt das Absorptionsspektrum noch während der Messung anzuzeigen. Für die Auswertung stehen insgesamt neun Funktionen zur Verfügung, welche detailliert in Kapitel 4 und in der Diplomarbeit von NAU^[129] beschrieben werden. Hiermit ist eine umfassende Auswertung der Abklingkurven möglich. Auch multiexponentielle Abklingkurven können berücksichtigt werden. Einzelne Parameter der nichtlinearen Anpassung können als konstant eingestellt werden und Startwerte automatisch geraten werden. Neben der Auswertung gemittelter Abklingkurven können auch Einzelpulse ausgewertet und gespeichert werden. Hierdurch ist es möglich Ausreißer zu entfernen, bevor diese zu dem gemittelten Signal beitragen können.

Die Aufnahme der Abklingkurven erfolgt mit dem in den Computer integrierten Oszilloskop (Gage, CompuScope 12400). Abklingkurven können entweder als Einzelpulse im Rohformat oder als gemittelte Abklingkurven abgespeichert werden. Darüber hinaus kann die Wellenlänge des Farbstofflasers (Lambda Physik, ScanMatePro) eingestellt

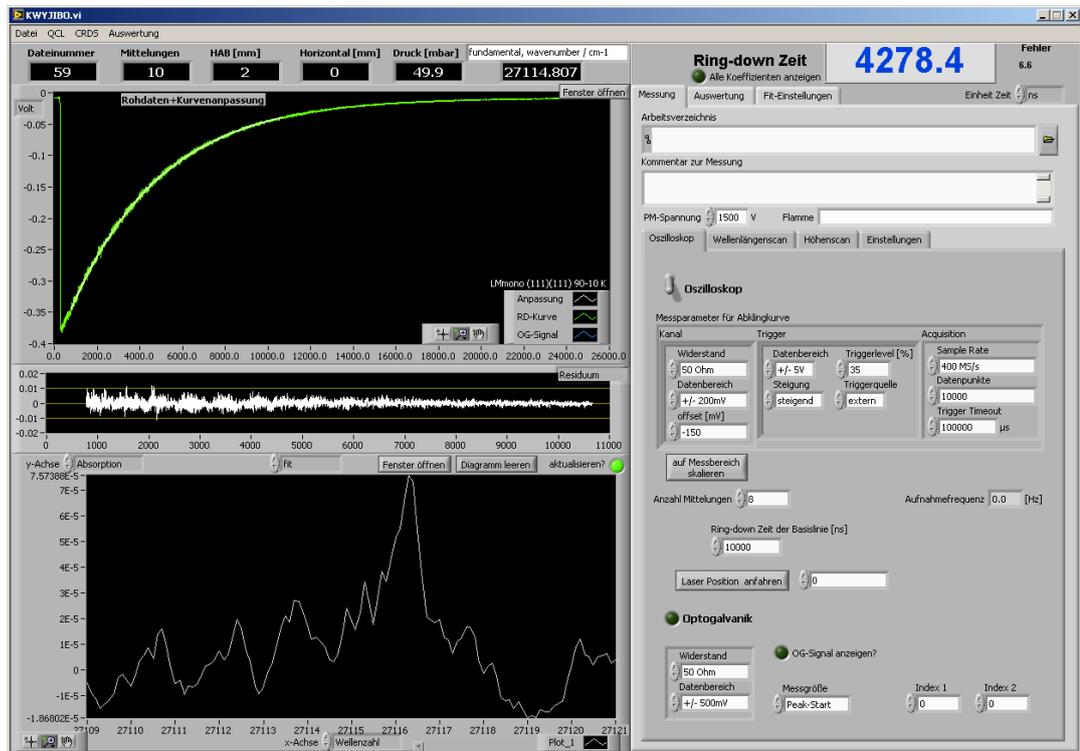


Abbildung A.1.: KWYJIBO: Mess- und Auswertungsprogramm für CRD-Spektroskopie.

werden, welches die Aufnahme von Absorptionsspektren ermöglicht. Durch die computergestützte Schrittmotorsteuerung (mechanpro, NC-Pilot) können automatisiert Höhen- und Radialprofile einer Flamme aufgenommen werden. Zusätzlich kann der Druck in der Niederdruckkammer ausgelesen werden. Zu jeder Messreihe werden die Messparameter in einer Datei abgespeichert.

A.2. CRD-Sim

Dieses Programm dient zur Simulation von CRDS-Abklingkurven unter Berücksichtigung der Laserbandbreite (siehe Kapitel 4). Für die Simulation werden die Parameter des zu simulierenden Resonators, der Absorptionslinie und des Lasers benötigt. Für die Profilform des Lasers können neben berechneten Gauß-, Lorentz- oder Voigt-Profilen auch Profile aus einer Datei eingelesen werden. Dies ermöglicht die Verwendung experi-

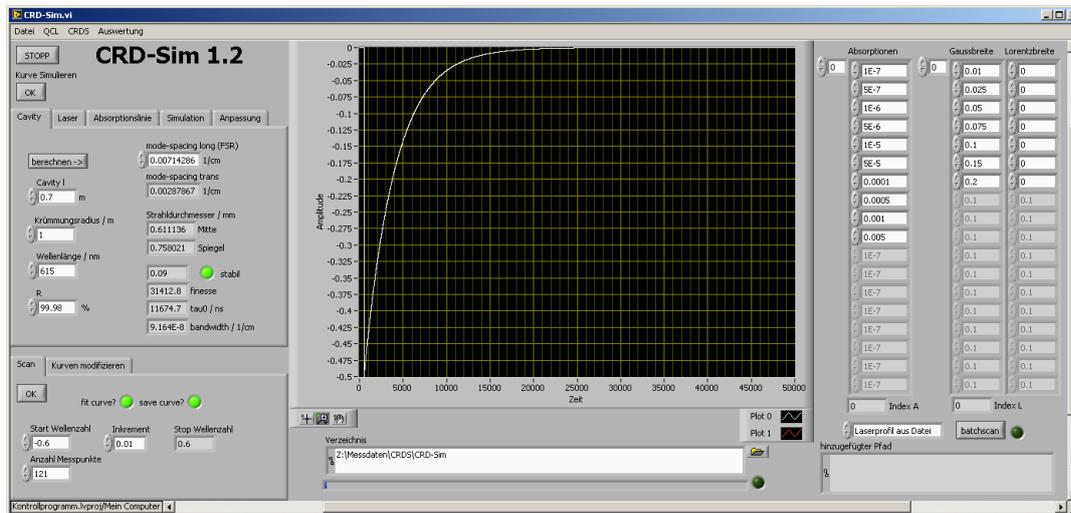


Abbildung A.2.: CRD-Sim: Programm zur Simulation von CRDS-Abklingkurven unter Berücksichtigung der Laserbandbreite.

mentell bestimmter Laserprofile. Zusätzlich ist es möglich die simulierten Abklingkurven mit Rauschen, nichtresonanten Untergrund (ASE) und einer Modenstruktur (überlagerte Sinuskurve) zu modifizieren. Insgesamt ist somit eine realistische Simulation experimenteller Kurven möglich. Die aktuell berechnete Kurve wird in dem Graph in der Mitte der Bedienoberfläche angezeigt (siehe Abbildung A.2). Durch eine Stapelverarbeitung ist es möglich Absorptionstärke und Linienbreiten systematisch zu variieren, so dass ein breites Parameterfeld sehr schnell simuliert werden kann. Hierbei besteht auch die Möglichkeit die simulierten Abklingkurven direkt mit verschiedenen Auswertungsroutinen auszuwerten.

A.3. QCL-Messprogramm

Die Aufnahme der QCL-Messdaten erfolgt mit einem hierfür entwickelten Messprogramm (siehe Abbildung A.3). Hiermit werden die Messparameter des Oszilloskops (Agilent-Acqiris, U1071A-002) eingestellt und die Schrittmotoren des Brenners angesteuert. Durch die Ansteuerung beider Achsen des Brenners ist es möglich automatisiert tomographische Messungen und Höhenprofile einer ganzen Flamme aufzunehmen. Ne-

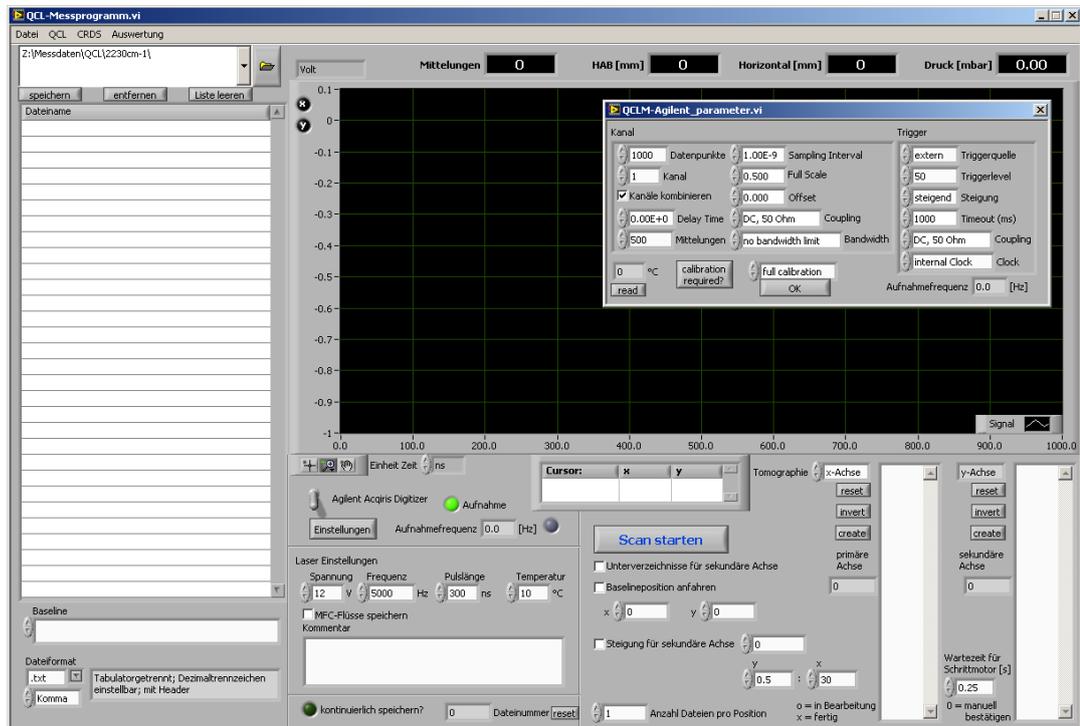


Abbildung A.3.: Messprogramm zur Aufnahme von QCL-Absorptionsspektren.

ben dem Laserpuls kann auch eine Anzeige des Absorptionsspektrums erfolgen, um eine Bewertung der Messdaten während der Messung zu ermöglichen. Hierfür wird einer der aufgenommenen Laserpulse als Basislinie definiert. Über das Listenfeld auf der linken Seite der Bedienoberfläche können die aufgenommenen Spektren übersichtlich ausgewählt und angezeigt werden. Die Kalibration der Wellenlängenachse erfolgt mit einem separaten Programm.

A.4. QCL-Kalibration

Zur Kalibration der QCL-Daten wurde ein Programm entwickelt, welches die einzelnen Schritte der Kalibration deutlich beschleunigt. Um eine Kalibrationsdatei für einen Datensatz zu erstellen, wird zunächst das Spektrum eines Etalons benötigt. Die einzelnen Maxima können automatisiert erkannt werden und der relative Verlauf der Frequenz

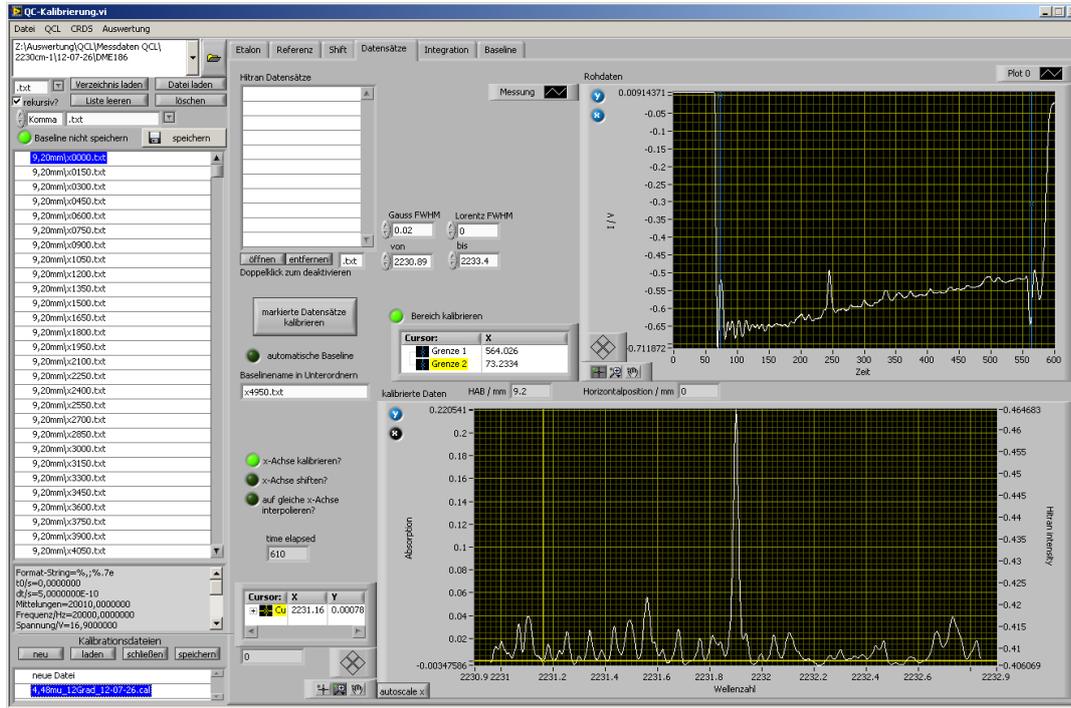


Abbildung A.4.: Bedienoberfläche des Programms zur Kalibration der QCL-Messdaten.

durch ein Polynom angepasst werden. Als Referenzspektrum kann entweder das Absorptionsspektrum einer Kaltgasmischung oder einer Flamme verwendet werden. Auch hier kann eine automatische Erkennung der Maxima erfolgen, denen anschließend eine Wellenzahl zugeordnet wird. Dies ermöglicht die Berechnung einer absoluten Wellenzahlenachse des Spektrums. Um eine schnelle Zuordnung der Signale zu ermöglichen kann auf die HITRAN-Datenbank^[80] zurückgegriffen werden und simulierte Spektren zusammen mit den gemessenen Daten angezeigt werden. Temperaturvariationen des Lasers (und damit eine Verschiebung des Spektrums) während einer Messreihe können ebenfalls kompensiert werden, indem die relative Verschiebung einer Signalposition durch Anpassung einer Gaußkurve automatisiert erkannt wird. Auf diese Weise ist eine schnelle Kalibration auch größerer Datensätze möglich.

Auch zur Bestimmung der Ortsauflösung wurden Auswertungsroutinen implementiert. Hierfür wird eine Rasierklinge mit dem Schrittmotor durch den Laserstrahl gefahren. Durch Integration des Laserpulses bei verschiedenen Positionen der Rasierklinge wird

ein Intensitätsprofil erhalten. Über die Anpassung der Faltung einer Rechteckfunktion (Rasierklingenkante) mit einer Gaußfunktion (Laserprofil) kann so die Breite des Laserstrahls bestimmt werden.

A.5. Abel-Inversion

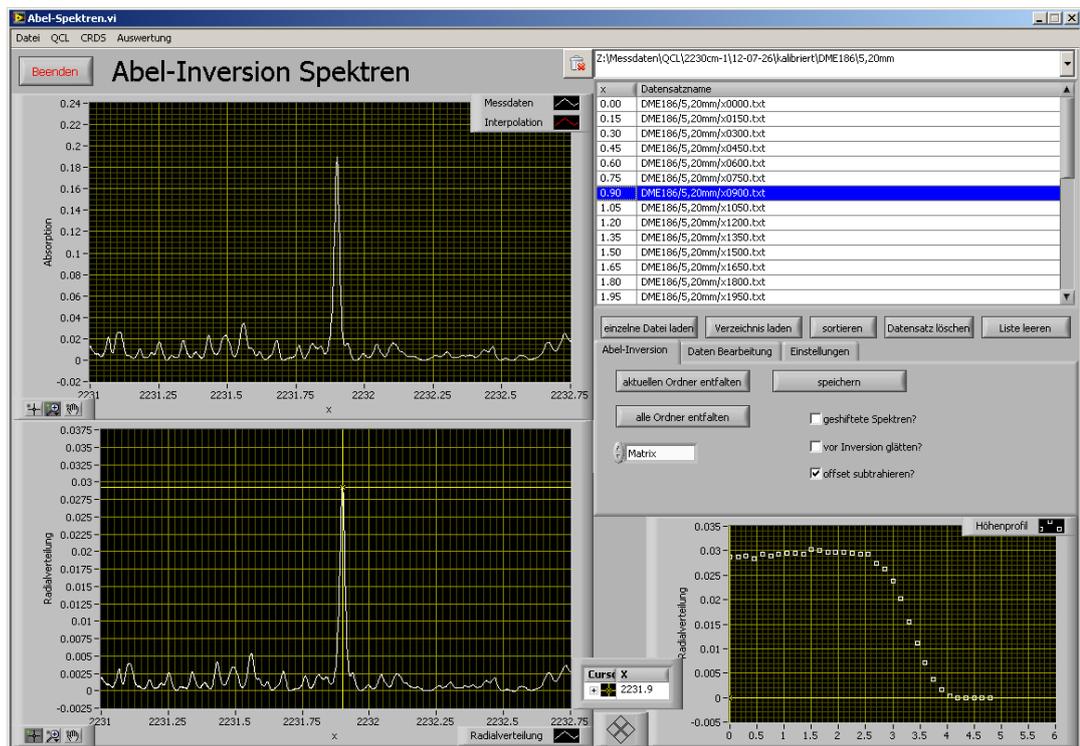


Abbildung A.5.: Bedienoberfläche des Programms zur tomographischen Rekonstruktion von Absorptionsspektren.

Für die Auswertung tomographischer Messungen wurden zwei Programme entwickelt. Insbesondere für die Auswertung von QCL-Absorptionsspektren eignet sich das in Abbildung A.5 dargestellte Programm, welches es ermöglicht vollständige Absorptionsspektren zu entfalten. Mit dem Programm lässt sich der vollständige Datensatz einer Flamme einlesen und innerhalb weniger Sekunden können hieraus die entfaltenen Absorptionsspektren berechnet werden. Die Spektren können anschließend als zweidimensionaler

Datensatz für jede Höhe über der Brenneroberfläche abgespeichert werden. Die Bedienoberfläche (siehe Abbildung A.5) erlaubt die übersichtliche Darstellung der gemessenen Datensätze (oben links) und der hieraus entfalteten Spektren (unten links). Zusätzlich lässt sich das Radialprofil an einer bestimmten Wellenzahl anzeigen (unten rechts), so dass eine schnelle Bewertung der Daten möglich ist.

Mit einem zweiten Programm können Radialprofile der integrierten Absorption einer einzelnen Linie ausgewertet werden. Insgesamt stehen für die Auswertung vier Methoden zur Verfügung, welche in Kapitel 2.2.2 erläutert werden.

A.6. Spektrenanpassung

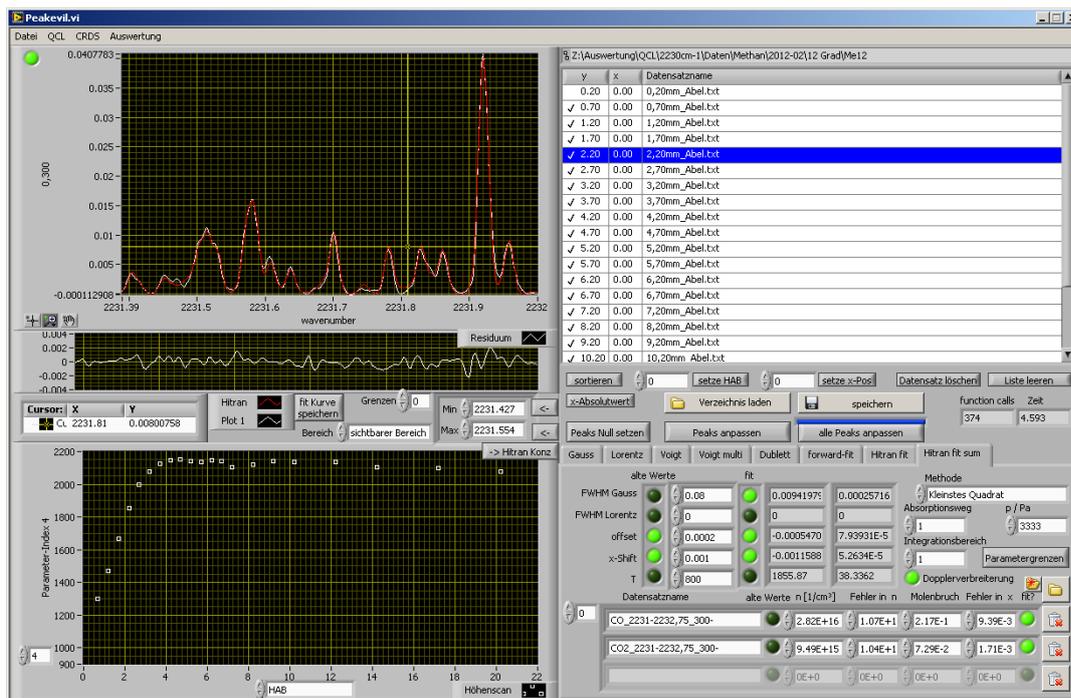


Abbildung A.6.: Programm zur Analyse von CRDS- und QCL-Absorptionsspektren.

Die CRDS- und QCL-Absorptionsspektren können mit einem eigens hierfür entwickelten Programm ausgewertet werden (siehe Abbildung A.6). Neben einzelnen Gauss-, Lorentz-

oder Voigtprofilen können auch Multipletts angepasst werden. Darüber hinaus ist eine Analyse von CRD-Spektren mit der *forward-fit*-Methode möglich (siehe Kapitel 4). Für QCL-Absorptionsmessungen bietet sich die Anpassung von Absorptionsspektren auf Basis der HITRAN/HITEMP-Datenbank^[80] an. Das Datenformat der speicherintensiven HITRAN/HITEMP-Datenbank kann hierfür in eine Binärdatei überführt werden, welche eine effizientere Speichernutzung und schnellere Spektrenberechnung ermöglicht. Die Dopplerbreite der einzelnen Linien kann in diesem Fall aus der Temperatur, Wellenzahl und Molekülmasse berechnet und vorgegeben werden. Für die einzelnen Anpassungsparameter können Parametergrenzen eingestellt werden. Auch ist es möglich einzelne Werte als nicht variabel vorzugeben. Die Auswahl des aktuellen Datensatzes erfolgt übersichtlich in einem Listenfeld (oben rechts). Für diesen Datensatz wird das Spektrum mit Anpassung und Residuum zur schnellen Bewertung der Anpassung in einem Graph (oben links) angezeigt. In einem weiteren Graphen (unten links) können ausgewählte Anpassungsparameter aufgetragen werden. Hierdurch kann beispielsweise direkt das Höhenprofil der Temperatur oder der Konzentration angezeigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] World Energy Council, *2011 Survey of Energy Resources*, <http://www.worldenergy.org/> (2010).
- [2] R. A. Kerr, Are World Oil's Prospects Not Declining All That Fast?, *Science* **337** (2012)(6095), 633.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), <http://www.ipcc.ch/> (2012).
- [4] World Energy Council, *World Energy Perspective: Nuclear Energy One Year After Fukushima*, <http://www.worldenergy.org/> (2012).
- [5] Bundesnetzagentur, Netzentwicklungsplan 2012, <http://www.netzausbau.de> (2012).
- [6] K. Kohse-Höinghaus, P. Oswald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook und P. R. Westmoreland, Biofuel Combustion Chemistry: From Ethanol to Biodiesel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010)(21), 3572–3597.
- [7] A. Lucassen, N. Labbe, P. R. Westmoreland und K. Kohse-Höinghaus, Combustion chemistry and fuel-nitrogen conversion in a laminar premixed flame of morpholine as a model biofuel, *Combust. Flame* **158** (2011)(9), 1647–1666.
- [8] M. Yao, Z. Zheng und H. Liu, Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **35** (2009)(5), 398–437.
- [9] S. Candel, Combustion dynamics and control: Progress and challenges, *Proc. Combust. Inst.* **29** (2002)(1), 1–28.
- [10] J. C. Biordi, Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **3** (1977)(3), 151–173.
- [11] N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland und K. Kohse-Höinghaus, Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **35** (2009)(2), 168–191.

- [12] A. G. Gaydon, *The spectroscopy of flames*, Wiley, New York (1974).
- [13] K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries, (Hrsg.), *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor & Francis, New York (2002).
- [14] G. Rieker, H. Li, X. Liu, J. Liu, J. Jeffries, R. Hanson, M. Allen, S. Wehe, P. Mulhall, H. Kindle, A. Kakuho, K. Sholes, T. Matsuura und S. Takatani, Rapid measurements of temperature and H₂O concentration in IC engines with a spark plug-mounted diode laser sensor, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007)(2), 3041–3049.
- [15] K. Kohse-Höinghaus, Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **20** (1994)(3), 203–279.
- [16] J. Daily, Laser induced fluorescence spectroscopy in flames, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **23** (1997)(2), 133–199.
- [17] C. Schulz, Advanced laser imaging diagnostics in combustion, *Z. Phys. Chem.* **219** (2005)(5), 509–554.
- [18] M. Aldén, J. Bood, Z. Li und M. Richter, Visualization and understanding of combustion processes using spatially and temporally resolved laser diagnostic techniques, *Proc. Combust. Inst.* **33** (2011)(Part 1), 69–97.
- [19] R. K. Hanson, Applications of quantitative laser sensors to kinetics, propulsion and practical energy systems, *Proc. Combust. Inst.* **33** (2011), 1–40.
- [20] J. Scherer, J. Paul, A. O’Keefe und R. Saykally, Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy: History, Development, and Application to Pulsed Molecular Beams, *Chem. Rev.* **97** (1997)(1), 25–52.
- [21] G. Berden, R. Peeters und G. Meijer, Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19** (2000)(4), 565–607.
- [22] G. Friedrichs, Sensitive Absorption Methods for Quantitative Gas Phase Kinetic Measurements. Part 2: Cavity Ringdown Spectroscopy, *Z. Phys. Chem.* **222** (2008), 31–61.
- [23] G. Berden und R. Engelen, (Hrsg.), *Cavity Ring-Down Spectroscopy*, Wiley (2009).
- [24] S. Cheskis, Quantitative measurements of absolute concentrations of intermediate species in flames, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **25** (1999)(3), 233–252.
- [25] B. Haynes und H. Wagner, Soot formation, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **7** (1981)(4), 229–273.

-
- [26] A. Lamprecht, W. Eimer und K. Kohse-Höinghaus, Dynamic light scattering in sooting premixed atmospheric-pressure methane-, propane-, ethene-, and propene-oxygen flames, *Combust. Flame* **118** (1999)(1–2), 140–150.
- [27] E. Hassel und S. Linow, Laser diagnostics for studies of turbulent combustion, *Meas. Sci. Technol.* **11** (2000)(2), R37–R57.
- [28] A. Brockhinke, P. Andresen und K. Kohse-Höinghaus, Quantitative one-dimensional single-pulse multi-species concentration and temperature measurement in the lift-off region of a turbulent H₂/air diffusion flame, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **61** (1995), 533–545.
- [29] R. Dibble und R. Hollenbach, Laser rayleigh thermometry in turbulent flames, *Symp. (Int.) Combust.* **18** (1981)(1), 1489–1499.
- [30] A. C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species*, Abacus Press (1988).
- [31] J. Kiefer und P. Ewart, Laser diagnostics and minor species detection in combustion using resonant four-wave mixing, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **37** (2011)(5), 525–564.
- [32] A. Brockhinke, A. Bülter, J. Rolon und K. Kohse-Höinghaus, ps-LIF measurements of minor species concentration in a counterflow diffusion flame interacting with a vortex, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **72** (2001)(4), 491–496.
- [33] A. Bülter, U. Rahmann, K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, Study of energy transfer processes in CH as prerequisite for quantitative minor species concentration measurements, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **79** (2004), 113–120.
- [34] J. R. Gord, T. R. Meyer und S. Roy, Applications of Ultrafast Lasers for Optical Measurements in Combusting Flows, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1** (2008), 663–687.
- [35] S. H. R. Müller, B. Böhm, M. Gleißner, S. Arndt und A. Dreizler, Analysis of the temporal flame kernel development in an optically accessible IC engine using high-speed OH-PLIF, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **100** (2010)(3), 447–452.
- [36] B. Bork, B. Böhm, C. Heeger, S. R. Chakravarthy und A. Dreizler, 1D high-speed Rayleigh measurements in turbulent flames, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **101** (2010)(3), 487–491.
- [37] I. Boxx, M. Stöhr, C. Carter und W. Meier, Temporally resolved planar measurements of transient phenomena in a partially pre-mixed swirl flame in a gas turbine model combustor, *Combust. Flame* **157** (2010)(8), 1510–1525.

- [38] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson und A. Y. Cho, Quantum Cascade Laser, *Science* **264** (1994)(5158), 553–556.
- [39] Z. Li, M. Rupinski, J. Zetterberg, Z. Alwahabi und M. Aldén, Mid-infrared polarization spectroscopy of polyatomic molecules: Detection of nascent CO₂ and H₂O in atmospheric pressure flames, *Chem. Phys. Lett.* **407** (2005)(4-6), 243–248.
- [40] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble, *Combustion*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1996).
- [41] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, J. William C. Gardiner, V. V. Lissianski und Z. Qin, GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech (2000).
- [42] Reaction Design, CHEMKIN, <http://www.reactiondesign.com/> (2012).
- [43] Cantera 2.0.0b3, <http://code.google.com/p/cantera/> (2012).
- [44] J. A. Miller und C. T. Bowman, Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **15** (1989)(4), 287–338.
- [45] P. Glarborg, A. D. Jensen und J. E. Johnsson, Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems, *Prog. Energ. Comb. Sci.* **29** (2003)(2), 89–113.
- [46] H. S. Johnston, Atmospheric Ozone, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43** (1992)(1), 1–31.
- [47] Y. B. Zeldovich, The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochim. USSR* **21** (1946), 557–628.
- [48] C. Fenimore, Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *Symp. (Int.) Combust.* **13** (1971)(1), 373–380.
- [49] L. Moskaleva und M. Lin, The spin-conserved reaction CH+N₂ → H + NCN: A major pathway to prompt no studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modeling of rate constant, *Proc. Combust. Inst.* **28** (2000)(2), 2393–2401.
- [50] G. Stubenberger, R. Scharler, S. Zahirovic und I. Obernberger, Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models, *Fuel* **87** (2008)(6), 793–806.
- [51] W. Wassilkow, Amine based Fuel additive, FR Patent 146,060,6 (1966).
- [52] F. A. Spruegel und W. Angerer, Additive for natural gas fuels, DE Patent 392,459,6 (1990).

-
- [53] R. K. Lyon, Thermal DeNO_x Controlling nitrogen oxides emissions by a noncatalytic process, *Envir. Sci. Technol.* **21** (1987)(3), 231–236.
- [54] R. A. Perry und D. L. Siebers, Rapid reduction of nitrogen oxides in exhaust gas streams, *Nature* **324** (1986), 657–658.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] I. Rahinov, A. Goldman und S. Cheskis, Absorption spectroscopy diagnostics of amidogen in ammonia-doped methane/air flames, *Combust. Flame* **145** (2006)(1-2), 105–116.
- [58] P. Andanson, B. Cheminat und A. M. Halbique, Numerical solution of the Abel integral equation: application to plasma spectroscopy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11** (1978)(3), 209–215.
- [59] G. Pretzler, A New Method for Numerical Abel-Inversion, *Z. Naturforsch.* **46a** (1991), 639–641.
- [60] G. Pretzler, H. Jäger, T. Neger, H. Philipp und J. Woisetschläger, A New Method for Numerical Abel-Inversion, *Z. Naturforsch.* **47a** (1992), 955–970.
- [61] C. J. Dasch, One-dimensional tomography: a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods, *Appl. Opt.* **31** (1992)(8), 1146–1152.
- [62] R. Villarreal und P. Varghese, Frequency-resolved absorption tomography with tunable diode lasers, *Appl. Opt.* **44** (2005)(31), 6786–6795.
- [63] J. M. Herbelin, J. A. McKay, M. A. Kwok, R. H. Ueunten, D. S. Urevig, D. J. Spencer und D. J. Benard, Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method, *Appl. Opt.* **19** (1980)(1), 144–147.
- [64] 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.
- [65] 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.

- [66] P. Zalicki und R. N. Zare, Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements, *J. Chem. Phys.* **102** (1995)(7), 2708–2717.
- [67] M. D. Wheeler, S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing und M. N. R. Ashfold, Cavity ring-down spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998), 337–351.
- [68] A. E. Segall, Solutions for the correction of temperature measurements based on beaded thermocouples, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **44** (2001), 2801–2808.
- [69] W. P. Stricker, "Measurement of Temperature in Laboratory Flames and Practical Devices", in *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor & Francis, New York (2002).
- [70] R. Stevens und P. Ewart, Single-shot measurement of temperature and pressure using laser-induced thermal gratings with a long probe pulse, *Appl. Phys. B* **78** (2004)(1), 111–117.
- [71] R. Stevens und P. Ewart, Simultaneous single-shot measurement of temperature and pressure along a one-dimensional line by use of laser-induced thermal grating spectroscopy, *Opt. Lett.* **31** (2006)(8), 1055–1057.
- [72] W. G. Bessler und C. Schulz, Quantitative multi-line NO-LIF temperature imaging, *Appl. Phys. B* **78** (2004), 519–533.
- [73] M. Köhler, *Systematische Brennstoffuntersuchung mittels quasi-simultaner CRD- und LIF-Spektroskopie*, Dissertationsschrift, Universität Bielefeld (2008).
- [74] M. Aldén, S. Wallin und W. Wendt, Applications of two-photon absorption for detection of CO in combustion gases, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **33** (1984), 205–208.
- [75] Z. Li, M. Rupinski, J. Zetterberg und M. Aldén, Mid-infrared PS and LIF detection of CH₄ and C₂H₆ in cold flows and flames at atmospheric pressure, *Proc. Combust. Inst.* **30** (2005)(1), 1629–1636.
- [76] R. K. Hanson, P. A. Kuntz und C. H. Kruger, High-resolution spectroscopy of combustion gases using a tunable ir diode laser, *Appl. Opt.* **16** (1977)(8), 2045–2048.
- [77] R. M. Mihalcea, D. S. Baer und R. K. Hanson, A diode-laser absorption sensor system for combustion emission measurements, *Meas. Sci. Technol.* **9** (1998)(3), 327–338.

-
- [78] D. F. Davidson und R. K. Hanson, Recent advances in shock tube/laser diagnostic methods for improved chemical kinetics measurements, *Shock Waves* **19** (2009)(4), 271–283.
- [79] S. Wagner, B. T. Fisher, J. W. Fleming und V. Ebert, TDLAS-based in situ measurement of absolute acetylene concentrations in laminar 2D diffusion flames, *Proc. Combust. Inst.* **32** (2009)(1), 839–846.
- [80] HITRAN-Datenbank, <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/>.
- [81] M. Letzgus, A. Brockhinke und K. Kohse-Höinghaus, LASKINv2, <http://pc1.uni-bielefeld.de/~laskin> (2011).
- [82] J. Luque und D. Crosley, LIFBASE, Database and spectral simulation for diatomic molecules (version 1.6), SRI International Report MP 99-009 (1999).
- [83] C. M. Western, University of Bristol, PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk> (2010).
- [84] nanoplus GmbH, Online Produktkatalog, <http://www.nanoplus.com> (31.03.2012).
- [85] Alpes Lasers SA, Online Produktkatalog, <http://www.alpeslasers.ch> (31.03.2012).
- [86] Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH, Online Produktkatalog, <http://www.sirah.com> (31.03.2012).
- [87] Z. Li, M. Linvin, J. Zetterberg, J. Kiefer und M. Aldén, Mid-infrared polarization spectroscopy of C_2H_2 : Non-intrusive spatial-resolved measurements of polyatomic hydrocarbon molecules for combustion diagnostics, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007)(1), 817–824.
- [88] Z. S. Li, C. Hu, J. Zetterberg, M. Linvin und M. Aldén, Midinfrared polarization spectroscopy of OH and hot water in low pressure lean premixed flames, *J. Chem. Phys.* **127** (2007)(8), 084310.
- [89] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys und R. O. Carlson, Coherent Light Emission From GaAs Junctions, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962), 366–368.
- [90] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson und A. Y. Cho, Vertical transition quantum cascade laser with Bragg confined excited state, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995)(5), 538–540.
- [91] R. F. Kazarinov und R. A. Suris, Possibility of the amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice, *Sov. Phys. Semicond.* **5** (1971), 707–709.

- [92] F. Capasso, J. Faist, C. Sirtori und A. Y. Cho, Infrared (4-11 μm) Quantum Cascade Lasers, *Solid State Commun.* **102** (1997), 231–236.
- [93] L. Diehl, D. Bour, S. Corzine, J. Zhu, G. Höfler, M. Lončar, M. Troccoli und F. Capasso, High-power quantum cascade lasers grown by low-pressure metal organic vapor-phase epitaxy operating in continuous wave above 400 K, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006), 201115.
- [94] C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco und A. Y. Cho, Recent progress in quantum cascade lasers and applications, *Reports on Progress in Physics* **64** (2001)(11), 1533.
- [95] C. Gmachl, F. Capasso, J. Faist, A. L. Hutchinson, A. Tredicucci, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, S. N. G. Chu und A. Y. Cho, Continuous-wave and high-power pulsed operation of index-coupled distributed feedback quantum cascade laser at $\lambda \approx 8.5 \mu\text{m}$, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998)(12), 1430–1432.
- [96] J. Faist, A. Tredicucci, F. Capasso, C. Sirtori, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson und A. Cho, High-power continuous-wave quantum cascade lasers, *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **34** (1998)(2), 336–343.
- [97] R. F. Curl, F. Capasso, C. Gmachl, A. A. Kosterev, B. McManus, R. Lewicki, M. Pusharsky, G. Wysocki und F. K. Tittel, Quantum cascade lasers in chemical physics, *Chem. Phys. Lett.* **487** (2010), 1–18.
- [98] F. Capasso, C. Gmachl, R. Paiella, A. Tredicucci, A. Hutchinson, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Cho und H. Liu, New frontiers in quantum cascade lasers and applications, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **6** (2000)(6), 931–947.
- [99] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Illegems, E. Gini und H. Melchior, Continuous Wave Operation of a Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature, *Science* **295** (2002)(5553), 301–305.
- [100] K. Namjou, S. Cai, E. A. Whittaker, J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco und A. Y. Cho, Sensitive absorption spectroscopy with a room-temperature distributed-feedback quantum-cascade laser, *Opt. Lett.* **23** (1998)(3), 219–221.
- [101] E. Normand, M. McCulloch, G. Duxbury und N. Langford, Fast, real-time spectrometer based on a pulsed quantum-cascade laser, *Opt. Lett.* **28** (2003), 16–18.
- [102] D. D. Nelson, J. B. McManus, S. C. Herndon, J. H. Shorter, M. S. Zahniser, S. Blaser, L. Hvozdar, A. Muller, M. Giovannini und J. Faist, Characterization of a near-room-temperature, continuous-wave quantum cascade laser for long-term,

- unattended monitoring of nitric oxide in the atmosphere, *Opt. Lett.* **31** (2006)(13), 2012–2014.
- [103] J. B. McManus, M. S. Zahniser, J. David D. Nelson, J. H. Shorter, S. Herndon, E. Wood und R. Wehr, Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements, *Optical Engineering* **49** (2010)(11), 111124.
- [104] J. B. McManus, M. S. Zahniser und D. D. Nelson, Dual quantum cascade laser trace gas instrument with astigmatic Herriott cell at high pass number, *Appl. Opt.* **50** (2011)(4), A74–A85.
- [105] S. C. Herndon, M. S. Zahniser, J. Nelson, David D., J. Shorter, J. B. McManus, R. Jiménez, C. Warneke und J. A. de Gouw, Airborne measurements of HCHO and HCOOH during the New England Air Quality Study 2004 using a pulsed quantum cascade laser spectrometer, *J. Geophys. Res.* **112** (2007), D10S03, 15 PP.
- [106] A. Cheesman, J. A. Smith, M. N. R. Ashfold, N. Langford, S. Wright und G. Duxbury, Application of a Quantum Cascade Laser for Time-Resolved, in Situ Probing of CH₄/H₂ and C₂H₂/H₂ Gas Mixtures during Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Diamond, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006), 2821–2828.
- [107] Z. R. Quine und K. L. McNesby, Acetylene measurement in flames by chirp-based quantum cascade laser spectrometry, *Appl. Opt.* **48** (2009)(16), 3075–3083.
- [108] W. Ren, A. Farooq, D. Davidson und R. Hanson, CO concentration and temperature sensor for combustion gases using quantum-cascade laser absorption near 4.7 μm , *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **107** (2012), 849–860.
- [109] GKN Sinter Metals Filters GmbH, Online Produktkatalog, <http://www.gkn-filters.com> (03.04.2012).
- [110] T. Kasper, *Molekularstrahlmassenspektrometrie zur Analytik in Flammen oxygenerter Brennstoffe*, Dissertationsschrift, Universität Bielefeld (2006).
- [111] National Instruments, LabVIEW 8.5, <http://www.ni.com/labview/> (2008).
- [112] L. Rothman, I. Gordon, A. Barbe, D. Benner, P. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L. Coudert, V. Dana, V. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. Massie, S. Mikhailenko, C. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. Naumenko, A. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. Rinsland, M. Rotger, M. Šimečková, M. Smith, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, R. Toth, A. Vandaele und J. V. Auwera, The HITRAN

- 2008 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110** (2009), 533–572.
- [113] M. T. McCulloch, E. L. Normand, N. Langford, G. Duxbury und D. A. Newnham, Highly sensitive detection of trace gases using the time-resolved frequency downchirp from pulsed quantum-cascade lasers, *J. Opt. Soc. Am. B* **20** (2003)(8), 1761–1768.
- [114] T. Beyer, M. Braun, S. Hartwig und A. Lambrecht, Linewidth measurement of free-running, pulsed, distributed feedback quantum cascade lasers, *J. Appl. Phys.* **95** (2004)(9), 4551–4554.
- [115] 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.
- [116] J. T. Hodges, J. P. Looney und R. D. van Zee, Laser bandwidth effects in quantitative cavity ring-down spectroscopy, *Appl. Opt.* **35** (1996)(21), 4112–4116.
- [117] S. Xu, D. Dai, J. Xie, G. Sha und C. Zhang, Quantitative measurements of O₂ b \leftarrow X(2,1,0 \leftarrow 0) bands by using cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999)(1-2), 171–175.
- [118] 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* **124** (2001)(4), 656–667.
- [119] 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: Lasers Opt.* **77** (2003), 101–108.
- [120] U. Wachsmuth und B. Abel, Linewidths and line intensity measurements in the weak ${}^3A_2(000) \leftarrow X {}^1A_1(000)$ band of ozone by pulsed cavity ringdown spectroscopy, *J. Geophys. Res.* **108(D15)** (2003)(D15), 4473–4483.
- [121] A. P. Yalin und R. N. Zare, Effect of Laser Lineshape on the Quantitative Analysis of Cavity Ring-Down Signals, *Laser Phys.* **12** (2002)(8), 1065.
- [122] K. Levenberg, A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares., *Quart. Appl. Math.* **2** (1944), 164–168.
- [123] D. W. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11** (1963)(2), 431–441.

-
- [124] P. D. Kirchner, W. J. Schaff, G. N. Maracas, L. F. Eastman, T. I. Chappell und C. M. Ransom, The analysis of exponential and nonexponential transients in deep-level transient spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **52** (1981)(11), 6462–6470.
- [125] M. A. Everest und D. B. Atkinson, Discrete sums for the rapid determination of exponential decay constants, *Rev. Sci. Instrum.* **79** (2008)(2), 023108.
- [126] I. B. C. Matheson, The Method of successive integration - a general technique for recasting kinetic-equations in a readily soluble form which is linear in the coefficients and sufficiently rapid for real-time instrumental use, *Anal. Instrum. (NY)* **16** (1987)(3), 345–373.
- [127] D. Halmer, G. von Basum, P. Hering und M. Murtz, Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use, *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004)(6), 2187–2191.
- [128] D. Halmer, G. von Basum, P. Hering und M. Murtz, Mid-infrared cavity leak-out spectroscopy for ultrasensitive detection of carbonyl sulfide, *Opt. Lett.* **30** (2005)(17), 2314–2316.
- [129] P. Nau, *CRD- und LIF-Spektroskopie zur Detektion reaktiver Spezies in laminaren Niederdruckflammen*, Diplomarbeit, Universität Bielefeld (2008).
- [130] G. Friedrichs, M. Colberg, M. Fikri, Z. Huang, J. Neumann und F. Temps, Validation of the Extended Simultaneous Kinetics and Ringdown Model by Measurements of the Reaction $\text{NH}_2 + \text{NO}$, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005)(21), 4785–4795.
- [131] A. Schocker, *Cavity Ring-down Spektroskopie zur Untersuchung von Hochtemperaturprozessen*, Dissertationsschrift, Universität Bielefeld (2004).
- [132] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. Westbrook und P. Westmoreland, Verbrennungschemie der Biokraftstoffe: von Ethanol bis Biodiesel, *Angewandte Chemie* **122** (2010)(21), 3652–3679.
- [133] B.-Q. He, S.-J. Shuai, J.-X. Wang und H. He, The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine, *Atmos. Environ.* **37** (2003)(35), 4965–4971.
- [134] S. M. Corrêa und G. Arbilla, Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust, *Atmos. Environ.* **42** (2008)(4), 769–775.
- [135] L. G. Anderson, Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009), 1015–1037.
- [136] M. E. Law, P. R. Westmoreland, T. A. Cool, J. Wang, N. Hansen, C. A. Taatjes und T. Kasper, Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007)(1), 565–573.

- [137] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, U. Struckmeier, T. Kasper, N. Hansen, C. A. Taatjes, J. Wang, T. A. Cool, S. Gon und P. R. Westmoreland, The influence of ethanol addition on premixed fuel-rich propene-oxygen-argon flames, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007)(1), 1119–1127.
- [138] T. Kasper, P. Oßwald, M. Kamphus und K. Kohse-Höinghaus, Ethanol flame structure investigated by molecular beam mass spectrometry, *Combust. Flame* **150** (2007)(3), 220–231.
- [139] T. A. Cool, J. Wang, N. Hansen, P. R. Westmoreland, F. L. Dryer, Z. Zhao, A. Kazakov, T. Kasper und K. Kohse-Höinghaus, Photoionization mass spectrometry and modeling studies of the chemistry of fuel-rich dimethyl ether flames, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007)(1), 285–293.
- [140] J. Wang, M. Chaos, B. Yang, T. A. Cool, F. L. Dryer, T. Kasper, N. Hansen, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus und P. R. Westmoreland, Composition of reaction intermediates for stoichiometric and fuel-rich dimethyl ether flames: flame-sampling mass spectrometry and modeling studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009), 1328–1339.
- [141] A. Frassoldati, T. Faravelli, E. Ranzi, K. Kohse-Höinghaus und P. R. Westmoreland, Kinetic modeling study of ethanol and dimethyl ether addition to premixed low-pressure propene-oxygen-argon flames, *Combust. Flame* **158** (2011)(7), 1264–1276.
- [142] A. Lucassen, *Systematische Analyse von Flammen stickstoffhaltiger Modellsubstanzen mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie*, Dissertationsschrift, Universität Bielefeld (2011).
- [143] A. Lucassen, K. Zhang, J. Warkentin, K. Moshhammer, P. Glarborg, P. Marshall und K. Kohse-Höinghaus, Fuel-nitrogen conversion in the combustion of small amines using dimethylamine and ethylamine as biomass-related model fuels, *Combust. Flame* **159** (2012)(0), 2254–2279.
- [144] P. Nau, A. Seipel, A. Lucassen, A. Brockhinke und K. Kohse-Höinghaus, Intermediate species detection in a morpholine flame: contributions to fuel-bound nitrogen conversion from a model biofuel, *Experiments in Fluids* **49** (2010)(9), 761–773.
- [145] B. A. Williams und J. W. Fleming, Radical species profiles in low-pressure methane flames containing fuel nitrogen compounds, *Combust. Flame* **110** (1997)(1-2), 1–13.

- [146] C. M. Vagelopoulos und J. H. Frank, An experimental and numerical study on the adequacy of CH as a flame marker in premixed methane flames, *Proc. Combust. Inst.* **30** (2005)(1), 241–249.
- [147] J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith, D. R. Crosley und J. J. Scherer, 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.
- [148] J. Luque, P. Berg, J. Jeffries, G. Smith, D. Crosley und J. Scherer, Cavity ring-down absorption and laser-induced fluorescence for quantitative measurements of CH radicals in low-pressure flames, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **78** (2004)(1), 93–102.
- [149] R. Evertsen, J. A. Van Oijen, R. T. E. Hermanns, L. P. H. De Goey und J. J. Ter Meulen, Measurements of absolute concentrations of CH in a premixed atmospheric flat flame by cavity ring-down spectroscopy, *Combust. Flame* **132** (2003)(1-2), 34–42.
- [150] X. Mercier, L. Pillier, A. E. 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 Discuss.* **119** (2001), 305–319.
- [151] K. J. Rensberger, J. B. Jeffries, R. A. Copeland, K. Kohse-Höinghaus, M. L. Wise und D. R. Crosley, Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames, *Appl. Opt.* **28** (1989)(17), 3556.
- [152] B. A. Williams und J. W. Fleming, Comparative species concentrations in CH₄/O₂/Ar flames doped with N₂O, NO, and NO₂, *Combust. Flame* **98** (1994)(1-2), 93–106.
- [153] J. Luque, J. Jeffries, G. Smith und D. 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.
- [154] X. Mercier, L. Pillier, J.-F. Pauwels und P. Desgroux, Quantitative measurement of CN radical in a low-pressure methane/air flame by cavity ring-down spectroscopy, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics* **2** (2001)(7), 965–972.
- [155] T. Bohm, N. Ditzian, G. Peiter, H. Volpp, S. Cheskis und J. Wolfrum, Absolute radical concentration measurements in low-pressure H₂/O₂ flames during the combustion of graphite, *Proc. Combust. Inst.* **30** (2005)(Part 2), 2131–2139.

- [156] K. Dressler und D. A. Ramsay, The Electronic Absorption Spectra of NH_2 and ND_2 , *Philos. Trans. R. Soc. A* **251** (1959)(1002), 553–602.
- [157] R. M. Green und J. A. Miller, The measurement of relative concentration profiles of NH_2 using laser absorption spectroscopy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **26** (1981)(4), 313–327.
- [158] M. S. Chou, A. M. Dean und D. Stern, Laser absorption measurements of OH, NH, and NH_2 in NH_3/O_2 flames: Determination of an oscillator strength for NH_2 , *J. Chem. Phys.* **76** (1982)(11), 5334–5340.
- [159] C. Duynslaegher, H. Jeanmart und J. Vandooren, Flame structure studies of pre-mixed ammonia/hydrogen/oxygen/argon flames: Experimental and numerical investigation, *Proc. Combust. Inst.* **32** (2009)(1), 1277–1284.
- [160] K. Kohse-Höinghaus, D. F. Davidson, A. Y. Chang und R. K. Hanson, Quantitative NH_2 concentration determination in shock tube laser-absorption experiments, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **42** (1989)(1), 1–17.
- [161] M. Votsmeier, S. Song, D. F. Davidson und R. K. Hanson, Shock tube study of monomethylamine thermal decomposition and NH_2 high temperature absorption coefficient, *Int. J. Chem. Kinet.* **31** (1999)(5), 323–330.
- [162] 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.
- [163] 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.
- [164] V. A. Lozovsky, S. Cheskis, A. Kachanov und F. Stoeckel, Absolute HCO concentration measurements in methane/air flame using intracavity laser spectroscopy, *J. Chem. Phys.* **106** (1997)(20), 8384–8391.
- [165] A. McIlroy, Laser Studies of Small Radicals in Rich Methane Flames: OH, HCO and $^1\text{CH}_2$, *Isr. J. Chem.* **39** (1999), 55–62.
- [166] G. Friedrichs, J. T. Herbon, D. F. Davidson und R. K. Hanson, Quantitative detection of HCO behind shock waves: The thermal decomposition of HCO, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002), 5778–5788.
- [167] J. E. Flad, S. S. Brown, J. B. Burkholder, H. Stark und A. R. Ravishankara, Absorption cross sections for the $\tilde{\text{A}}^2\text{A}''(0,9^0,0) \leftarrow \tilde{\text{X}}^2\text{A}'(0,0^1,0)$ band of the HCO radical, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** (2006), 3636–3642.

-
- [168] K. Moshhammer, Arbeiten im Rahmen der Dissertation, Universität Bielefeld (2012).
- [169] F. Biagioli, F. Güthe und B. Schuermans, Combustion dynamics linked to flame behaviour in a partially premixed swirled industrial burner, *Exp. Thermal Fluid Sci.* **32** (2008), 1344–1353.
- [170] Y. Hardalupas, M. Orain, C. Panoutsos, A. Taylor, J. Olofsson, H. Seyfried, M. Richter, M. A. J. Hult, F. Hermann und J. Klingmann, Chemiluminescence sensor for local equivalence ratio of reacting mixtures of fuel and air (FLAME-SEEK), *Appl. Thermal Eng.* **24** (2004), 1619–1632.
- [171] P. Gopalakrishnan, M. Bobba und J. Seitzman, Controlling mechanisms for low NO_x emissions in a non-premixed stagnation point reverse flow combustor, *Proc. Combust. Inst.* **31** (2007), 3401–3408.
- [172] J. Kojima, Y. Ikeda und T. Nakajima, Basic aspects of OH (A), CH (A) and C₂ (d) chemiluminescence in the reaction zone of laminar methane-air premixed flames, *Combust. Flame.* **140** (2005), 34–45.
- [173] K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, Experimental and numerical methods for studying the flame structure, *Combust., Expl., Shock Waves* **45** (2009), 349–364.
- [174] D. S. Dandy und S. R. Vosen, Numerical and Experimental Studies of Hydroxyl Radical Chemiluminescence in Methane-Air Flames, *Combust. Sci. Technol.* **82** (1992), 131–150.
- [175] K. T. Walsh, M. B. Long, M. A. Tanoff und M. D. Smooke, Experimental and Computational Study of CH, CH*, and OH* in an Axisymmetric Laminar Diffusion Flame, *Proc. Combust. Inst.* **27** (1998), 615–623.
- [176] G. P. Smith, J. Luque, C. Park, J. B. Jeffries und D. R. Crosley, Low Pressure Flame Determinations of Rate Constants for OH(A) and CH(A) Chemiluminescence, *Combust. Flame* **131** (2002), 59–69.
- [177] G. P. Smith, C. Park und J. Luque, A note on chemiluminescence in low-pressure hydrogen and methane–nitrous oxide flames, *Combust. Flame* **140** (2005)(4), 385–389.
- [178] M. De Leo, A. Saveliev, L. A. Kennedy und S. A. Zelepouga, OH and CH luminescence in opposed flow methane oxy-flames, *Combust. Flame* **149** (2007)(4), 435–447.

- [179] J. de Vries, J. M. Hall, S. L. Simmons, M. J. Rickard, D. M. Kalitan und E. L. Petersen, Ethane ignition and oxidation behind reflected shock waves, *Combust. Flame* **150** (2007), 137–150.
- [180] T. Kathrotia, U. Riedel, A. Seipel, K. Moshhammer und A. Brockhinke, Experimental and numerical study of chemiluminescent species in low-pressure flames, *Appl. Phys. B* **107** (2012), 571–584.
- [181] K. Kohse-Höinghaus, R. Heidenreich und T. Just, Determination of absolute OH and CH concentrations in a low pressure flame by laser-induced saturated fluorescence, *Symp. (Int.) Combust.* **20** (1985), 1177–1185.
- [182] W. K. Bischel, D. J. Bamford und L. E. Jusinski, Absolute calibration of a fluorescence collection system by Raman scattering in H₂, *Appl. Opt.* **25** (1986)(7), 1215–1221.
- [183] J. Luque und D. R. Crosley, Absolute CH concentrations in low-pressure flames measured with laser-induced fluorescence, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **63** (1996), 91–98.
- [184] P. Nau, J. Krüger, A. Lackner, M. Letzgus und A. Brockhinke, On the quantification of OH*, CH* and C₂* chemiluminescence in flames, *Appl. Phys. B* **107** (2012)(3), 551–559.
- [185] J. Scherer, D. Voelkel und D. Rakestraw, Infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS) in low pressure flames, *Appl. Phys. B* **64** (1997)(6), 699–705.
- [186] 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.
- [187] L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. Perevalov, S. A. Tashkun und J. Tennyson, HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. and Rad. Transfer* **111** (2010), 2139–2150.
- [188] J. Krüger, Arbeiten im Rahmen der Dissertation, Universität Bielefeld (2012).
- [189] M. Heusing, *Untersuchung der spektralen Struktur von Chemilumineszenz durch Absorptions- und hochaufgelöste Emissionsmessungen*, Masterarbeit, Universität Bielefeld (2011).

- [190] A. Brockhinke, M. Heusing, J. Krüger und M. Letzgus, Measurement and simulation of rotationally-resolved chemiluminescence spectra in flames, *Appl. Phys. B* **107** (2012), 539–549.
- [191] A. Lackner, *Systematische Chemilumineszenz-Messungen an laminaren Niederdruckflammen*, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld (2008).
- [192] S. F. Ray, *Applied Photographic Optics: Lenses and Optical Systems for Photography, Film, Video, Electronic and Digital Imaging*, Kapitel 22, 3. Auflage, Focal Press (2002), 215–222.
- [193] H. W. Schrötter und H. W. Klöckner, "Raman scattering cross sections in gases and liquids" in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, Springer-Verlag, New York (1979).
- [194] M. J. Weber, *Handbook of optical materials*, CRC Press (2003).
- [195] C. M. Penney, Light Scattering in Terms of Oscillator Strengths and Refractive Indices, *J. Opt. Soc. Am.* **59** (1969)(1), 34–40.
- [196] C. M. Penney, R. L. S. Peters und M. Lapp, Absolute rotational Raman cross sections for N₂, O₂, and CO₂, *J. Opt. Soc. Am.* **64** (1974)(5), 712–716.
- [197] D. R. Crosley, K. J. Rensberger und R. A. Copeland, "State Selectivity in Light Emission from Flames" in *Selectivity in Chemical Reactions* (1988).
- [198] N. L. Garland und D. R. Crosley, Energy transfer processes in CH A²Δ and B²Σ⁻ in an atmospheric pressure flame, *Appl. Opt.* **24** (1985)(23), 4229–4237.
- [199] T. Kathrotia, *Reaction Kinetics Modeling of OH*, CH*, and C₂* Chemiluminescence*, Dissertationsschrift, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2011).
- [200] M. Tamura, P. A. Berg, J. E. Harrington, J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith und D. R. Crosley, Collisional Quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames, *Combust. Flame* **114** (1998)(3-4), 502–514.
- [201] K. L. McNesby, R. G. Daniel, J. B. Morris und A. W. Miziolek, Tomographic analysis of CO absorption in a low-pressure flame, *Appl. Opt.* **34** (1995)(18), 3318–3324.
- [202] S. Li, A. Farooq und R. K. Hanson, H₂O temperature sensor for low-pressure flames using tunable diode laser absorption near 2.9 μm, *Meas. Sci. Technol.* **22** (2011)(12), 125301.

- [203] K. Hoyer mann, F. Mauß und T. Zeuch, A detailed chemical reaction mechanism for the oxidation of hydrocarbons and its application to the analysis of benzene formation in fuel-rich premixed laminar acetylene and propene flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** (2004)(14), 3824–3835.
- [204] P. Oßwald, *Systematische Analyse der Verbrennungsprozesse oxygenierter Brennstoffe mittels Molekularstrahlmassenspektrometrie*, Dissertationsschrift, Universität Bielefeld (2009).
- [205] A. Yi und E. Knuth, Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling, *Combust. Flame* **63** (1986)(3), 369 – 379.
- [206] A. Hayhurst, D. Kittelson und N. Telford, Mass spectrometric sampling of ions from atmospheric pressure flames II: Aerodynamic disturbance of a flame by the sampling system, *Combust. Flame* **28** (1977)(0), 123–135.
- [207] U. Struckmeier, P. Oßwald, T. Kasper, L. Böhling, M. Heusing, M. Köhler, A. Brockhinke und K. Kohse-Höinghaus, Sampling Probe Influences on Temperature and Species Concentrations in Molecular Beam Mass Spectroscopic Investigations of Flat Premixed Low-pressure Flames, *Z. Phys. Chem.* **223** (2009), 503–537.
- [208] J. C. Biordi, C. P. Lazzara und J. F. Papp, Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames II. A critique of rate coefficient determinations, *Combust. Flame* **26** (1976)(0), 57–76.
- [209] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov und F. L. Dryer, Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether, *Int. J. Chem. Kinet.* **40** (2008)(1), 1–18.
- [210] R. Noske, Arbeiten im Rahmen der Dissertation, Universität Bielefeld (2012).
- [211] B. Higgins, On the Sound Produced by a Current of Hydrogen Gas Passing Through a Tube, *Nicholson's Journal Nat. Phil. Chem. and The Arts* (1802), 129–131.
- [212] P. L. Rijke, Notiz über eine neue Art, die in einer an beiden Enden offenen Röhre enthaltene Luft in Schwingungen zu versetzen, *Ann. d. Physik* **183** (1859)(6), 339–343.
- [213] J. Rayleigh, The Explanation of Certain Acoustical Phenomena, *Nature* **18** (1878)(455), 319–321.
- [214] D. T. Harrje und F. H. Reardon, Liquid Propellant Rocket Combustion Instability. NASA SP-194, *NASA Special Publication* **194** (1972).

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A_{21}	Einstein- A_{21} -Koeffizient der spontanen Emission
α_A	integrierter Absorptionskoeffizient
B_{12}	Einstein- B_{12} -Koeffizient der induzierten Absorption
BBO	β -Bariumborat
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
CARS	coherent anti-Stokes Raman scattering
CRDS	Cavity Ring-down Spektroskopie
d	Absorptionsweg
DFM	Differenzfrequenzmischung
DFT	diskrete Fourier-Transformation
DFWM	degenerate four-wave mixing
DPSS	diodengepumpter Festkörperlaser
e	Elementarladung
ε_0	Permittivität des Vakuums
f	Oszillatorstärke
f_b	Boltzmannverteilung
FFT	schnelle Fourier-Transformation
FSR	engl.: <i>free spectral range</i>
FWHM	engl.: <i>full width at half maximum</i>
h	Planck'sche Konstante
ICLAS	Intercavity Laser Absorptions Spektroskopie
k	Boltzmannkonstante
l	CRD-Resonatorlänge
LIF	laserinduzierte Fluoreszenz
LITGS	Laser-induced Thermal Grating Spectroscopy
LM	Levenberg-Marquardt

m_e	Masse des Elektrons
MBMS	Molekularstrahlmassenspektrometrie
MCT	engl.: <i>mercury cadmium telluride</i>
MIR	Mittleres Infrarot
N	Teilchendichte
NIR	Nahes Infrarot
ϕ_{CO_2}	Stöchiometrie der Flamme
QCL	Quantenkaskadenlaser
r	Krümmungsradius der CRD-Spiegel
σ	integrierter Absorptionsquerschnitt
τ	Abklingzeit
τ_0	Abklingzeit des leeren CRD-Resonators
TDL	engl.: <i>tuneable diode laser</i>
t_r	Umlaufzeit im Resonator
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbarer Spektralbereich
w. E.	willkürliche Einheit