

Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen
Technische Universität München

Bestimmung verbrennungsrelevanter Größen in Flammen mit laseroptischen Verfahren

Rupert Stocker

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. W. H. Polifke, Ph.D. (CCNY)

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Hein, i. R.
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Th. Sattelmayer
3. Priv.-Doz. Dr.-Ing. J. M. Karl

Die Dissertation wurde am 06.09.2004
bei der Technischen Universität München eingereicht und durch
die Fakultät für Maschinenwesen am 16.12.2004 angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen mit Heizkraftwerk der Technischen Universität München.

Mein herzlicher und besonderer Dank gilt meinem Doktorvater und Leiter des Lehrstuhls, Herrn Professor Dr.-Ing. D. Hein, für die Anregung, Betreuung und Förderung dieser Arbeit, sowie für seinen fachlichen Rat und die für den Fortgang dieser Arbeit wertvollen und wichtigen Diskussionen.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. Th. Sattelmayer und Priv.-Doz. Dr.-Ing. Jürgen Karl für die freundliche Übernahme des Korreferats und Herrn Professor W. Polifke für die Leitung des Promotionsverfahrens.

Eine wichtige und wesentliche Unterstützung für meine Arbeit erhielt ich von Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Jürgen Karl. Seine wertvollen Ratschläge, seine Diskussionsbereitschaft, sowie die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts verpflichten mich zu besonderem Dank.

Mein Dank gilt weiterhin den Werkstätten für die umfangreiche Unterstützung bei den Versuchen. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Thermische Kraftanlagen mit Heizkraftwerk bedanken, die durch ihre Mithilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Garching, den 20. Dezember 2004

Rupert Stocker

Inhaltsverzeichnis

NOMENKLATUR	VIII
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 STAND DER TECHNIK	5
2.1 Anwendung laserspektroskopischer Messverfahren	5
2.1.1 Rayleigh-Spektroskopie	5
2.1.2 Lineare Raman-Spektroskopie	6
2.1.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	8
2.2 Stickoxidbildung in technischen Feuerungen	12
3 LASERSPEKTROSKOPISCHE VERFAHREN	17
3.1 Einführung	17
3.2 Raman-Spektroskopie	19
3.2.1 Temperaturmessung	26
3.2.2 Konzentrationsmessung	28
3.3 Rayleigh-Spektroskopie	33
3.4 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	37
3.4.1 Konzentrationsmessung von NO im linearen Bereich der LIF	42
3.5 Versuchsaufbau und Messkomponenten	56
3.5.1 Versuchsaufbau	56
3.5.2 Mittelbandiger OPO (Typ II) Laser	57
3.5.3 Optische Komponenten	61
3.5.4 Intensivierte CCD-Kamera (ICCD)	61
3.5.5 Spektrograph und Objektiv	64
3.5.6 Steuerung der Experimente	65
3.6 Störeinflüsse	66
3.7 Korrekturverfahren	67
3.7.1 Defekte Pixel	67
3.7.2 Restgaseffekt	67
3.7.3 Schwankungen der ICCD-Verstärkung	67
3.7.4 Laserpulsenergie	68
3.7.5 Optische Verzerrung und ortsabhängige Empfindlichkeit des CCD-Chips	68
3.7.6 Laserstrahlabsorption	69
3.7.7 Untergrund-Signal und Ausgleichskurven	72
3.8 Trennen der Streusignale	73
4 MESSUNGEN IN LABORFLAMMEN MIT EINEM MITTELBANDIGEN OPO-LASERSYSTEM	76
4.1 Flammentypen	77
4.2 Absorptions-Emissions-Spektren (AES)	79
4.3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	80
4.4 NO-Radikal	81
4.4.1 Grundlagen und Überblick NO-Radikal	81
4.4.2 Überlagerung von NO-LIF und O ₂ -LIF der Schumann-Runge-Bänder	85
4.4.3 Überlagerung von NO-LIF mit Fluoreszenz kohlenstoffhaltiger Moleküle	86

4.4.4	NO A←X (0,4) Anregung	88
4.4.5	NO A←X (0,3) Anregung	90
4.4.6	NO A←X (0,2) Anregung	92
4.4.7	NO A←X (0,1) Anregung	96
4.4.8	NO A←X (0,0) Anregung	99
4.4.9	NO A←X (1,0) Anregung	103
4.4.10	Zusammenfassung NO-Radikal	105
4.5	CO-Molekül	105
4.5.1	Grundlagen und Überblick CO-Molekül	105
4.5.2	CO B←←X (0,0) und (1,1) Anregung	108
4.5.3	CO C←←X (0,0) Anregung	112
4.6	OH-Radikal	113
4.6.1	Grundlagen und Überblick OH-Radikal	113
4.6.2	Überlagerung von OH-LIF und O ₂ -LIF	116
4.6.3	Überlagerung von OH-LIF mit Fluoreszenz kohlenstoffhaltiger Moleküle	117
4.6.4	Selektiver Nachweis des OH und Trennen der Signale	118
4.6.5	OH A←X (0,0), (1,1) und (2,2) Anregung	119
4.6.6	OH A←X (1,0), (2,1) und (3,2) Anregung	121
4.6.7	OH A←X (2,0) und (3,1) Anregung	122
4.6.8	OH A←X (3,0) Anregung	123
4.6.9	Zusammenfassung OH-Radikal	124
4.7	O₂-Molekül	125
4.7.1	Grundlagen und Überblick O ₂ -Molekül	125
4.7.2	O ₂ B←X Anregung – Schumann-Runge-Bänder	126
4.8	CH-Radikal	128
4.8.1	Grundlagen und Überblick CH-Radikal	128
4.8.2	CH A←X (0,0) Anregung	130
4.9	C₂-Radikal	131
4.9.1	Grundlagen und Überblick C ₂ -Radikal	131
4.9.2	C ₂ d←a Anregung – Swan-Bänder	133
4.9.3	C ₂ C←A Anregung – Deslandres-d'Azambuja-Bänder	135
4.9.4	C ₂ D←X Anregung – Mulliken-Bänder	135
4.9.5	C ₂ E←A Anregung – Freymark-Bänder	136
4.9.6	Zusammenfassung C ₂ -Radikal	138
4.10	CN-Radikal	138
4.10.1	Grundlagen und Überblick CN-Radikal	138
4.10.2	CN B←X (0,2) Anregung	139
4.10.3	CN B←X (0,1) Anregung	141
4.11	Multi-Spezies Nachweis	141
5	ABSCHNITTWEISE KÜHLUNG VERSCHIEDENER FLAMMENZONEN	143
5.1	Versuchsaufbau und Experimente	144
5.1.1	Brennkammer mit abschnittweise unterschiedlicher Kühlung der Feuerraumwand	144
5.1.2	Erdgasbrenner	146
5.1.3	Feuerraumwandtemperatur	147
5.1.4	Wärmebilanzen	148

5.1.5	Temperaturmessungen mit einer Absaugsonde	150
5.1.6	Rauchgasanalyse	150
5.1.7	Laserdiagnostik	151
5.1.8	Strömungsfeld	151
5.1.9	Durchführung der Experimente	152
5.2	Wärmeströme und Feuerraumwandtemperaturen	154
5.3	Flammentemperaturen und deren Schwankungen	159
5.4	Majoritätsspezies-Verteilung	165
5.5	OH-Radikal-Verteilung	167
5.6	CH-Radikal-Verteilung	169
5.7	NO-Bildung in der Erdgasflamme	170
6	ZUSAMMENFASSUNG	179
A	ANHANG	183
A.1	Die $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Banden des NO-Radikals, angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem	184
A.1.1	Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4) und (1,5) Banden von NO	184
A.1.2	Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,3) Bande von NO	185
A.1.3	Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,2) und (1,3) Banden von NO	186
A.1.4	Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,1) Bande von NO	187
A.1.5	Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) und (1,1) Banden von NO	188
A.1.6	Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) und (2,1) Banden von NO	189
A.2	Die $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Banden des OH-Radikals, angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem	190
A.2.1	Rotationsübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,0), (1,1) und (2,2) System von OH	190
A.2.2	Rotationsübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) und (2,1) System von OH	192
A.2.3	Rotationsübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (2,0) und (3,1) System von OH	193
A.2.4	Rotationsübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (3,0) und (4,1) System von OH	195
A.3	Die $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ Schumann-Runge Banden des heißen O_2-Moleküls angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem	196
A.4	Die $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ Swan-Banden des C_2-Radikals, angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem	198
A.4.1	Anregung in den C_2 $d \leftarrow a$ (0,2), (1,3) und (2,4) Swan-Bändern	198
A.4.2	Anregung in den C_2 $d \leftarrow a$ (0,1), (1,2) und (2,3) Swan-Bändern	199
A.4.3	Anregung in den C_2 $d \leftarrow a$ (0,0), (1,1), (2,2) und (3,3) Swan-Bändern	200
A.4.4	Anregung in den C_2 $d \leftarrow a$ (1,0), (2,1), (3,2) und (4,3) Swan-Bändern	201
A.4.5	Anregung in den C_2 $d \leftarrow a$ (2,0), (3,1) und (4,2) Swan-Bändern	202
7	LITERATURVERZEICHNIS	203

Nomenklatur

Lateinische Symbole

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
A, B, C, ..., X		Elektron. Zustände mit gleicher Multiplizität wie Grundzustand X
a, b, c, d, ...		Elektron. Zustände mit unterschiedlicher Multiplizität wie Grundzustand X
<i>a, b, c, d, ...</i>		Parameter
<i>a</i>		Isotroper Anteil der mittleren Polarisierbarkeit, Invariante von α
<i>a'</i>		Isotropie des abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors
<i>A</i>	m ²	Fläche
<i>A</i> ₂₁	s ⁻¹	Einsteinkoeffizient für spontane Emission
<i>b</i> ₁₂	s ⁻¹	Übergangsrate Absorption
<i>b</i> ₂₁	s ⁻¹	Übergangsrate stimulierte Emission
<i>B</i> ₁₂	m ³ ·J ⁻¹ ·s ⁻²	Einsteinkoeffizient der Absorption (auch: m ² ·J ⁻¹ ·s ⁻¹)
<i>B</i> ₂₁	m ³ ·J ⁻¹ ·s ⁻²	Einsteinkoeffizient für stimulierte Emission
<i>B_e</i>	cm ⁻¹	Rotationskonstante
<i>c</i>	m/s	Lichtgeschwindigkeit
<i>c_p</i>	[kJ/kg·K]	spezifische Wärmekapazität
<i>C</i>		Kalibrierkonstante
<i>C</i> _{RAM,<i>i</i>}	[-]	Korrekturkonstante
<i>d</i>	m	Durchmesser
<i>D_e</i>	cm ⁻¹	Rotationskonstante (zentrifugale Verzerrung)
(<i>d/dt</i>)	s ⁻¹	Zeitliche Ableitung einer Größe
(<i>dσ/dΩ</i>)	cm ² /sr	Wirkungsquerschnitt für Rayleigh- oder Raman-Streuung
<i>E</i>	J	Energie
<i>E</i>	V·m ⁻¹	elektrisches Feld
<i>E_A</i>	kJ/mol	Aktivierungsenergie
<i>E, E</i> ₀	V·m ⁻¹	Elektrischer Feldvektor
ΔE	J	Energiedifferenz
<i>f</i>	mm	Brennweite
<i>F/#</i>	[-]	Blendenzahl
<i>F_{v,J}</i>	cm ⁻¹	Termwert Rotationsanteil
<i>g_{e'}, g_{e''}</i>	[-]	elektronische Entartung
<i>g_{i(J)}</i>	[-]	statistisches Gewicht des Rotationsniveaus aufgrund des Kernspins
<i>G_v</i>	cm ⁻¹	Termwert Vibrationsanteil
<i>H_u</i>	[MJ/Nm ³]	unterer Heizwert
<i>I</i>	W/m ²	Intensität, Strahlungsintensität
<i>I</i>	kg m ⁻²	Trägheitsmoment
<i>I_v</i>	W/(cm ² cm ⁻¹)	spektrale Intensität (auch W/(m ² s ⁻¹))
<i>I_{v,sat}</i>	W/(cm ² cm ⁻¹)	spektrale Sättigungsintensität
<i>I</i> ^Ω	W/sterad	Strahlungsintensität je Raumwinkel
<i>I</i> ₀	W/m ²	Intensität des einfallenden Laserlichts
<i>I_x, I_y, I_z</i>	kg m ⁻²	Trägheitsmoment entlang der Hauptachsen x, y und z
<i>I_{yz}</i>	J s ⁻¹ m ⁻²	Intensität des detektierten Streulichts mit Polarisierung in y-Richtung bei E-Vektor des Laserlichts in z-Richtung

I_{zz}	$\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2}$	Intensität des detektierten Streulichts mit Polarisation in z-Richtung bei E-Vektor des Laserlichts in z-Richtung
J	[-]	Rotationszustand
J	[-]	Rotationsquantenzahl, Drehimpulsquantenzahl
\mathbf{k}		Wellenvektor
k_1, k_2, k_3		Geschwindigkeitskoeffizienten
K, k	[-]	Korrekturfaktoren
$k_{Q,i}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	Quenchraten-Koeffizient (Quenchgeschwindigkeits-Koeffizient)
$K_{R,i}$	[-]	Korrekturfaktor, der die Temperaturabhängigkeit des Raman-Querschnitts berücksichtigt
l	[-]	Drehimpulsquantenzahl
L	m	Länge
\mathbf{L}		gesamter Elektronenbahn-Drehimpuls (Vektor oder Quantenzahl)
n, n_i	cm^{-3}	Teilchendichte, Teilchendichte der Spezies i
$n_{B,i}$	[-]	Brechungsindex der Spezies i
n_0	cm^{-3}	Molekülgesamtdichte
N		Gesamtdrehimpuls ohne Spin (Vektor oder Quantenzahl)
N_1, N_2	cm^{-3}	Anzahl Moleküle im Grundzustand 1 und angeregten Zustand 2
N_1^0	cm^{-3}	Populationserhaltung, Besetzungsdichte im Ausgangszustand
N, N_i	[-]	Anzahl Moleküle, Anzahl Moleküle der Spezies i
$N_{v,i}$	[-]	Anzahl Moleküle der Spezies i im Vibrationszustand v
O	[-]	Änderung der Rotationsquantenzahl um $\Delta J = -2$
P_2	s^{-1}	Prädissoziationsrate
p	Pa	Druck
$P_{v''J''}^{v'J'}$	$(\text{C}\cdot\text{m})^2$	Übergangswahrscheinlichkeit (auch: D^2 , $D = \text{Debye}$)
p_{nm}	$\text{C}\cdot\text{m}$	Übergangsmatrixelement des induzierten Dipolmoments
P	[-]	Änderung der Rotationsquantenzahl um $\Delta J = -1$
P	W	Leistung
\mathbf{p}	$\text{C}\cdot\text{m}$	Dipolmoment (Vektor)
\mathbf{P}	C/m^2	elektrische Polarisation (Vektor)
Q_{21}	s^{-1}	Quenchrate
Q	[-]	Änderung der Rotationsquantenzahl um $\Delta J = 0$
Q	[-]	Normalkoordinate
Q_e	%	Quanteneffizienz
Q_J, Q_V	[-]	Rotationsverteilungsfunktion, Vibrationsverteilungsfunktion
Q_R, Q_V		Rotationsenergietransfer, Vibrationsenergietransfer
\dot{Q}	[W]	Wärmestrom
\dot{Q}'	[W]	Wärmestrom (fühlbare Wärme)
R	[-]	Änderung der Rotationsquantenzahl um $\Delta J = +1$
S	[-]	Änderung der Rotationsquantenzahl um $\Delta J = +2$
S	counts	Streulichtintensität, z.B. Rayleigh, Raman, LIF (auch W/m^2)
$S_{LIF,300}$	[-]	relative NO LIF-Signalintensität, bezogen auf 300 K
$S_{J''}^{J'}$	[-]	Hönl-London Faktor
$S_{v''}^{v'}$	[-]	Franck-Condon Faktor
\mathbf{S}		gesamter Elektronen-Spin (Vektor oder Quantenzahl)
t	s	Zeit

T	cm^{-1}	Termwert Gesamtenergie
T	K	Temperatur
T_e	cm^{-1}	Termwert für den elektronischen Anteil
v	[-]	Vibrationszustand
v	[-]	Vibrationsquantenzahl
v_i	m s^{-1}	relative molare Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen (auch: cm^3)
\dot{V}	$[\text{Nm}^3/\text{h}]$	Volumenstrom
W_{2i}	s^{-1}	Photoionisationsrate
x, y, z		Raumrichtung
x_e, y_e, z_e		Anharmonizitätskonstanten
X, X_i	[-]	Molenbruch, Molenbruch der Molekülsorte i

Griechische Symbole

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
α	m^3	Polarisierbarkeitstensor
α_e	cm^{-1}	Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante
β_e	cm^{-1}	Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante
γ		Anisotroper Anteil der Polarisierbarkeit, Invariante von α
γ_e	cm^{-1}	Rotations-Schwingungs-Kopplungskonstante
γ'		Anisotropie des abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors
δ_K	[-]	Phasenfaktor der Kernschwingung
$\delta_T, \delta_I, \delta_S$		absolute Standardabweichung der Temperatur, der Laserintensität und des Streusignals
ε	[-]	Rayleigh-Querschnittsverhältnis
	[-]	Emissionszahl
λ_0	nm	Laserwellenlänge
λ	nm	Wellenlänge
λ	[-]	Luftzahl
\mathcal{A}		Projektion von \mathbf{L} auf die Kernverbindungsachse (Vektor oder Quantenzahl)
μ	kg	reduzierte Masse
ν	s^{-1}	Frequenz
ν	cm^{-1}	Übergangsfrequenz
$\Delta\tilde{\nu}_{RAM}$	cm^{-1}	Raman-Frequenzverschiebung
ν_0	s^{-1}	Frequenz des einfallenden Lichts
$\tilde{\nu}_0$	cm^{-1}	Wellenzahl des einfallenden Lichts
ν_{RAM}	s^{-1}	Frequenz der Vibration eines Moleküls
ρ_{\perp}	[-]	Depolarisationsverhältnis für 100% linear polarisiertes Laserlicht
σ	cm^2	Streuquerschnitt
σ	$\text{cm}^2/\text{Molekül}$	Absorptions-Querschnitt
$\sigma_{Q,i}$	Å^2	Quench-Querschnitt
\mathcal{S}		Projektion von \mathbf{S} auf die Kernverbindungsachse (Vektor oder Quantenzahl)
$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$		Termsymbole (Molekülorbitale)

ω_0	s^{-1}	Frequenz
ω_e	cm^{-1}	Oszillatorfrequenz
ω_K	s^{-1}	Frequenz der Kernschwingung
Ω	steradian	Raumwinkel
$\mathbf{\Omega}$		gesamter elektronischer Drehimpuls entlang der Kernverbindungsachse

Indizes und Symbole

Zeichen	Bezeichnung
aS	anti-Stokes
e	Gleichgewichtszustand, Empfindlichkeit
F, F'F''	Index zur Unterscheidung der Spin-Drehimpuls-Aufspaltung
<i>horizontal</i>	horizontal polarisiertes Laserlicht
i	Spezies
J	Rotation
K	Kern
m	Ausgangszustand
n	Endzustand
<i>rot</i>	Rotation
S	Stokes
ν, ν_{vib}	Vibration
<i>vertikal</i>	vertikal polarisiertes Laserlicht
x, y, z	Raumrichtung
Δ	Differenz
Σ	Summe

Konstanten

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
h	J·s	Planck'sche Konstante ($h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J·s)
k	J/K	Boltzmann-Konstante ($k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K)
L_0	m^{-3}	Loschmidt-Konstante ($L_0 = 2,686763 \cdot 10^{25}$ m^{-3})
R	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Gaskonstante, molar ($R = 8,314510 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
ϵ_0	$C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_0 = 8,854187817 \cdot 10^{-12}$ $C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$)

Abkürzungen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung
2D		2-dimensional
2PLIF		2 Photonen - LIF
a.u.		arbitrary units
CCD		Charge Coupled Device
DPMO		Diode-Pumped Master Oscillator
engl.		englisch
ICCD		intensivierte CCD
IR		infrarot
EFF		effektiv
FWHM		full width at half maximum

LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LI(P)F	Laserinduzierte Prädissoziationsfluoreszenz
OPO	Optical Parametric Oscillator
Ord.	Ordnung
PAK	polyaromatischer Kohlenwasserstoff
PC	Personal Computer
ppm	parts per million
RAM	Raman
RAY	Rayleigh
RET	Rotationsenergietransfer
SHG	Second Harmonic Generation
SKE	Steinkohleeinheit (1 t SKE $\hat{=}$ 0,67 t Öl-Äquivalent $\hat{=}$ $29,3 \cdot 10^9$ Joule)
SNR	Signal Noise Ratio
t	Tonne
THG	Third Harmonic Generation
UV	ultraviolett
VET	Vibrationsenergietransfer
VIS	(engl. visible), sichtbare Bereich des Lichts

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Jahr 2002 betrug der weltweite kommerzielle Primärenergiebedarf laut der BP-Studie *Statistical Review of World Energy 2003* 14,0 Mrd. t SKE [30]. Davon entfielen etwa 87 Prozent auf fossile Energieträger (37,5 % Erdöl, 25,5 % Kohle und 24,3 % Erdgas). Die Zunahme des Bedarfs an Primärenergie lag im letzten Jahrzehnt insgesamt bei ca. 15 %. Weltweit wird der Bedarf infolge des Bevölkerungszuwachses und des steigenden Pro-Kopf-Verbrauchs weiter anwachsen. Besonders in den Entwicklungs- und Schwellenländer ist ein starker Zuwachs des Primärenergieverbrauchs aufgrund der industriellen Entwicklung und des steigenden Lebensstandards zu erwarten. Aus heutiger Sicht wird sich der Primärenergiebedarf bis zum Jahr 2050 in etwa verdoppeln bis verdreifachen [161]. Zugleich sind die Brennstoffvorräte der fossilen Energieträger begrenzt. Daher ist eine nachhaltige und ausreichende Versorgung der Menschheit mit Energie eine der großen Herausforderung der Zukunft.

Die Wandlung der Primärenergie in Endenergie (Strom, Fernwärme, etc.) und Nutzenergie (mechanische Energie, Prozess- und Raumwärme, etc.) erfolgt heute am häufigsten über Verbrennungsprozesse. Während der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen Schadstoffe, wie z.B. Kohlenmonoxid (CO), unverbrannte Kohlenwasserstoffe (C_xH_y), Schwefeldioxid (SO_2), Stickstoffoxide (NO_x), Staub, usw. Eine wichtige Gruppe dieser Schadstoffe sind die Stickstoffoxide, auch Stickoxide genannt. Sie zeigen folgende Auswirkungen auf Mensch und Umwelt [91]:

- Beim Menschen greifen Stickstoffoxide die Schleimhäute der Atemwege an.
- Stickstoffoxide sind schädlich für Pflanzen (Blattschädigung).
- Stickstoffoxide sind über die Weiterreaktion zu Salpetersäure mitverantwortlich bei der Entstehung des Sauren Regens.
- Durch photochemische Prozesse sind die Stickstoffoxide an der Bildung des Ozons in der Troposphäre beteiligt

Um die Stickstoffoxid-Emissionen zu reduzieren, versucht man deren Entstehung mit Hilfe so genannter Primärmaßnahmen schon zu Beginn so weit wie möglich zu verhindern. Durch so genannte Sekundärmaßnahmen werden die entstandenen Stickstoffoxide nach dem Verbrennungsprozess in unschädliche Substanzen umgewandelt. Für eine effektive Verminderung der Stickstoffoxid-Emissionen ist es wichtig, weitere Kenntnisse hinsichtlich der Bildungs- und Reduktionsmechanismen der Stickoxide zu erlangen.

Bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe wird auch Kohlendioxid (CO_2) gebildet. Dieses entweicht in die Atmosphäre und führt zu einer anthropogenen Erhöhung des CO_2 -Gehalts. Infolge des steigenden Kohlendioxid-Gehalts der Luft erhöht sich die Wärmerückstrahlung der Atmosphäre zur Erde [65]. Die daraus resultierende Erwärmung der Erdatmosphäre (Treibhauseffekt) kann schwerwiegende Folgen haben, z.B. eine Verschiebung der Klimazo-

nen, die Zunahme von Wetter-Extrema, Abschmelzen der Pole, Änderung von Meeresströmungen, etc. Die Verringerung des CO₂-Ausstoßes, wie sie im Kyoto-Protokoll [175] festgelegt ist, erscheint zwingend notwendig, um das Klima-System für heutige und künftige Generationen zu schützen.

Eine Möglichkeit der Reduktion der CO₂-Emissionen besteht in der effizienteren Umwandlung der Primärenergie in Nutzenergie. Auch wegen des steigenden Energiebedarfs und der begrenzten fossilen Brennstoffvorräte wird eine effizientere Nutzung der Brennstoffe immer wichtiger. Um eine Effizienzsteigerung der Verbrennungsprozesse zu erreichen ist eine weitere Optimierung der Verbrennungsanlagen notwendig. Gleichzeitig muss auch auf die Reduktion der Schadstoffe, wie z.B. das NO_x geachtet werden. Bei der Bildung der Stickoxide laufen sehr komplexe Vorgänge ab. Eine Reduktion der Stickoxide steht zum Teil im Widerspruch zur Effizienzsteigerung.

Immer häufiger werden daher zum Verbessern der Brenner und Feuerungen Rechenprogramme (CFD, Computational Fluid Dynamics) eingesetzt. Die CFD-Programme bieten für den Entwickler eine Reihe von Vorteilen [3]:

- Relativ einfache, schnelle und kostengünstige Möglichkeit, den Brenner und die Brennraumgeometrie zu variieren und den Einfluss konstruktiver Änderungen und feuerungstechnischer Parameter zu untersuchen.
- Detailvorgänge der Schadstoffbildung können direkt verfolgt werden.
- Miteinander verbundene Teilprozesse der Verbrennung können separat verändert werden. Dadurch ist der Einfluss verschiedener Teilprozesse leichter zu quantifizieren.

Diese Rechenprogramme verwenden mathematisch-physikalische Modelle, wie z.B. Turbulenz- und Reaktionsmodelle, die die Vorgänge während der Verbrennung vereinfacht beschreiben. Um solche Modelle erstellen zu können, ist eine möglichst exakte und detaillierte Kenntnis über den Verbrennungsverlauf, die Reaktionskinetik und die Bildung von Schadstoffen in der Flamme Voraussetzung.

CFD-Verbrennungsmodelle müssen anhand von Versuchsdaten mit vorgebbaren Randbedingungen validiert werden. Solche Datensätze existieren bereits für Flammen im Labormaßstab. Es ist aber notwendig, die entwickelten Verbrennungsmodelle auch mit Messwerten aus technischen Feuerungen zu validieren. Nur dann können verlässliche Aussagen z.B. über die Bildung von Stickoxiden gemacht werden. Für Feuerungen von Großkraftwerken gibt es keine ausreichenden Datensätze, da eine Messung der interessierenden Größen nicht oder nur schwer möglich ist. Daher ist es notwendig, die CFD-Verbrennungsmodelle an Flammen im Technikumsmaßstab (Maßstab zwischen Laborflammen und Großfeuerungen) zu validieren.

Die für eine Validierung der Modelle erforderlichen Daten über die Temperaturverteilung, die Konzentrationsverteilung oder die Strömungsbedingungen lassen sich nur durch hochauflösende berührungsfreie Messverfahren gewinnen. Um qualitativ hochwertige Messungen durchführen zu können, bietet sich der Einsatz laseroptischer Messverfahren an. Dies sind z.B. die Rayleigh- und Raman-Spektroskopie oder die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF).

Laseroptische Messverfahren vereinen verschiedene Vorteile [47], [114]:

- Es sind berührungsfreie Messverfahren, d.h. Strömung und Reaktionsablauf werden nicht gestört.

- Eine hohe örtliche Auflösung ist erreichbar (z.B. entlang einer Linie oder zweidimensional).
- Messungen können mit hoher zeitlicher Auflösung durchgeführt werden.
- Messungen erfolgen direkt am Ort des Geschehens (in-situ).
- Sie arbeiten hoch selektiv, d.h. ein Nachweis einzelner verbrennungsrelevanter Spezies ist möglich (NO, CO, OH, CH, CO₂, H₂O, O₂, CH₄, etc.).
- Es sind hoch sensitive Messmethoden, d.h. Konzentrationen sind bis in den unteren ppm-Bereich messbar.

Ziel dieser Arbeit ist es, zunächst zu untersuchen, wie ein durchstimmbares, mittelbandiges OPO-Lasersystem (Optical Parametric Oscillator, Typ II) optimal zum Nachweis verbrennungsrelevanter Spezies in der Flammenforschung eingesetzt werden kann.

In einem weiteren Schritt wird mit dem OPO-Lasersystem eine 200 kW Erdgas-Luft-Flamme vermessen, um genauere Kenntnisse über deren Verbrennungsprozess zu erlangen. Ziel dabei ist es, den Einfluss einer abschnittweisen Kühlung verschiedener Flammenzonen auf die Stickoxidbildung zu untersuchen und daraus eine Datenbank als Benchmark zur Entwicklung und Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen zu schaffen.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit einem Überblick über den Stand der Forschung laseroptischer Messverfahren (Kapitel 2). Beschrieben werden die Rayleigh- und Raman-Spektroskopie sowie laserinduzierte Fluoreszenz (LIF). Im Weiteren ist der Forschungsstand über die Bildung der Stickstoffoxide in technischen Feuerungen erläutert.

In Kapitel 3 sind die Grundlagen der verwendeten laserspektroskopischen Verfahren zusammengefasst. Es wird die Problematik einer Anwendung der Verfahren in einer Brennkammer im Technikumsmaßstab aufgezeigt. Zur Quantifizierung der NO-LIF-Signale musste das LIF-Verfahren, aufgrund der Linienbreite des mittelbandigen OPO-Lasers angepasst werden. Außerdem sind in diesem Abschnitt der Versuchsaufbau mit Komponenten sowie das Vorgehen bei der Korrektur der Rohbilder beschrieben.

Um die Einsatzmöglichkeiten des mittelbandigen OPO-Lasersystems zum Nachweis verbrennungsrelevanter Spezies herauszufinden, sind Untersuchungen an verschiedenen Laborflammen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4 zusammengefasst. Mit so genannten Absorptions-Emissions-Spektren (AES) werden die verschiedenen Anregungs- und Emissionswellenlängen einer Spezies übersichtlich dargestellt. Ein solches Spektrum gibt auch Auskunft über eventuelle Überlagerungen unterschiedlicher Signale und darüber, bei welchen Anregungswellenlängen ein selektiver Nachweis einer Spezies möglich ist. In diesem Kapitel sind Möglichkeiten aufgezeigt, wie die Spezies

NO, CO, OH, O₂, CH, C₂ und CN

mit einem mittelbandigen OPO-Lasersystem in Flammen detektiert werden können. Die Ergebnisse aus Kapitel 4 sind die Basis für eine erfolgreiche Anwendung des OPO-Lasersystems in einer Brennkammer im Technikumsmaßstab.

In Kapitel 5 sind die Untersuchungen an einer 200 kW Erdgas-Luft-Flamme beschrieben. Die Untersuchungen bringen detaillierte Kenntnisse über den Verbrennungsverlauf, die Wärmeentbindung aus der Flamme und die Stickstoffmonoxid-Bildung. Die Aufgabenstellung dabei

ist, den Einfluss der Kühlung der verschiedenen Flammenzonen, sprich der Reaktionszone, der Ausbrandzone und der Rauchgaszone auf die NO-Bildung zu quantifizieren. Die Daten über die Flammentemperaturen und deren Schwankungen, die Wärmeströme und die Verteilung der verbrennungsrelevanten Moleküle und Radikale sind Grundlage für die Entwicklung und Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen. Die Datensätze dienen als Benchmark zur Validierung der Modelle und sind speziell dafür aufbereitet.

Die gesamten Daten zu den Anregungs-Emissions-Spektren und den Untersuchungen zur NO-Bildung in der Versuchsbrennkammer sind in einer Datenbank zusammengefasst.

Die Datenbank ist im Internet unter

<http://www.combustion-database.com>

abrufbar.

2 Stand der Technik

2.1 Anwendung laserspektroskopischer Messverfahren

In den letzten drei Jahrzehnten konnten beachtlich Fortschritte in der Entwicklung von messtechnischen Verfahren erzielt werden. Dies ist eng mit der Entwicklung des Lasers als monochromatische, kohärente Lichtquelle verknüpft. Neue laseroptische Verfahren, die auf der Wechselwirkung des Laserlichts mit Materie beruhen (Beugung, Brechung, Reflexion und Absorption), ermöglichen eine berührungslose Bestimmung verschiedenster Messgrößen. So können z.B. in reaktiven Strömungen Temperatur, Dichte, Konzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten mit hoher Genauigkeit gemessen werden.

Eine detaillierte und umfangreiche Zusammenstellung von Theorie und Anwendung der laseroptischen Messverfahren finden sich in [47], [61], [88], [90], [114], [136] und [184]. In den folgenden Abschnitten wird kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten laseroptischen Messverfahren eingegangen.

2.1.1 Rayleigh-Spektroskopie

Erstmals wurde die Rayleigh-Thermometrie von Dibble et al. [39] in turbulenten Flammen eingesetzt. Einen Überblick zur Anwendung der Rayleigh-Spektroskopie in Verbrennungsprozessen findet man bei Leipertz [101], [102]. Es wird deutlich auf die Notwendigkeit von sauberen, d.h. partikelfreien Untersuchungsvolumina hingewiesen, da aufgrund der Staubbelastung die Teilchenstreuung die Messergebnisse verfälscht.

Stepowski et al. [167] messen die Temperaturverteilung eindimensional und zeitaufgelöst mit einem gepulsten UV-Laser in einer turbulenten Wasserstoff-Diffusionsflamme.

Die Kombination von Rayleigh-, Raman- und LIF-Verfahren wenden Bergmann et al. [17] in einer $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$ -Diffusionsflamme zur punktwisen und zweidimensionalen Bestimmung von Temperatur und Konzentrationen an. Dabei wird die Brennstoffzusammensetzung so gewählt, dass der effektive Rayleigh-Streuquerschnitt innerhalb der verschiedenen Flammzonen nur um wenige Prozentpunkte variiert.

Auch Nooren et al. [131] kombinieren die unterschiedlichen laserspektroskopischen Verfahren zur Temperatur- und Konzentrationsmessung in einer turbulenten Erdgas-Diffusionsflamme. Die sich in der turbulenten Flamme ändernden effektiven Rayleigh-Querschnitte berechnen sie aus den Molenbrüchen der Majoritätsspezies, die simultan mit Hilfe der linearen Raman-Spektroskopie zeitaufgelöst gemessen werden.

Heberle et al. [64] haben in einer laminaren, teilweise vorgemischten Methan-Luft-Flamme simultan die OH- und CH-Radikalverteilung (LIF-Verfahren) und die Temperatur (Rayleigh-Verfahren) bestimmt. Den relativen Rayleigh-Querschnitt berechnen sie aus den gemittelten

Konzentrationen der Majoritätsspezies kombiniert mit den Daten der Brechungsindizes der Gase. Dabei beobachten sie eine Änderung der Rayleigh-Querschnitte in der Flamme im Vergleich zum vorgemischten Gas um weniger als 15 Prozent.

In einer vorgemischten CH₄-Luft-Flamme untersuchen Chen et al. [33] die zweidimensionale Verteilung der Temperatur mit der Rayleigh-Thermometrie und simultan dazu die CH-Verteilung mit dem LIF-Verfahren. Die Gaszusammensetzung passen sie so an, dass der effektive Rayleigh-Querschnitt zwischen Brenngas und Rauchgas nur um 2 Prozent variiert. In der Zone der Zwischenprodukte beträgt die Abweichung 6 Prozent. Der Nachweis der CH-LIF-Signale erfolgt im A←X (0,0) Band bei 434,8 nm. Die CH-Nachweisgrenze geben sie mit 1 ppm an.

Die Rayleigh-Spektroskopie findet in der Literatur überwiegend bei der Untersuchung sauberer, nicht rußender Laborflammen Anwendung, da die an Partikeln auftretende Mie-Streuung das Messsignal verfälscht. In dieser Arbeit wird die Rayleigh-Spektroskopie in einer nicht rußenden Erdgasflamme im Technikumsmaßstab (200 kW thermische Leistung) angewendet und auf ihre Verwendbarkeit getestet.

2.1.2 Lineare Raman-Spektroskopie

Zu den Ersten, die den nach C. V. Raman [144] benannten Raman-Effekt zur Konzentrations- und Temperaturbestimmung mit Hilfe des Lasers nutzen konnten, gehörten Lapp et al. [98] und Widhopf et al. [181]. Trotz messtechnischer Schwierigkeiten der Raman-Spektroskopie wird diese Technik heute zum Nachweis von Majoritätsspezies und der Temperaturverteilung auch in Verbrennungsprozessen eingesetzt. Ein Überblick der Raman-Spektroskopie findet sich in [47], [101], [102], [103] und [104].

Dibble et al. [41] führen Messungen der Majoritätsspezies N₂, O₂, H₂, CH₄ und H₂O sowie der Temperatur (aus Gesamtdichte und idealem Gasgesetz), in turbulenten Wasserstoff- und Methan-Flammen durch. Zur Datenreduktion verwenden sie eine Matrix-Formulierung (Matrix-Inversions-Methode). Dabei werden die folgenden Fehlerquellen beseitigt: Überlagerung benachbarter Raman-Banden, laserinduzierte Fluoreszenz, Eigenemissionen der Flamme und Dunkelrauschen des Kamerasystems.

Punktweise und zeitaufgelöst bestimmen Wehrmeyer et al. [179] in einer H₂-Luft-Flamme die Spezies O₂, N₂, H₂O und H₂. Die Temperatur erhalten sie über das Stokes/anti-Stokes-Verhältnis der N₂-Vibrations-Raman-Banden. Bei ihren Messungen beobachten sie nur geringe Störungen durch Fluoreszenz-Signale, entscheidend ist die geeignete Wahl der Laser-Anregungswellenlänge. Die Raman-Daten werten sie nach dem Spektral-Fit-Verfahren aus.

Rabenstein et al. ([140], [141]) messen eindimensional und zeitaufgelöst N₂, O₂, CH₄, H₂, CO₂ und H₂O in einer rußenden, vorgemischten, laminaren Methan-Luft-Flamme. Die Integration des Raman-Signals erfolgt hier über ein ausgesuchtes Wellenlängenintervall. Dabei wird das Intervall so gewählt, dass die Temperaturabhängigkeit der detektierten Signale minimal ist. Aus der Summe über alle Majoritätsspezies und dem idealen Gasgesetz errechnen sie die Temperatur.

Mit Hilfe von umfangreichen Kalibriermessungen bei bekannter Temperatur und Gaszusammensetzung korrigieren Nguyen et al. [122] die Temperaturabhängigkeit der Raman-Querschnitte und die Überlagerung der Signale benachbarter Raman-Banden. Sie detektieren die Temperatur und die Majoritätsspezies mit Hilfe der Raman-Spektroskopie sowie die OH- und

NO-Verteilung mit der LIF-Technik. Die Aufzeichnung der Signale erfolgt punktweise und zeitaufgelöst in einer Methan-Luft-Bunsenbrennerflamme.

Meier et al. ([117], [118]) messen in einer eingeschlossenen, verdrallten Erdgas-Luft-Diffusionsflamme (150 kW thermische Leistung, TECFLAM-Brenner) mit wassergekühlter Brennkammer. Sie führen punktweise Einzelschussmessungen zur Berechnung der Mittelwerte und Fluktuationen der Molenbrüche und Konzentrationen der Majoritätsspezies CH_4 , H_2 , O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 und CO durch. Aus der Gesamt-Teilchendichte wird die Temperatur berechnet. Die Auswertung der Intensität des Raman-Streulichts erfolgt mit Hilfe einer Kalibrierung des Signals an kalten und aufgeheizten Strömungen. Den Fluoreszenz-Untergrund korrigieren sie anhand der Signalintensität bei Wellenlängen ohne Raman-Signal. Aus den Versuchsergebnissen erstellen sie eine umfangreiche Datenbank zur Validierung von Verbrennungsmodellen.

Dibble et al. [40] haben in einer turbulenten, nicht vorgemischten CH_4 -Luft-Flamme punktweise, zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Die Majoritätsspezies ermitteln sie mit der linearen Raman-Spektroskopie, die Temperatur aus dem Rayleigh-Signal und der Gesamtdichte der Majoritätsspezies. Eine Überlagerung des Raman-Signals durch Fluoreszenzen von vermutlich C_2 und CN-Radikalen wird mit Filtern vermindert. Das verbleibende Untergrundsignal entfernen sie mit Korrekturkurven, die aus Messungen an einer laminaren CH_4 -Diffusionsflamme gewonnen wurden.

Zweidimensionale, gemittelte Temperaturverteilungen in der Abgaszone einer laminaren CH_4 -Luft-Flamme messen Rabenstein et al. [142]. Die Temperatur berechnen sie aus dem Stokes/anti-Stokes-Verhältnis der N_2 -Raman-Peaks.

Hartlieb et al. [59] beschreiben Messungen der mittleren Temperatur in einer brennstoffreichen, nicht rußenden Niederdruck-Kohlenwasserstoffflamme bis zu Flammentemperaturen von maximal 2400 K. Zur Temperaturbestimmung verwenden sie das Stokes/anti-Stokes-Verhältnis der CO -, H_2O - und H_2 -Raman-Peaks.

Die Vielzahl der Varianten der Raman-Spektroskopie lassen sich nach Art der Ortsauflösung einteilen. Es werden punktförmige ([17], [117], [118], [122], [179]), eindimensionale ([46], [140], [141]) und zweidimensionale ([109], [142]) Messungen durchgeführt. Sowohl die Temperaturverteilung als auch die Konzentration der Majoritätsspezies können zeitlich gemittelt ([59], [142]) oder auch zeitaufgelöst ([117], [118], [122], [141], [179]) bestimmt werden.

Ebenso zahlreich wie die optischen Versuchsaufbauten sind die Methoden zur Auswertung der Raman-Signalintensitäten, um quantitative Ergebnisse zu erhalten. Gebräuchliche Verfahren sind z.B. die Spektral-Fit-Verfahren ([54], [60], [82], [179]), bei denen die gemessenen Raman-Spektren mit theoretisch berechneten Spektren verglichen werden. Bei der Matrix-Inversions-Methode ([10], [41], [131]) werden die Interferenzen eines Spektrums mit Hilfe einer Matrix-Formulierung korrigiert. Ein weiteres Auswerteverfahren ist die Integration der Raman-Signale über ausgewählte Wellenlängenintervalle [141]. Häufig werden auch aufwendige Kalibrierverfahren mit kalten oder aufgeheizten Referenzgasen durchgeführt ([40], [117], [118], [122]).

In der vorliegenden Arbeit wird die lineare Raman-Spektroskopie als ausgereiftes Verfahren eingesetzt, um die mittleren Temperaturen und Konzentrationen der Majoritätsspezies eindimensional zu messen. Das Trennen des Untergrunds (LIF, Eigenemission und Dunkelrauschen der Kamera) von den Raman-Signalen geschieht mit Hilfe von an Stützstellen

berechneten Ausgleichskurven. Die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Raman-Querschnitte wird mit neuesten Daten nach Geyer et al. ([53], [54]) korrigiert.

2.1.3 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

In der Laserdiagnostik wurde die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) zum vorherrschenden Verfahren zur Bestimmung der Minoritätsspezies. Die Nachweisgrenzen für die Messung von Molekül- und Radikalkonzentrationen liegen im Bereich von „parts per billion“ (ppb). Mit der laserinduzierten Fluoreszenz lassen sich Spezies wie z.B. NO, CO, OH, O₂, CH, C₂ oder CN in Verbrennungsprozessen nachweisen. Eine Übersicht der verschiedenen LIF-Verfahren ist in [47], [88], [149] und [164] gegeben.

Mit einem schmalbandigen Nd:YAG-gepumpten OPO-Laser mit Frequenzverdoppler (Linienbreite: 0,4 cm⁻¹) messen Bergmann et al. [17] in einer CH₄/H₂/N₂-Diffusionsflamme die NO-, OH- und CH-LIF-Intensitäten. Die qualitativen Messungen sind zweidimensional orts aufgelöst und zeitaufgelöst. NO-LIF regen sie im A←X (0,0) Band bei 225,6 nm und OH-LIF im A←X (1,0) Band bei 283,7 nm an. Für den Nachweis der CH-Radikale vergleichen sie zwei Verfahren: CH-LIF A←X (0,1) bei 489,0 nm und CH-LIF A←X (0,0) bei 430,5 nm. Die Anregung des (0,1) Übergangs hat den Nachteil geringerer Signalintensität, jedoch kann das Rayleigh-Streulicht im Gegensatz zum (0,0) Übergang wirksam mit Kurzpass-Filtern abgetrennt werden. Aus den Rayleigh- und Raman-Signalen ermitteln sie die Temperatur- und Majoritätsspeziesverteilung.

Zur 2D-Visualisierung der OH-Radikale verwenden auch Kobayashi et al. [87] einen schmalbandigen Nd:YAG-gepumpten OPO-Laser mit Frequenzverdoppler (Linienbreite: 0,4 cm⁻¹). Die qualitativen Messungen finden in einer turbulenten, vorgemischten Methan-Luft-Flamme in einer Hochdruckkammer (0,1 bis 2,0 MPa) statt. Aufgrund der besseren Trennbarkeit von Rayleigh- und LIF-Signal bevorzugen sie der Anregung im OH A←X (0,0) Band bei 309 nm die Anregung im (1,0) Band bei 284,0 nm.

In [21], [22] und [23] beschreiben Bessler et al. verschiedene NO-Anregungs-Strategien für die A←X (0,0), (0,1) und (0,2) Übergänge bei Drücken zwischen 1 und 60 bar. Mit einem schmalbandigen, durchstimmbaren Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser regen sie in einer laminaren, vorgemischten Methan-Luft-Flamme NO bei unterschiedlichen Laser-Wellenlängen an: 224–227 nm (0,0), 233–237 nm (0,1) und 244–247 nm (0,2). Probleme ergeben sich durch die Überlagerung von NO- und O₂-LIF in mageren Flammen aufgrund der Linienverbreiterung bei höheren Drücken und durch Absorption des UV-Laserstrahls in der Flamme. Sie geben keine optimale Anregungs-Strategie an. Es ist immer ein Kompromiss aus Selektivität, Signalintensität und Absorption des Laserstrahls zu schließen. Dabei erscheint ihnen der NO A←X (0,0) Übergang im Hinblick auf Selektivität und Signalintensität als am besten geeignet. Dieser zeigt jedoch den Nachteil höherer Laserstrahlabsorption.

In einer nicht vorgemischten, turbulenten Wasserstoff-Flamme bestimmen Barlow et al. [9] punktweise und zeitaufgelöst die NO- und OH-Konzentration mit dem LIF-Verfahren. Simultan dazu messen sie die Majoritätsspezies (Raman-Streuung) und die Temperatur (Rayleigh-Streuung). Sie wählen eine Wasserstoff-Flamme um die Bildung des prompten NO zu unterdrücken. Eine quantitative Messung für NO und OH erhalten sie durch Korrektur der Boltzmann-Verteilung aus der gemessenen Temperatur und Berechnung der Quench-Raten aus den Spezies-Konzentrationen. Der Messaufbau wird an einer Laborflamme mit bekannten NO- und OH-Konzentrationen kalibriert. Für die LIF-Messungen verwenden sie zwei Nd:YAG-

gepumpte Farbstofflaser und regen so NO im $A \leftarrow X$ (0,0) Band bei 225,5 nm und OH im $A \leftarrow X$ (1,0) Band bei 287,9 nm an. Ihre Ergebnisse zeigen den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Turbulenz und chemischer Reaktionen auf die NO-Bildung und erweitern die Datenbasis turbulenter Verbrennungsmodelle.

In Verbrennungsmotoren bestimmen Hildenbrand et al. [70] und [72], Knapp et al. [86] und Schulz et al. [158] die NO-Verteilung. Dazu verwenden sie einen KrF-Excimerlaser und regen NO im $A \leftarrow X$ (0,2) Band bei 248 nm an. Sie berichten von verschiedenen Vorteilen der Anregung im (0,2) Band, wie geringere Laserstrahlabsorption, nur geringe Überlagerung mit O_2 -LIF und breitbandiger LIF bei Detektion der blau-verschobenen NO-Fluoreszenzen und Anregung des „heißen“ NO (thermische NO-Bildung). Von Hildenbrand et al. [70] und Schulz et al. [158] werden die NO-LIF-Signale in NO-Konzentrationen umgerechnet. Den Quenching-Einfluss korrigieren sie aus berechneten Quenchraten. In [70] wird eine NO-Rotationslinie angeregt, deren Besetzungsdichte im Temperaturbereich von 1900 K bis 3000 K nur um ± 10 Prozent variiert. Somit vernachlässigen sie die Temperaturabhängigkeit.

Zweidimensional orts aufgelöste NO- und OH-LIF-Messungen führen Versluis et al. [176] in einer turbulenten 100 kW Erdgas-Flamme durch und demonstrieren so die Anwendbarkeit des LIF-Verfahrens in einem Großversuch. Sie verwenden dazu einen ArF-Excimerlaser für NO-LIF $D \leftarrow X$ (0,1) bei 193 nm und einen KrF-Excimerlaser für OH-LI(P)F $A \leftarrow X$ (3,0) bei 248 nm. Bei den NO-LIF-Messungen (193 nm) berichten sie von Problemen aufgrund starker UV-Laserstrahlabsorption von bis zu 70 Prozent.

Mit Lifbase [111] und LIFSim ([18] und [25]) stehen spezielle Programme zur Berechnung von LIF-Spektren für NO, OH, CH und CN [111] sowie NO und O_2 ([18] und [25]) im Internet zur Verfügung.

Einen Überblick über laserspektroskopische Methoden zur räumlich und zeitlich aufgelösten Messung von CO-Konzentrationen in turbulenten Flammen geben Linow et al. in [106] und [107]. Zum quantitativen Nachweis des CO-Moleküls verwenden sie die Zwei-Photonen-LIF. Bei der Anregung des $B \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Übergangs (2 x 230,1 nm) berichten sie, dass nahezu das gesamte emittierte Fluoreszenz-Signal von C_2 -LIF gestört wird. Sie schlagen alternativ dazu die Anregung im $C \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Band (2 x 217,5 nm) vor, da hier ein Teil der Fluoreszenz von C_2 -LIF unbeeinflusst bleibt. Die Quantifizierung der LIF-Signale ist ihrer Ansicht nach beim $C \leftarrow \leftarrow X$ Übergang einfacher, weil aufgrund von Prädissoziation die Stoß-Löschung (Quenching) vernachlässigt werden kann.

Tjossem et al. [174] untersuchen die $B \leftarrow \leftarrow X$ (0,0), (1,1), (2,2), (1,0) und $C \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Übergänge in einer Zelle bei Raumtemperatur und in einer atmosphärischen Kohlenwasserstoffflamme. Sie verwenden dazu einen N_2 -Laser-gepumpten Farbstofflaser mit Frequenzverdoppler.

In verschiedenen Kohlenwasserstoffflammen und deren Abgasen messen Aldén et al. [1], Mokhov et al. [120] und Seitzmann et al. [160] die CO-Konzentration und machen sich dazu den $B \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Übergang bei 231,1 nm zunutze. Für die orts aufgelösten Messungen benutzen sie einen schmalbandigen Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser mit kombiniertem Verdoppler- und Mischkristall. Von Problemen infolge von C_2 -Photodissoziation von Acetylen und Ruß durch den Laserstrahl berichten [1] und [160].

2-D orts aufgelöste Visualisierung der OH-Verteilung in Flammen führen Atakan et al. [7], Dyer et al. [45], Ketterle et al. [84] und Suntz et al. [169] durch. Dabei verwenden sie verschiedene Anregungsstrategien:

- Anregung des OH $A \leftarrow X$ (1,0) Übergangs nahe 280 nm [7].
- Nachweis innerhalb des OH $A \leftarrow X$ (0,0) Bandes bei 311 nm und (1,0) Bandes bei 284 nm [45].
- Anregung und Detektion im OH $A \leftarrow X$ (0,0) Band bei 308 nm (höchste Signalintensität); Anregung im (0,0) Band bei 308 nm und Detektion der Signale im (0,1) Band bei 343 nm (Detektion erfolgt off-resonant); Anregung im (3,0) Band bei 248 nm (geringerer Einfluss durch Stoß-Löschung) [84].
- Bestimmung der OH-Verteilung im OH $A \leftarrow X$ (0,0) Band bei 308 nm [169].

Eine Quantifizierung der OH-LIF-Signale in Methan-Luft-Flammen führen Arnold et al. [6], Bechtel et al. [12] und Kelman et al. [83] durch. Sie setzen Nd:YAG-gepumpte Farbstofflaser mit Verdoppler-Kristall ein und verwenden verschiedene Methoden zur Quantifizierung:

- Arnold et al. [6] regen im OH $A \leftarrow X$ (1,0) Band an. Sie wählen eine OH-Rotationslinie bei der die thermische Besetzung des Ausgangszustands im Bereich 1300 K bis 3200 K nur um 10 Prozent variiert und vernachlässigen so die Besetzungsdichte. Die Kalibrierung erfolgt über Einzelschuss-UV-Absorptionsmessungen. Auch das Quenching wird vernachlässigt, da in ihren Messungen die Kalibrierung für jede Messebene durchgeführt wird und sich die Einflussfaktoren auf Quenching innerhalb einer Ebene nur geringfügig ändern.
- Bechtel et al. [12] messen im OH $A \leftarrow X$ (1,0) Band. Sie korrigieren sowohl die Boltzmann-Verteilung (Temperaturmessung), als auch das Quenching (über Majoritätsspezies). Die LIF-Signale werden von ihnen an einer laminaren Gegenstrom-Diffusionsflamme bei gleicher Stöchiometrie kalibriert.
- Kelman et al. [83] verwenden eine Rotationslinie im OH $A \leftarrow X$ (0,0) Band. Auch sie korrigieren die Boltzmann-Verteilung und das Quenching mit Hilfe der Temperatur und Majoritätsspezies-Verteilung. Zum Kalibrieren setzen sie die Absorptionsspektroskopie in der Nachverbrennungszone ein.

Krupenie [97] und Creek et al. [36] geben einen Überblick über die Anregung der O_2 $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-Bänder. Die Visualisierung der O_2 -Verteilung in unterschiedlichen Flammen über O_2 -LIF im $B \leftarrow X$ System wurde bereits umfangreich untersucht: von Lee et al. [99] und Wodtke et al. [183] mit einem ArF-Excimerlaser bei 193 nm, von Kim et al. [85] bei 210 nm und von Andresen et al. [4] und Kim et al. [85] bei 248 nm mit einem KrF-Excimerlaser.

Heard et al. [63] beschreiben LIF-Messungen von Radikalen, die bei der Bildung des prompten NO von Bedeutung sind. Zur Bestimmung der absoluten OH- und NO-Konzentrationen in einer Methan-Luft-Flamme (Anregung in den $A \leftarrow X$ (0,0) Bändern) benötigen sie separate Kalibriermessungen. Für die CH-Radikale (Anregung im $A \leftarrow X$ (0,0) Band) können sie nur relative Konzentrationen angeben. Ein Vergleich der Messungen mit einem Computer-Modell zeigt für die NO-Konzentrationen gute Übereinstimmung, jedoch weichen die CH-Messungen von den Berechnungen ab.

Kohse-Höinghaus et al. verwenden in [89] gesättigte LIF zum Messen der CH- und OH-Radikal-Konzentrationen. Das CH-Radikal detektieren sie bei 431 nm und OH bei 315 nm jeweils im $A \leftarrow X$ (0,0) Band. Die Methode der gesättigten LIF liefert gute Ergebnisse für Niederdruck-Flammen, setzt jedoch die Kenntnis über Energietransfers zwischen den Zuständen für höhere Drücke voraus.

Bengtsson et al. beschreiben in [14] und [16] ein Verfahren zur 2D-Visualisierung von Ruß in Flammen mit Hilfe des C_2 -Radikals. Ab einer Laserintensität $\geq 10^7$ W/cm² werden C_2 -Radikale von Rußpartikeln abgedampft. Die Laserwellenlänge wählen sie so, dass das so erzeugte C_2 gleichzeitig elektronisch angeregt wird ($d \leftarrow a$ (0,1) bei 563 nm oder (0,0) bei 516 nm). Sie erhalten auf diese Weise den örtlich aufgelösten Ruß-Volumenanteil.

In [73] vergleichen Hirano et al. verschiedenen CN-LIF-Nachweis-Strategien. Als am besten geeignet befinden sie die Anregung in der $B \leftarrow X$ (1,0) Bande bei 356,5 nm und anschließender Detektion der LIF-Signale in der $B \rightarrow X$ (0,0) Bande bei 389 nm.

Shin et al. [162] messen in einer vorgemischten Methan-Luft-Flamme eines kommerziellen Haushaltsbrenners die Konzentrationen der Spezies CN, CH, NH und H_2CO . Zur Konzentrationsbestimmung verwenden sie drei verschiedene Verfahren und vergleichen diese miteinander. Bei der gesättigten LIF sind der Quenching-Einfluss und die Fluktuation der Laserpulsenergie reduziert. Mit Hilfe der effektiven Lebenszeit eines angeregten Zustands korrigieren sie den Quenching-Einfluss bei den linearen LIF-Messungen. Als drittes Verfahren machen sie sich die teilweise gesättigte LIF zunutze und kalibrieren den Versuchsaufbau mit dem Rayleigh/Raman Kalibrier-Verfahren. Zur Detektion der CN-Radikale regen sie im $B \leftarrow X$ (1,0) Band nahe 359 nm an und zeichnen die Fluoreszenzen im (1,1) und (0,0) Band auf. Die Anregung der CH-Radikale erfolgt in ihren Versuchen in der $B \leftarrow X$ (0,0) Bande. Sie detektieren die Signale in den $B \rightarrow X$ (0,1) und in den $A \rightarrow X$ (0,0) und (1,1) Banden.

Einsatz durchstimmbarer, schmalbandiger Laser

Zum Nachweis der Spezies NO, CO, OH, O_2 , CH, C_2 und CN in Verbrennungsprozessen werden bisher überwiegend durchstimmbare, schmalbandige Laser eingesetzt:

- Durchstimmbare, schmalbandige XeCl- (308 nm), KrF- (248 nm) und ArF- (193 nm) Excimerlaser: NO-, OH-, und O_2 -LIF [5], [50], [70], [72], [77], [84], [86], [137], [139], [149], [157], [158], [182].
- Durchstimmbare, schmalbandige Farbstofflaser (mit Frequenzverdoppler): NO-LIF [21], [22], [23]; NO-, CO- und OH-LIF [131]; NO- und OH-LIF [9], [31], [115], [122]; OH- und CH-LIF [64], [89]; CO-LIF [1], [107], [120], [160]; OH-LIF [6], [12], [45], [83]; CH-LIF [33], [113], [177]; C_2 - und OH-LIF [14]; C_2 -LIF [16]; CN-LIF [73], CN- und CH-LIF [26], [162].
- Durchstimmbare, schmalbandige OPO Laser (mit Frequenzverdoppler): NO-, OH-, und CH-LIF [17]; NO-LIF [79]; OH-LIF [87].

In der vorliegenden Arbeit werden die Einsatzmöglichkeiten eines in einem weiten Wellenlängenbereich durchstimmbaren, mittelbandigen OPO-Lasers aufgezeigt. Die Mittelbandigkeit des OPO-Laserlichts von ca. 7 cm^{-1} ermöglicht nur in wenigen Fällen die Anregung einzelner Spezies und Rotationslinien. Für die Visualisierung der Spezies-Verteilung in einer Flamme sind daher Informationen über die Lage der verschiedenen Emissionen, die Trennbarkeit der Signale und die Signalintensität bei simultaner Anregung mehrerer Rotationslinien wichtig. Es werden verschiedene Anregungs-Strategien für die verbrennungsrelevanten Spezies angegeben.

In der Literatur gibt es bisher keine umfangreiche Zusammenstellung von Absorptions-Emissions-Spektren von Flammen im UV- und VIS-Anregungs-Wellenlängenbereich. Auch sind nur wenige Informationen über die Anregung des NO-Radikals in den $A \leftarrow X$ (1,0), (0,3) und (0,4) Banden zu finden.

Quantifizierung der NO-LIF-Signale

Die Herausforderungen bei der Quantifizierung von LIF-Signalen sind die Kalibrierung des Messaufbaus, die Bestimmung der Fluoreszenz-Quantenausbeute und die Korrektur der Stoß-Löschung des angeregten Zustands. Dazu werden verschiedene Verfahren eingesetzt:

- Prädissoziations-LIF [4], [166].
- Sättigungs-LIF [33], [113], [146].
- Picosekunden-Laser Techniken [92], [147].
- Kurze Öffnungszeit der Kamera in Niederdruckflammen [148].
- Lineare LIF und Berechnung der Quenchraten aus der Spezies-Verteilung [9], [12], [70], [83], [115], [158].
- Vernachlässigung der Quenchraten [6].
- Effektive Lebensdauer des angeregten Zustands [162].

Das Kalibrieren des Messaufbaus geschieht z.B. an einem Messobjekt mit bekannter Konzentration ([9], [12] und [63]), mit der Absorptions-Spektroskopie ([6] und [83]) oder mit Hilfe des simultan gemessenen Raman- oder Rayleigh-Signals ([113], [162], [177]).

Bei den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Umrechnung der LIF-Signale in Konzentrationswerte werden schmalbandige Laserquellen eingesetzt, die meist nur eine oder zwei Rotationslinien einer Spezies anregen. Bei der Verwendung eines mittelbandigen Lasers werden meist viele Rotationslinien simultan angeregt. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Quantifizierung der NO-LIF-Signale mit einem mittelbandigen Laser vorgestellt.

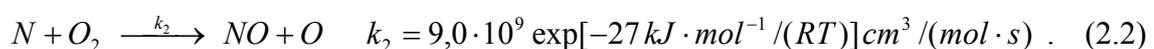
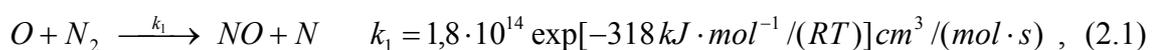
2.2 Stickoxidbildung in technischen Feuerungen

Die in Verbrennungsvorgängen als Nebenprodukt entstehenden Stickoxide (NO_x) sind hinsichtlich ihrer Wirkung auf Mensch und Umwelt von großer Bedeutung. Während des Verbrennungsvorgangs bildet sich zunächst Stickstoffmonoxid NO und zu einem geringen Teil Stickstoffdioxid NO_2 . In der Atmosphäre oxidiert das Stickstoffmonoxid weiter zu NO_2 .

Auf Basis der Herkunft des Stickstoffs kann die Bildung von NO unterteilt werden in NO aus molekularem Stickstoff und NO aus brennstoffgebundenem Stickstoff (*Brennstoff-NO*) [29], [55], [119]. Bei der Oxidation des molekularen Luftstickstoffs muss die starke Dreifachbindung ($\text{N}\equiv\text{N}$) aufgebrochen werden. Dies kann wiederum auf zwei bezüglich Komplexität und Ort der Entstehung stark unterschiedlichen Bildungswegen erfolgen. *Thermisches NO* entsteht in der Nachreaktionszone, begünstigt durch hohe Temperaturen. Die Bildung des *prompten NO* findet in der Reaktionszone, hauptsächlich über das dort vorhandene CH-Radikal, statt.

Thermisches NO (Zeldovich-Mechanismus)

Erstmals stellte Zeldovich [187] 1946 ein vereinfachtes reaktionskinetisches Schema der NO-Bildung vor. Das NO entsteht demnach über die Elementarreaktionen:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_2 sind gemäß dem bekannten Arrhenius-Ansatz ($k \sim \exp(-E_A/RT)$) stark temperaturabhängig. Aufgrund der starken Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs weist die Reaktion in Gleichung (2.1) eine sehr hohe Aktivierungsenergie auf ($E_A = 318$ kJ/mol; geschwindigkeitsbestimmende Reaktion). Da diese Reaktion erst bei hohen Temperaturen ausreichend schnell abläuft, wird das so gebildete NO „thermisches NO“ genannt [178].

Im Hinblick auf unterstöchiometrische Verbrennung wird die Bildung des thermischen NO um eine Reaktionsgleichung ausgebaut (erweiterter Zeldovich-Mechanismus) [29], [91]:



Unter Vernachlässigung der Rückreaktionen ergibt sich die NO-Bildungsgeschwindigkeit gemäß der Reaktionen in den Gleichungen (2.1) bis (2.3):

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] + k_2[N][O_2] + k_3[N][OH] \quad (2.4)$$

Für die Bildungsgeschwindigkeit der Stickstoffatome gilt:

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2] - k_3[N][OH] \quad (2.5)$$

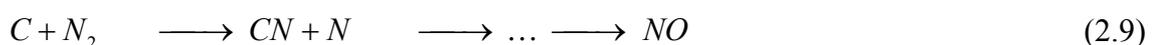
Da die Konzentration der N-Atome wegen der schnellen Weiterreaktion (Gleichungen (2.2) und (2.3)) als quasistationär angesehen werden kann ($d[N]/dt \approx 0$), ergibt sich eine einfache Beziehung für die Abschätzung der NO-Bildung:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] \quad (2.6)$$

Wesentliche Einflussfaktoren auf die NO-Bildung sind demnach die Temperatur, die Verweilzeit innerhalb eines bestimmten Temperaturniveaus und die Gemischzusammensetzung (Stickstoffgehalt und Verfügbarkeit des Oxidanten Sauerstoff). Signifikante Bildungsraten werden nach [57] erst ab Temperaturen von etwa 1750 K festgestellt.

Promptes NO (Fenimore-Mechanismus)

In Kohlenwasserstoff-Flammen treten zum Teil höhere NO-Konzentrationen als mit dem Zeldovich-Mechanismus vorhergesagt auf. Fenimore [49] beschrieb 1971 erstmals einen Mechanismus, durch den in der Reaktionszone NO sehr schnell („prompt“) gebildet wird. Durch CH_i -Radikale wird dabei die Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs aufgebrochen. Dies geschieht vor allem in leicht unterstöchiometrischen Kohlenwasserstoff-Flammen.



Den Reaktionen in den Gleichungen (2.7) und (2.8), über die CH- und CH_2 -Radikale, wird vielfach die größte Bedeutung bei der Bildung des prompten NO beigemessen [38], [62],

[119], [178]. Die Zwischenprodukte HCN, CN und NH entstehen in der Hauptreaktionszone innerhalb weniger Millisekunden. Über das N-Atom erfolgt die schnelle Weiterreaktion nach den Gleichungen (2.2) und (2.3) zu NO. Der Stickstoff der Zwischenprodukte HCN, CN und NH reagiert wie beim Brennstoff-NO Mechanismus weiter zu NO oder N₂ (siehe Abb. 2.2.1).

Brennstoff-NO

Brennstoff-NO bildet sich aus dem in Brennstoffen wie Kohle oder Öl chemisch gebundenen Stickstoff. Dabei führt der Hauptreaktionsweg vom brennstoffgebundenen Stickstoff über schnelle Reaktionen zu HCN. Über die Zwischenprodukte HNCO, NCO, CN, NH₂ und NH wird schließlich das N-Atom gebildet (siehe Abb. 2.2.1). Reagiert das N-Atom mit sauerstoffhaltigen Komponenten, wie z.B. OH oder O₂, so entsteht NO (Gleichungen (2.2) und (2.3)). Mit stickstoffhaltigen Substanzen (z.B. NO) reagiert das N-Atom zu N₂ [37], [119]. Die Reaktionen mit den N-Atomen sind bei der Bildung des Brennstoff-NO geschwindigkeitsbestimmend.

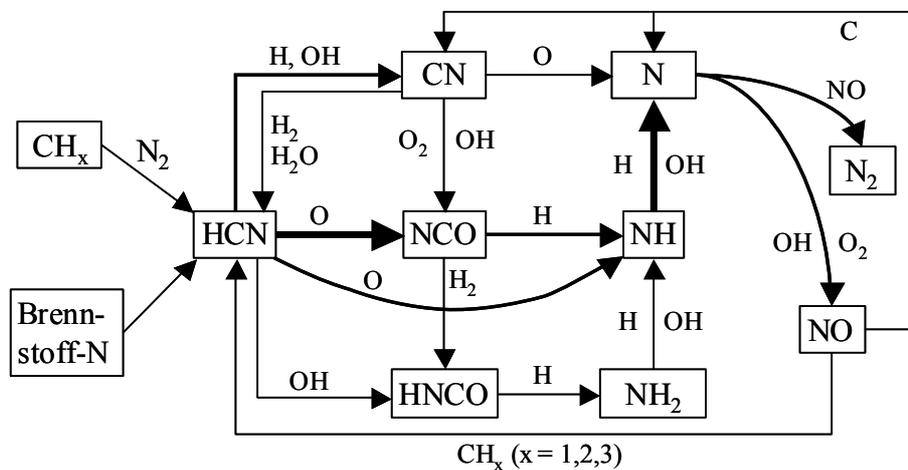


Abb. 2.2.1: Schematische Darstellung der Haupt-Reaktionspfade bei der Bildung des Brennstoff-NO, prompten NO und dem NO Recycle Prozess [119].

Über Distickstoffoxid N₂O erzeugtes NO

Bei mageren Flammenbedingungen (geringe CH-Konzentration) und niedrigen Temperaturen wird die Entstehung des NO durch den Fenimore- und Zeldovich-Mechanismus unterdrückt (z.B. magere vorgemischte Verbrennung in Gasturbinen). Das NO bildet sich in diesem Fall zu einem nicht vernachlässigbaren Anteil über das Distickstoffoxid N₂O. Aus dem Luftstickstoff und einem O-Atom entsteht unter einer Stabilisierung mit einem Molekül M das N₂O. Mit einem weiteren O-Atom kann N₂O zu NO weiterreagieren.



NO_x-Reduktion in technischen Feuerungen

Primärmaßnahmen zur Reduktion der thermischen NO-Bildung können an verschiedenen Punkten ansetzen. Beispielsweise durch Absenken der Flammentemperatur, Verminderung

der Sauerstoffkonzentration oder durch kurze Verweilzeiten in Verbrennungszonen oberhalb von ca. 1750 K. Dies wird mit Hilfe unterschiedlicher technischer Verfahren erreicht.

Mit der gestuften Verbrennung lassen sich gleichzeitig die Spitzentemperaturen in der Flamme und der Sauerstoffpartialdruck in der Verbrennungszone absenken. Bei der Luftstufung wird die Verbrennungsluft in mehrere Luftströme aufgeteilt. In der ersten Stufe erfolgt die Verbrennung bei Luftmangel ($\lambda < 1$) und somit bei geringer Sauerstoffkonzentration [93]. In den nächsten Stufen wird den bereits etwas abgekühlten und zum Teil umgesetzten Rauchgasen die zur vollständigen Verbrennung notwendige Luft zugeführt ($\lambda > 1$) [2], [13], [48], [95].

Neben Luftmangel kann die Flammentemperatur auch mit Luftüberschuss gesenkt werden. Dies erreicht man mit einer Brennstoffstufung, bei der die Verbrennung in drei unterschiedlichen Verbrennungszonen stattfindet [93]. Zuerst wird der Brennstoff bei geringfügig überstöchiometrischen Bedingungen ($\lambda > 1$) und somit hohen Temperaturen verbrannt. Der in der zweiten Stufe zugegebene Brennstoff ($\lambda < 1$) reduziert das bereits gebildete NO zu molekularem Stickstoff (NO Recycle Prozess). In der dritten Stufe werden die noch unverbrannten Bestandteile unter Zugabe von Luft ($\lambda > 1$) vollständig umgesetzt [13], [95], [100], [165].

Eine weitere Möglichkeit zur Minderung der NO-Emissionen stellt die Rauchgasrezirkulation dar [13]. Aufgrund des steigenden Inertgasanteils in der Verbrennungszone werden sowohl die Flammentemperaturen als auch die Sauerstoffkonzentration gesenkt.

Die direkte Kühlung der Flamme über die Feuerraumwand, d.h. die Senkung der Flammentemperaturen durch Wärmeabgabe an die Umgebung, ist ebenfalls eine effektive Methode zur Verminderung der NO-Bildung. Dies wurde bereits an Laborbrennern ausführlich untersucht. Die Wirksamkeit dieser Methode konnte über dem gesamten Flammenbereich quantifiziert werden [94], [96].

Mathematische Modellierung

Die Haupt-Reaktionspfade und die wichtigsten Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Bildung des thermischen, prompten und des Brennstoff-NO sind weitgehend bekannt. Ziel der Forschung ist die mathematische Simulation der Vorgänge in einer technischen Feuerung. Im Mittelpunkt stehen dabei die Modellierung der chemischen Umsetzung des Brennstoffs mit Wärmefreisetzung, der Strömungsvorgänge in den Flammenzonen sowie der Entstehung der Schadstoffe, hier im Besonderen der NO-Bildung. Dazu ist es notwendig, die Erhaltungsgleichungen für Masse, Stoff, Impuls und Enthalpie zu lösen. Die NO-Bildung kann von diesen Erhaltungsgleichungen entkoppelt betrachtet werden.

In der Literatur sind eine Reihe von Modellansätzen zur Berechnung der NO-Bildung zu finden [11], [32], [57], [151]. Dabei wird nach der Art der Behandlung des chemisch-kinetischen Modellansatzes und der Methode zur Berücksichtigung der turbulenten Schwankung dieser Größen unterschieden (kinetischer Ansatz, turbulente Schwankung von [O] und T, Flamelet-Modelle oder „presumed-pdf“-Modelle).

Die aufgestellten Gleichungssysteme lassen sich mit Hilfe der CFD-Rechnung (Computational Fluid Dynamics) lösen. Die Modellansätze enthalten jedoch Annahmen zur Vereinfachung der aus den Erhaltungsgleichungen entwickelten Gleichungssysteme. Daher müssen die Verbrennungsmodelle mit Hilfe experimentell gewonnener Daten validiert werden. Dies geschah bisher vorwiegend an Laborflammen [131]. Um jedoch verlässliche Aussagen über die Verbrennungsvorgänge und NO-Bildung machen zu können, müssen die entwickelten Verbrennungsmodelle auch an technischen Feuerungen (im Technikumsmaßstab) validiert

werden. Solche Datensätze, wie z.B. für den TECFLAM-Brenner ([117] und [172]), sind nur im begrenzten Umfang vorhanden. Auch ist zu beachten, dass diese Daten immer nur für bestimmte Versuchsbedingungen gelten und so eine Vielzahl von verschiedenen Datensätzen mit jeweils genau definierten Randbedingungen erforderlich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein umfangreicher Datensatz zur Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen und NO-Bildungsmodellen erstellt. Dabei wird das NO-Reduktionspotential bei der direkten Kühlung einer 200 kW Erdgas-Luft-Flamme über die Feuerraumwand untersucht. Im Detail interessiert der Einfluss der Wärmeabfuhr aus den unterschiedlichen Flammenzonen, wie der Reaktionszone, Ausbrandzone und Rauchgaszone auf die NO-Bildung.

3 Laserspektroskopische Verfahren

3.1 Einführung

Zur Bestimmung von Temperaturverteilung und -schwankung sowie der Speziesverteilung in einer gasförmigen, reaktiven Strömung, eignen sich besonders laserspektroskopische Messverfahren. Diese vereinen verschiedene Vorteile, wie z. B. eine hohe örtliche und zeitliche Auflösung der Messungen. Sie ermöglichen eine berührungslose, also störungsfreie Bestimmung der Messgrößen direkt am untersuchten Messort in der Flamme. Des Weiteren sind laseroptische Messverfahren hoch selektiv und sensitiv [47], [88], [90], [114], [149].

Die in dieser Arbeit beschriebenen laserspektroskopischen Messverfahren beruhen auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen (Laserlicht) und Materie (Moleküle). Durchdringt das Laserlicht ein gasförmiges Medium, so treten unterschiedliche Wechselwirkungen an den Atomen und Molekülen auf. Dabei unterscheidet man zwischen zwei grundlegenden Vorgängen:

1) Elastische und inelastische lineare Streuung des einfallenden Lichts

Bei einem elastischen Streuvorgang erfolgt die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ohne bleibenden Energieaustausch. Dabei werden die Photonen des Laserlichts von den Molekülen in alle Richtungen gestreut. Nach dem Planck'schen Gesetz $E = h \cdot \nu$, mit der Energie E , der Planck'schen Konstante h , und der Frequenz ν , ändert sich die Frequenz und somit die Wellenlänge des ausfallenden Lichts nicht. Dieses Phänomen tritt bei allen Wellenlängen des eingestrahlt Lichts auf. Die wichtigsten elastischen Streuprozesse sind die Rayleigh-Streuung (Abb. 3.1.1, R) und die Mie-Streuung. Sind die Teilchen, an denen das Licht gestreut wird, klein gegenüber der Wellenlänge des Laserlichts (z.B. Moleküle, $d \ll \lambda$), so spricht man von Rayleigh-Streuung. Mie-Streuung liegt vor, wenn Teilchen das Licht streuen, die im Vergleich zur Laserwellenlänge in etwa gleich groß oder größer sind (z.B. Rußpartikel, Staub, $d \geq \lambda$).

Ändert sich der Energieinhalt der Materie während der Wechselwirkung mit Licht, so handelt es sich um einen inelastischen Streuprozess, d.h. das Molekül ist nach der Photonenstreuung in einem anderen Energiezustand. Die Frequenz des ausfallenden Lichts ist zur Frequenz des einfallenden Lichts verschieden. Ein wichtiger inelastischer Streuvorgang ist die lineare Raman-Streuung, die bei allen Wellenlängen des einfallenden Lichts auftritt. Ändert sich während der Wechselwirkung nur der Rotationszustand J des Moleküls, so spricht man von der Rotations-Raman-Spektroskopie (Abb. 3.1.1, RR). Die in einem Molekül auftretenden Schwingungen sowie Rotations- und Vibrationszustände sind in [8] und [58] näher beschrieben. Bei der Vibrations-Raman-Spektroskopie ist das Molekül nach dem Energieaustausch in einem anderen Vibrationsniveau v . Das Raman-

Streulicht ist energieärmer (Stokes-Linien, VR(S)) oder energiereicher (anti-Stokes-Linien, VR(AS)) als das einfallende Laserlicht.

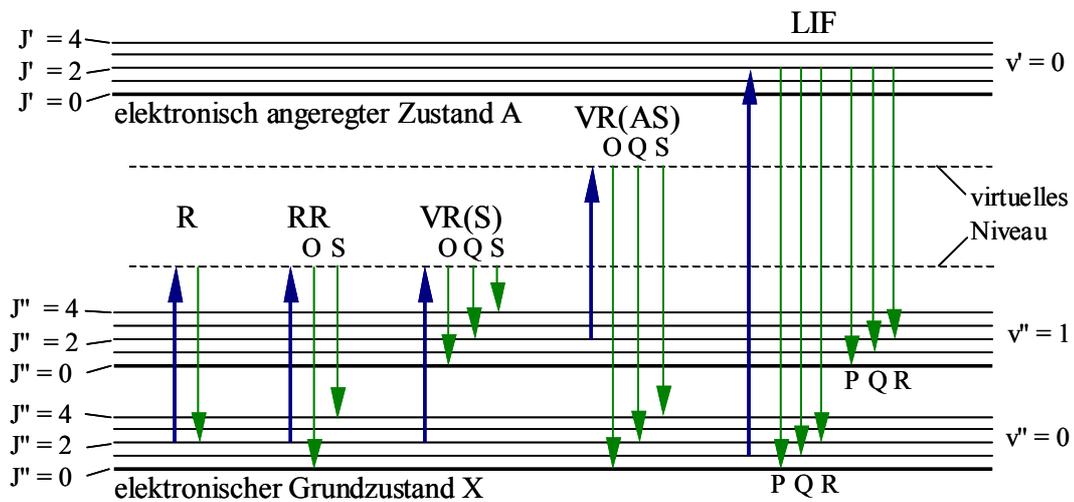


Abb. 3.1.1: Energiediagramm der Streuprozesse Rayleigh R, Rotations-Raman RR, Vibrations-Raman Stokes VR(S) und Vibrations-Raman anti-Stokes VR(AS) sowie der laserinduzierten Fluoreszenz. Nomenklatur: O($\Delta J = -2$), P($\Delta J = -1$), Q($\Delta J = 0$), R($\Delta J = +1$) und S($\Delta J = +2$) [58].

2) Resonante Absorption der Photonen mit nachfolgender Fluoreszenz

Bei der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) absorbiert ein Molekül ein oder mehrere Photonen des Laserlichts. Die eingestrahlte Photonenenergie $h \cdot \nu_0$ entspricht genau der Energiedifferenz ΔE zwischen angeregtem Zustand und Ausgangszustand des betrachteten Moleküls. Diese Energiedifferenz ist molekülspezifisch und nimmt diskrete Werte an. Nach der resonanten Absorption des Laserlichts wird von dem Molekül Strahlung emittiert, die wiederum charakteristisch für dieses Molekül ist.

Ein Vergleich der Signalstärken der verschiedenen Streuprozesse mit den Signalstärken der laserinduzierten Fluoreszenz zeigt, dass die LIF-Signale etwa um einen Faktor 10^6 intensiver als die Streulichtintensitäten der linearen Raman-Streuung sind ([47] und [114]). Das LIF-Verfahren eignet sich aufgrund der hohen Signalausbeute deshalb auch zum Nachweis von Minoritätsspezies. Die Signalintensitäten der Rayleigh-Streuung sind in etwa um einen Faktor 10^3 höher als die der Raman-Streuung.

Im Folgenden werden die verwendeten laserspektroskopischen Messverfahren beschrieben. Mit Hilfe der spontanen Raman-Streuung lassen sich Temperaturverteilungen und Konzentrationen in reaktiven Strömungen bestimmen, Grundlagen und Messverfahren sind in Abschnitt 3.2 beschrieben. Abschnitt 3.3 zeigt die Grundlagen der Rayleigh-Spektroskopie und deren Anwendung zur Temperaturmessung in der Brennkammer. Der darauf folgende Abschnitt 3.4 beschreibt die laserinduzierte Fluoreszenz zum Nachweis von Minoritätsspezies und zur Bestimmung von Konzentrations-Verteilungen in der Versuchsbrennkammer.

3.2 Raman-Spektroskopie

Bei der klassischen Betrachtung der Raman-Streuung geht man von einer Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes des Laserlichts mit der Elektronenhülle der Moleküle aus. Das wechselnde elektrische Feld des eingestrahnten Laserlichts führt zu erzwungenen Schwingungen der Ladungsträger im Molekül. Der dabei erzeugte oszillierende Dipol emittiert im Folgenden elektromagnetische Strahlung.

Durch die Wechselwirkung wird im Molekül ein Dipolmoment $\mathbf{p}(t)$ erzeugt. Dieses schwingt mit der gleichen Frequenz ω_0 wie das elektrische Feld $\mathbf{E}(t)$ des einfallenden Lichts. Beide Größen \mathbf{p} und \mathbf{E} sind durch die Polarisierbarkeit α , die eine charakteristische Größe für jede Spezies darstellt, miteinander verbunden [47]:

$$\mathbf{p}(t) = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad . \quad (3.1)$$

Die Polarisierbarkeit α ist im allgemeinen ein reeller symmetrischer Tensor und stellt ein Maß für die Beweglichkeit der Elektronenhülle gegenüber der Kernkonfiguration des Moleküls dar. Für Atome und isotrope Moleküle (z.B. CH_4) wird die Polarisierbarkeit α ein Skalar.

In einem Molekül schwingen die Kerne mit einer molekülspezifischen Frequenz ω_K und einem Phasenfaktor δ_K gegenüber dem einfallenden elektromagnetischen Feld längs der Normalkoordinate Q . Falls diese Bewegung zu einer periodischen Änderung der Polarisierbarkeit führt, überlagert sich dem oszillierenden Dipol infolge der Kernschwingung eine weitere Oszillation. Die Polarisierbarkeit α lässt sich dann in erster Näherung als Taylorreihe entwickeln:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q_0 \cos(\omega_K t + \delta_K) + \dots \quad . \quad (3.2)$$

Nach dem Einsetzen von Gleichung (3.2) in (3.1) und Anwendung des Kosinussatzes gilt:

$$\mathbf{p}(t) = \varepsilon_0 \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \varepsilon_0 \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \frac{\mathbf{E}_0 Q_0}{2} [\cos(\omega_0 - \omega_K)t + \cos(\omega_0 + \omega_K)t] \quad . \quad (3.3)$$

Wegen der statistischen Verteilung der streuenden Moleküle im Raum kann der Phasenfaktor δ_K vernachlässigt werden. Aus Gleichung (3.3) ist zu erkennen, dass sich das im Molekül induzierte Dipolmoment $\mathbf{p}(t)$ aus drei verschiedenen Frequenzen zusammensetzt:

- 1) Der Anteil $\mathbf{p}(\omega_0)$ mit der Hertzschen Dipolstrahlung der Frequenz ω_0 entspricht der Rayleigh-Streuung. Die Frequenz des Lichts ändert sich aufgrund der Wechselwirkung nicht. Da die Rayleigh-Streulichtintensität zur Teilchendichte n in einem Messvolumen proportional ist, kann mit dieser die Temperatur bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.3).
- 2) $\mathbf{p}(\omega_0 - \omega_K)$ ist zur Frequenz des eingestrahnten Laserlichts um den Wert $-\omega_K$ frequenzverschoben und gibt den Stokes-Anteil der Raman-Streuung wieder. Während der Wechselwirkung ändert sich der Energieinhalt der Strahlung, das gestreute Licht ist energieärmer und somit rotverschoben. Die Frequenzverschiebung kann für die Detektion einzelner Spezies genutzt werden (Abschnitt 3.2.2).

- 3) Der Term mit $p(\omega_0 + \omega_K)$ stellt den anti-Stokes-Anteil der Raman-Streuung dar. Hier ist das gestreute Licht energiereicher, also blauverschoben. Aus dem Verhältnis des Stokes- und anti-Stokes-Anteil der Raman-Streuung kann die Temperatur bestimmt werden (Abschnitt 3.2.1).

Ein Molekül zeigt nur dann das Phänomen der Vibrations-Raman-Streuung, wenn sich die Polarisierbarkeit α während der Schwingung der Kerne ändert. Dies gilt z.B. für alle zweiatomigen Moleküle (z.B. N_2 , O_2 , CO) und für symmetrische, nichtlineare, dreiatomige Moleküle (z.B. H_2O). Voraussetzung für die Anwendbarkeit der klassischen Betrachtungsweise ist, dass der Durchmesser der streuenden Moleküle viel kleiner ist als die Wellenlänge des einfallenden Laserlichts ($d \ll \lambda$).

Werden isotrope Moleküle mit polarisiertem Licht bestrahlt, so ergibt sich auch polarisiertes Streulicht. Bei anisotropen Molekülen ist das gestreute Licht jedoch teilweise unpolarisiert. Man registriert Licht aller Polarisationsrichtungen, wobei die Intensität des Streulichts vom jeweiligen Winkel zwischen Einstrahlungsrichtung des Lichts und der Beobachtungsrichtung abhängt. Für laserspektroskopische Messungen ist daher eine genaue Kenntnis über die Zusammenhänge von Polarisation des Laserlichts, Streueigenschaften der Moleküle und Winkelabhängigkeit der Streuintensität notwendig.

Da sich in einem Gas die Moleküle in beliebiger Richtung mit beliebiger Orientierung relativ zueinander bewegen, ist es notwendig, die Polarisierbarkeit α der Moleküle über alle Raumrichtungen zu mitteln. Die einzelnen Komponenten eines symmetrischen Polarisierbarkeitstensors können dann wie folgt ausgedrückt werden [47]:

$$\overline{(\alpha_{xx})^2} = \overline{(\alpha_{yy})^2} = \overline{(\alpha_{zz})^2} = \frac{1}{45}(45a^2 + 4\gamma^2) \quad \text{und} \quad (3.4)$$

$$\overline{(\alpha_{xy})^2} = \overline{(\alpha_{yz})^2} = \overline{(\alpha_{zx})^2} = \frac{1}{15}(\gamma^2) \quad , \quad (3.5)$$

mit

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad \text{und} \quad (3.6)$$

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)] \quad . \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnet der erste Index der verschiedenen Komponenten α die Richtung der Polarisation des Streulichts und der zweite Index die Polarisationsrichtung des einfallenden Laserlichts. Die räumlich gemittelten Quadrate der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors können durch die Invarianten a und γ des symmetrischen Tensors ausgedrückt werden. Dabei steht a für die mittlere Polarisierbarkeit des Moleküls und γ für den anisotropen Anteil der Polarisierbarkeit α .

Unter einem Winkel von 90° zwischen Einstrahlrichtung und Beobachtungsrichtung definiert man das Depolarisationsverhältnis ρ_\perp eines streuenden Moleküls:

$$\rho_\perp = \frac{I_{yz}}{I_{zz}} \quad , \quad (3.8)$$

$$I_{yz}^{\Omega} = \frac{dP(\pi/2)}{d\Omega} \sim \overline{(\alpha_{yz})^2} E_z^2 = \frac{1}{15} \gamma^2 E_z^2 \quad \text{und} \quad (3.9)$$

$$I_{zz}^{\Omega} = \frac{dP(\pi/2)}{d\Omega} \sim \overline{(\alpha_{zz})^2} E_z^2 = \frac{1}{45} (45a^2 + 4\gamma^2) E_z^2 . \quad (3.10)$$

Dabei sind I_{yz} die Intensität des detektierten Streulichts mit Polarisation in y-Richtung bei einer Polarisation des Laserlichts in z-Richtung und I_{zz} die Intensität des gestreuten Lichts mit Polarisation in z-Richtung bei einer Polarisation des Laserlichts ebenfalls in z-Richtung orientiert (siehe Abb. 3.2.1). Der hochgestellte Index Ω in den Gleichungen (3.9) und (3.10) zeigt, dass es sich hier um Strahlungsleistung P je Raumwinkelelement Ω handelt.

Für die Anordnung in Abb. 3.2.1, d.h. vertikal polarisiertes Laserlicht (E_z) unter einem Beobachtungswinkel von 90° gilt für das Depolarisationsverhältnis ρ_{\perp} :

$$\rho_{\perp} = \frac{I_{yz}}{I_{zz}} = \frac{3\gamma^2}{45a^2 + 4\gamma^2} \quad \left(= \frac{3(\gamma')^2}{45(a')^2 + 4(\gamma')^2} \right) . \quad (3.11)$$

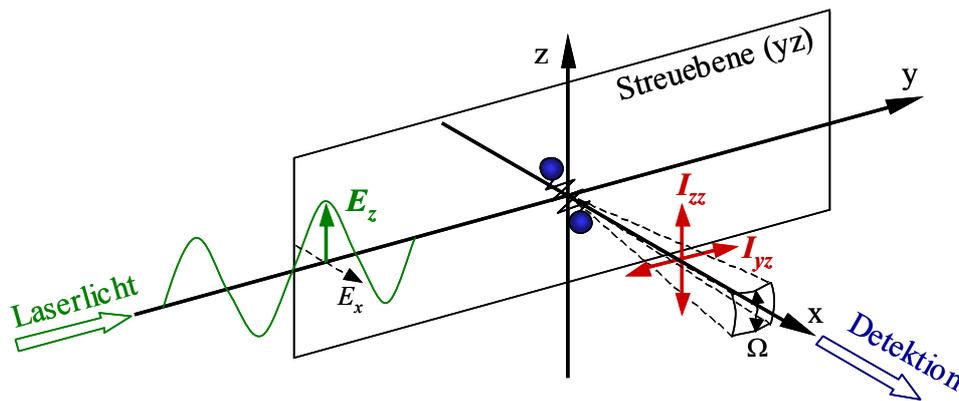


Abb. 3.2.1: Streugeometrie (90° -Anordnung) bei einfallendem, polarisiertem Laserlicht mit Polarisationsvektor E_z senkrecht zur z -Achse.

Das Depolarisationsverhältnis kann somit Werte zwischen 0 (vollständig polarisiertes Streulicht) und $3/4$ (maximal depolarisiertes Streulicht) annehmen. Wird nur die Vibrations-Raman-Streuung betrachtet, stellen a und γ die Invarianten des abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors ($d\alpha/dQ$) dar und sind somit durch a' und γ' zu ersetzen. Für lineare zweiatomige Moleküle gilt $4(\gamma')^2 \ll 45(a')^2$; deshalb weisen diese Moleküle nur ein sehr geringes Depolarisationsverhältnis auf.

Für laserspektroskopische Messungen ist folgendes zu beachten:

- 1) Die Ausbeute an Streulicht hängt von der Detektionsrichtung und der Polarisationsrichtung des Lasers ab. Für die Vibrations-Raman- und Rayleigh-Messungen in der Versuchsbrennkammer wurde ein Versuchsaufbau wie in Abb. 3.2.1 gewählt, da für die Anordnung mit vertikal polarisiertem Laserlicht und unter einem Beobachtungswinkel von 90° maximale Streulichtintensität erreicht wird.
- 2) Während eines Experiments muss die Polarisationsrichtung des Lasers konstant bleiben.

- 3) Die Depolarisation des Lasers beeinflusst den Rayleigh- und Raman-Querschnitt eines Moleküls (über das Depolarisationsverhältnis eines Moleküls). Deshalb müssen diese experimentell bestimmt werden.
- 4) Die gemessene Signalintensität hängt geringfügig vom Öffnungswinkel der Detektionsoptik ab.

Die klassische Betrachtung der spontanen Raman-Streuung erlaubt Aussagen über die gesamte Intensität der Streuung und die Depolarisations-Eigenschaften. Es können jedoch keine Aussagen über die relativen Intensitäten und die Lage (Auswahlregeln) der verschiedenen Raman-Übergänge gemacht werden. Abhilfe schafft hier die quantenmechanische Beschreibung des Streuprozesses.

Nach der quantenmechanischen Betrachtung kann ein System (z.B. Atom oder Molekül) nur diskrete Energiewerte annehmen, Energiezustände sind gequantelt. Die Energiezustände eines Moleküls teilen sich auf in Rotationszustände des Moleküls mit der Rotationsquantenzahl J , Vibrationszustände der Atomkerne mit der Vibrationsquantenzahl ν und die elektronischen Zustände des Moleküls (Orbitale), siehe dazu Abb. 3.1.1. Mit Hilfe eines vereinfachten Modells nach [66] und [67] können die Potentialkurven für die diskreten Energiezustände eines zweiatomigen Moleküls errechnet werden. In der Spektroskopie werden Energiezustände oft als Termwerte in cm^{-1} dargestellt. Der Gesamttermwert T errechnet sich aus dem Termwert (also dem Energieinhalt) für den elektronischen Anteil T_e , dem Vibrationsanteil G_ν und dem Rotationsanteil $F_{\nu,J}$:

$$T = T_e + G_\nu + F_{\nu,J} \quad , \quad (3.12)$$

mit

$$G_\nu = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots \quad , \quad (3.13)$$

$$F_{\nu,J} = B_\nu J(J+1) - D_\nu J^2(J+1)^2 + \dots \quad , \quad (3.14)$$

$$B_\nu = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad \text{und} \quad (3.15)$$

$$D_\nu = D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad . \quad (3.16)$$

In den Gleichungen (3.13) bis (3.16) sind alle Größen molekülspezifische Konstanten mit Ausnahme der Rotationsquantenzahl J und der Vibrationsquantenzahl ν . ω_e entspricht der Oszillatorfrequenz, B_e und D_e sind Rotationskonstanten. Diese Werte sind Gleichgewichtswerte und ergeben sich aus den beteiligten Atomen und der Bindungsart. x_e , y_e und z_e werden als Anharmonizitätskonstanten bezeichnet und beschreiben die Abweichungen der Molekülschwingungen vom harmonischen Oszillator. Da sich das Molekül nicht wie ein starrer Rotator verhält, sondern Rotation und Vibration sich gegenseitig beeinflussen, werden die Korrekturfaktoren α_e , γ_e und β_e eingeführt. Werte für die verschiedenen Molekülkonstanten in den Gleichungen (3.13) bis (3.16) sind in [66], [68] und [78] gegeben.

Für die Bestimmung der spektralen Lage von Raman-Übergängen ist es nun wichtig, dass für die Quantenzahlen ν und J bestimmte Auswahlregeln gelten, die von den Symmetrieeigenschaften eines Moleküls abhängen. Eine Zusammenfassung der quantenmechanischen Auswahlregeln von Molekülen sind in [47], [66] und [154] zu finden. Hier ein kurzer Überblick:

- 1) Für die Schwingungsquantenzahl ν gilt allgemein: $\Delta\nu = 0, \pm 1$

Die Auswahlregeln für die Rotation ergeben sich aus den verschiedenen Trägheitsmomenten I eines Moleküls um die Hauptträgheitsachsen x , y und z :

- 2) Linearer Kreisel (z.B. N_2 , O_2 , CO , CO_2), mit $I_x = I_y \neq 0$ und $I_z = 0$:

$\Delta J = -2$ O-Zweig
 $\Delta J = 0$ Q-Zweig
 $\Delta J = +2$ S-Zweig

Die spektralen Positionen der Zweige sind in Abb. 3.2.2 schematisch dargestellt.

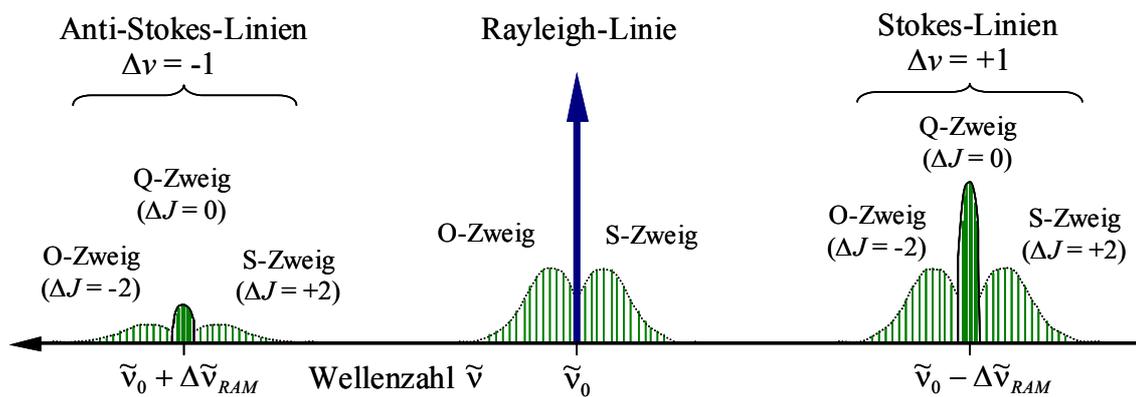


Abb. 3.2.2: Schematische Darstellung des Streulicht-Spektrums eines zweiatomigen Moleküls. Die Rayleigh-Linie bei der Wellenzahl des Laserlichts $\tilde{\nu}_0$ ist direkt von den Rotations-Raman-Zweigen O und S ($\Delta\nu = 0$) umgeben. Stokes- und anti-Stokes-Linien der Rotations-Vibrations-Raman-Banden ($\Delta\nu = \pm 1$) liegen im Abstand der Molekülschwingung $\Delta\tilde{\nu}_{RAM}$, bestehend aus O-, Q- und S-Zweig, entsprechend $\Delta J = -2, 0, +2$ [58].

Weist das Molekül aufgrund eines inneren Drehimpulses (Drehimpulsquantenzahl $l \neq 0$) entartete Schwingungszustände auf, gilt zusätzlich:

$\Delta J = -1$ P-Zweig
 $\Delta J = +1$ R-Zweig

- 3) Kugelkreisel (z.B. CH_4) mit $I_x = I_y = I_z \neq 0$:

$\Delta J = 0$ Q-Zweig

- 4) Symmetrischer Kreisel (z.B. C_6H_6) mit $I_x \neq 0$, $I_z \neq 0$ und $I_x = I_y \neq I_z$:

$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ und $\Delta l = 0$

- 5) Asymmetrischer Kreisel (z.B. H_2O) mit $I_x \neq I_y \neq I_z$ und alle $\neq 0$:

$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$

Gleichung (3.11) für die Depolarisation des Streulichts eines Moleküls gilt nur für Rayleigh-Streuung ($\Delta\nu = 0$, $\Delta J = 0$) und den Q-Zweig des Vibrations-Raman-Übergangs mit $\Delta\nu = \pm 1$

und $\Delta J = 0$. Für den O- und S-Zweig mit $\Delta v = \pm 1$ und $\Delta J = \pm 2$ nimmt das Depolarisationsverhältnis immer einen Wert von $3/4$ an, d.h. immer maximale Depolarisation. Im Vergleich zum Q-Zweig sind jedoch die O- und S-Zweige sehr intensitätsschwach, da für lineare Moleküle der Anteil der Anisotropie γ' sehr viel kleiner ist als der Anteil der Isotropie a' . O- und S-Zweig können also für lineare Moleküle vernachlässigt werden.

Aus den Gleichungen (3.13) bis (3.16) mit den Molekülkonstanten aus [66], [68] und [78] können unter Beachtung der Auswahlregeln Energieniveaudifferenzen und Energieniveaustrukturen errechnet werden, mit

$$\Delta\tilde{\nu} = T(v + \Delta v, J + \Delta J) - T(v, J) \quad . \quad (3.17)$$

Dabei entspricht $\Delta\tilde{\nu}$ der Verschiebung der Wellenzahl des emittierten Lichts gegenüber dem einfallenden Licht. Tab. 3.2.1 zeigt Raman-Frequenzverschiebungen der Vibrations-Q-Zweige einiger verbrennungsrelevanter Majoritätsspezies der Methanverbrennung und die Lage der Stokes- und anti-Stokes-Vibrations-Raman-Peaks bei einer Anregung mit dem frequenzverdreifachten Nd:YAG Laser bei einer Wellenlänge von 354,7 nm. Die Raman-Peaks der einzelnen Spezies treten im Raman-Spektrum getrennt voneinander auf und ermöglichen somit einen Multispezies-Nachweis.

Molekül	Übergang	Ramanverschiebung $ \Delta\tilde{\nu}_{RAM} $ in $[\text{cm}^{-1}]$	Lage Stokes-Raman-Peak, Anregung mit 354,7 nm	Lage anti-Stokes-Raman-Peak, Anregung mit 354,7 nm
CO ₂	2v ₂	1285	371,6	339,2
CO ₂	v ₁	1388	373,1	338,1
O ₂	v = 0 → v = 1	1556	375,4	336,1
CO	v = 0 → v = 1	2145	383,9	329,6
N ₂	v = 0 → v = 1	2331	386,7	327,6
CH ₄	v ₁	2915	395,6	321,5
CH ₄	v ₃	3017	397,2	320,4
H ₂ O	v ₁	3657	407,6	314,0

Tab. 3.2.1: Raman-Frequenzverschiebung und Lage der Vibrations-Q-Zweige (Stokes und anti-Stokes) verbrennungsrelevanter Spezies bei Anregung mit einer Laser-Wellenlänge von 354,7 nm (3xNd:YAG).

In Abb. 3.2.3 ist beispielhaft das Emissionsspektrum einer 200 kW Erdgas-Flamme dargestellt. Aufgetragen ist die Signalintensität über der Emissions-Wellenlänge. Die Streusignale wurde in der Reaktionszone der Flamme, 0,25 m über dem Brenner, aufgezeichnet. Bei der Laser-Anregungswellenlänge von 354,7 nm liegt das Maximum des Rayleigh-Peaks. Im Spektrum ist zu erkennen, dass die Stokes- und anti-Stokes-Vibrations-Raman-Linien der Spezies getrennt voneinander auftreten. Aus den Stokes-Linien ($\Delta v = +1$) kann die Konzentration der verschiedenen Spezies ermittelt werden. Dabei ist die Fläche unterhalb der einhüllenden Kurve eines Peaks ein Maß für die Konzentration (siehe 3.2.2). Setzt man die Fläche der N₂-Peaks auf der anti-Stokes- und Stokes-Seite ins Verhältnis, so lässt sich die Temperatur in der Flamme bestimmen (siehe 3.2.1).

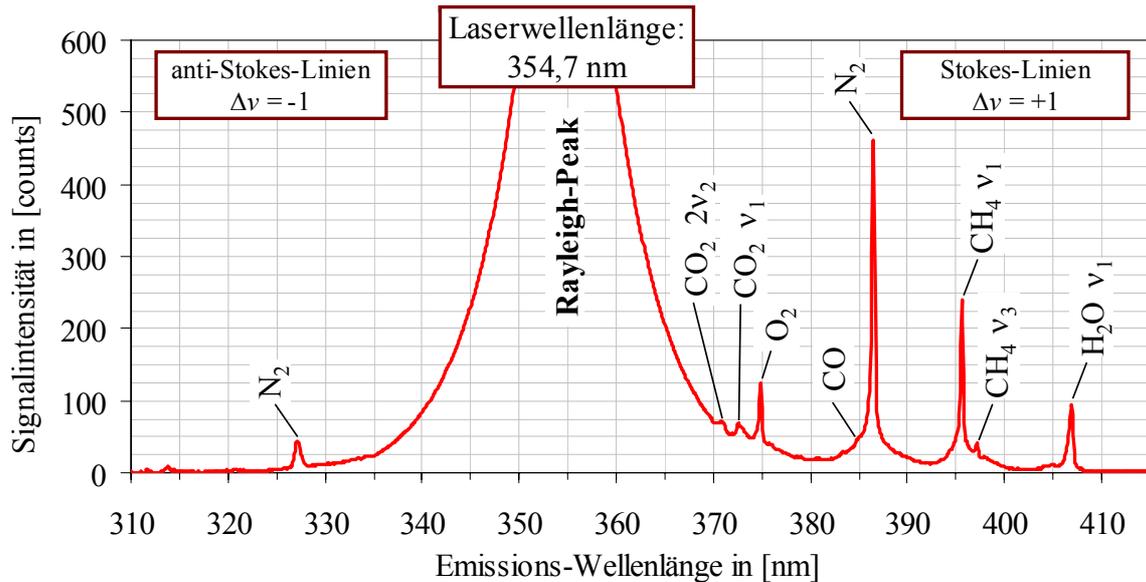


Abb. 3.2.3: Emissionsspektrum einer 200 kW CH_4 -Luft-Flamme, angeregt bei einer Laserwellenlänge von 354,7 nm, 0,25 m über dem Brenner aufgezeichnet.

Quantenmechanisch errechnet sich die Intensität des emittierten Lichts I^Ω je Raumwinkelement (Strahlungsleistung pro Raumwinkelement $dP/d\Omega$) unter einem Winkel von 90° aus dem induzierten Dipolmoment p beim Übergang vom Zustand n nach Zustand m :

$$I_{nm}^\Omega = \frac{\pi^2}{2\epsilon_0 c^3} (\nu_0 + \nu_{nm})^4 p_{nm}^2 N_n, \quad (3.18)$$

wobei die Übergangsmatrixelemente p_{nm} des induzierten Dipolmoments aus den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände n und m und dem Polarisierbarkeitstensor α berechnet werden (Placzek Polarisierbarkeits-Theorie [47]). ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und N_n die Anzahl der Moleküle im Ausgangszustand n . ν_0 entspricht der Frequenz des einfallenden Laserlichts und ν_{nm} der Differenz der Frequenzen von Zustand n und m . Die Intensität des gestreuten Lichts ist von der 4. Potenz der Streufrequenz ($\nu_0 + \nu_{nm}$) abhängig.

Bei einer analogen Vorgehensweise wie bei der klassischen Betrachtung (Gleichungen (3.4) bis (3.10)) erhält man für die Intensität des gestreuten Lichts pro Raumwinkel (Polarisation in z -Richtung) bei einer Polarisation des Laserlichts ebenfalls in z -Richtung:

$$I_{zz}^\Omega = \frac{dP(\pi/2)}{d\Omega} \sim \overline{(\alpha_{zz})^2} E_z^2 \sim (\nu + 1) \left[(a')^2 + \frac{4}{45} (\gamma')^2 \right] E_z^2. \quad (3.19)$$

Die Strahlungsintensität hängt ab von den Invarianten a' und γ' des abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors, dem elektrischen Feld E_z der einfallenden Strahlung und ist proportional zu $(\nu + 1)$. Diese Gleichung ist für den Q-Zweig unter Vernachlässigung der J -Abhängigkeit gültig. Da die Strahlungsintensität mit $(\nu + 1)$ skaliert, muss die Besetzungsdichte der Vibrationsniveaus in Abhängigkeit der Temperatur mit eingerechnet werden. Eine Summation über alle Moleküle ergibt:

$$\sum_v (v+1) N_{v,i} = \frac{N_i}{1 - \exp(-hc\omega_e / kT)} \quad (3.20)$$

$N_{v,i}$ stellt die Anzahl der Moleküle im Vibrationszustand v dar, N_i die Gesamtzahl der betrachteten Moleküle i , k die Boltzmann-Konstante und ω_e die molekülspezifische Oszillatorfrequenz. Aus der Kombination der Gleichungen (3.18), (3.19) und (3.20) mit der Strahlungsintensität $I = (c\varepsilon_0/2)E^2$, ergibt sich für den Vibrations-Q-Zweig eine Abhängigkeit der Raman-Intensität von der eingestrahlenen Intensität I in der nachfolgenden Form:

$$I_{zz}^{\Omega} = \frac{h N_i (v_0 - v_{RAM})^4}{8 m c^4 v_{RAM} [1 - \exp(-h c \omega_e / k T)]} \left[(a')^2 + \frac{4}{45} (\gamma')^2 \right] I \quad (3.21)$$

Hierin ist $v_{RAM} = v_{nm}$ die Frequenz der Vibration des jeweiligen Moleküls. Die Stärke der Raman-Streuung ist durch den differentiellen Raman-Querschnitt allgemein definiert durch:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{zz,i} = \frac{I_{zz}^{\Omega}}{N_i I} = \frac{h (v_0 - v_{RAM})^4}{8 m c^4 v_{RAM} [1 - \exp(-h c \omega_e / k T)]} \left[(a')^2 + \frac{4}{45} (\gamma')^2 \right] \quad (3.22)$$

Wie diese Gleichung zeigt, ist der Raman-Wirkquerschnitt von den molekülspezifischen Konstanten v_{RAM} , a' und γ' sowie von der Streufrequenz in der 4. Potenz abhängig. Außerdem weist der Raman-Querschnitt eine Temperaturabhängigkeit auf. Die maximale Intensität der Vibrationsbande $v' = 0$ nach $v' = 1$ nimmt mit zunehmender Temperatur ab, da der Vibrationsgrundzustand mit steigender Temperatur entvölkert wird. Jedoch nimmt die Gesamtintensität des gestreuten Lichts zu, da diese aus der Intensität aller Vibrationsbanden bestimmt wird. Dies ist durch die temperaturabhängigen Wirkquerschnitte der Spezies bedingt. Für kleine Raumwinkel gilt für die Leistung des Raman-Streulichts P_{RAM} :

$$P_{RAM} = I_{zz}^{\Omega} \Omega \quad (3.23)$$

Die Gesamtzahl der am Streuprozess beteiligten Moleküle N_i der Spezies i ergibt sich aus der Beziehung $N_i = L A n_i$, mit der Teilchendichte n_i , der vom Laser bestrahlten Fläche A und der Länge L des Messvolumens. So ergibt sich aus Gleichung (3.22), mit der eingestrahlenen Laserintensität I_0 , eine für die Praxis nützliche Form für die Intensität des Raman-Streulichtsignals S_{RAM} einer Spezies i :

$$S_{RAM} = C_{RAM,1} \Omega L A n_i I_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \quad (3.24)$$

Die eingeführte Kalibrierkonstante $C_{RAM,1}$ berücksichtigt Verluste, die aufgrund der Geometrie des Versuchsaufbaus und der wellenlängenabhängigen Signalausbeute der verwendeten Optik entstehen (z.B. Objektiv, Gitter des Spektrographen, Bildverstärker der Kamera).

3.2.1 Temperaturmessung

Die statistische Verteilung der Moleküle auf die verschiedenen Energieniveaus eines Moleküls im Messvolumen ist temperaturabhängig. Aus der Boltzmann-Verteilung errechnet sich die Moleküldichte $n_i(v,J)$ der betrachteten Spezies i im Ausgangszustand (v,J) zu:

$$n_i(v,J) = n_i g_i(J) (2J+1) \frac{\exp[-hcE(v,J)/kT]}{Q_v Q_J} \quad (3.25)$$

mit

$$Q_{v,J} = Q_v \cdot Q_J = \sum_v \sum_J g_i(J)(2J+1) \exp(-hcE(v,J)/kT) \quad (3.26)$$

n_i ist die Dichte aller Moleküle der Spezies i im Messvolumen, $g_i(J)$ beschreibt das statistische Gewicht des Rotationsniveaus aufgrund des Kernspins, Q_v und Q_J sind die Schwingungs- und Rotationsverteilungskurven und $E(v,J)$ steht für den Energieinhalt des Niveaus mit den Quantenzahlen v und J .

Aufgrund dieser temperaturabhängigen Besetzung der verschiedenen Energieniveaus kann mit Hilfe der Raman-Streuung die Temperatur bestimmt werden. Werden die Rotationsübergänge innerhalb eines Schwingungszustands zur Temperaturmessung verwendet, so ergeben sich Signalintensitäten, die um etwa eine Größenordnung höher sind, als diejenigen bei den Schwingungsübergängen. Die Signale verschiedener Spezies überlagern sich. Ein Trennen der Signale ist schwierig. Mit dem in den Experimenten verwendeten Spektrographen ist eine Auflösung des Rotationsspektrums nicht möglich, die Temperatur in der Versuchsbrennkammer wurde daher mit Hilfe der Schwingungsspektren bestimmt (siehe z.B. Abb. 3.2.3). Die Signale des O- und S-Zweigs eines Vibrationsübergangs sind etwa um zwei Größenordnungen kleiner als die des Q-Zweigs mit $\Delta v = +1$ und $\Delta J = 0$. So bestimmt der Q-Zweig die Form des Spektrums und die Intensität der Raman-Signale $I_{RAM}(v,J)$ ist gegeben durch:

$$I_{RAM}(v,J) = C_{RAM,2} (\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}_{RAM})^4 I_0(v+1) \cdot \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)} g_i(J)(2J+1) \cdot \frac{n_i \exp(-hc(\omega_e(v+\frac{1}{2}) + B_v J(J+1))/kT_{vib})}{Q_{vib} \cdot Q_{rot}} \quad (3.27)$$

$C_{RAM,2}$ ist eine Kalibrierkonstante wie in Gleichung (3.24), $(\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}_{RAM})$ entspricht der Wellenzahl der Streufrequenz, I_0 der Intensität des Laserlichts. Der Energieterm $E(v,J)$ aus Gleichung (3.25) ist vereinfacht aus einem Schwingungs- und Rotationsanteil in den Exponenten aufgenommen. Die Schwingungstemperatur T_{vib} beschreibt die Verteilung der Energiezustände auf die einzelnen Vibrationsniveaus. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Schwingungstemperatur gleich der Rotationstemperatur, es gilt $T_{vib} = T_{rot}$. Nach [104] kann bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen vereinfacht von einem thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden.

Wie bereits oben beschrieben ist die Besetzung der unterschiedlichen Vibrationsniveaus eines Moleküls temperaturabhängig. Vergleicht man nun die Intensitäten eines konjugierten Paares von Stokes'schen $I_{RAM,S}$ und anti-Stokes'schen $I_{RAM,aS}$ Übergängen einer Spezies miteinander, so kann daraus die Temperatur bestimmt werden:

$$\frac{I_{RAM,S}(v)}{I_{RAM,aS}(v+1)} = C_{RAM,3} \frac{(\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}_{RAM})^4}{(\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}_{RAM})^4} \exp\left[\frac{hc}{kT_{vib}} \Delta\tilde{\nu}_{RAM}\right] \quad (3.28)$$

Die Konstante $C_{RAM,3}$ berücksichtigt die wellenlängenabhängige Quantenausbeute der ICCD-Kamera und des Spektrographengitters, bezüglich der Stokes'schen und anti-Stokes'schen Signalintensität, da die Signale (siehe Tabelle 3.2.1) relativ weit auseinander liegen. Die Intensitätsverhältnisse sind für jedes konjugierte Paar Stokes'scher und anti-Stokes'scher Vibrationsübergänge (z.B. $v = 0$ nach $v = 1$ und $v = 1$ nach $v = 0$) konstant. Deshalb gilt Gleichung (3.28) auch für die Gesamtintensität der verschiedenen Schwingungsübergänge, die jeweils

aus dem Integral der Fläche unterhalb des umhüllenden Linienverlaufs der Stokes'schen und anti-Stokes'schen Raman-Bande ermittelt wird. Stellt man die Gleichung (3.28) nach der Temperatur um, so ergibt sich:

$$T = \frac{hc \Delta\tilde{\nu}_{RAM}}{k} \left(\ln \frac{I_{RAM,S}}{C_{RAM,3} I_{RAM,aS}} + 4 \ln \frac{\tilde{\nu}_0 + \Delta\tilde{\nu}_{RAM}}{\tilde{\nu}_0 - \Delta\tilde{\nu}_{RAM}} \right)^{-1}. \quad (3.29)$$

In Abb. 3.2.4 ist das berechnete Intensitätsverhältnis der Stokes'schen und anti-Stokes'schen Raman-Signale des Stickstoffs (N_2) über der Temperatur, für den in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau, wiedergegeben. Der Wert für die Konstante $C_{RAM,3}$ beträgt 1,2 [-]. Aus der Anregungswellenlänge des Lasers (3. Harmonische des Nd:YAG-Lasers bei 354,7 nm) errechnet sich $\tilde{\nu}_0$ zu 28.192,8 cm^{-1} und die Ramanverschiebung beim Stickstoffmolekül $\Delta\tilde{\nu}_{RAM,N_2}$ beträgt 2.330,7 cm^{-1} .

Wie aus Abb. 3.2.4 zu erkennen ist, ergibt sich für Temperaturen unter 900 K ein Wert von über 25 für das Intensitätsverhältnis der Stokes'schen und anti-Stokes'schen Raman-Signale. Bei niedrigen Temperaturen (unterhalb von etwa 900 K) wird diese Messmethode aufgrund des niedrigeren Signal-Rausch-Verhältnisses des anti-Stokes'schen Raman-Signals daher ungenauer. Die Genauigkeit der Messung nimmt also mit höheren Temperaturen zu.

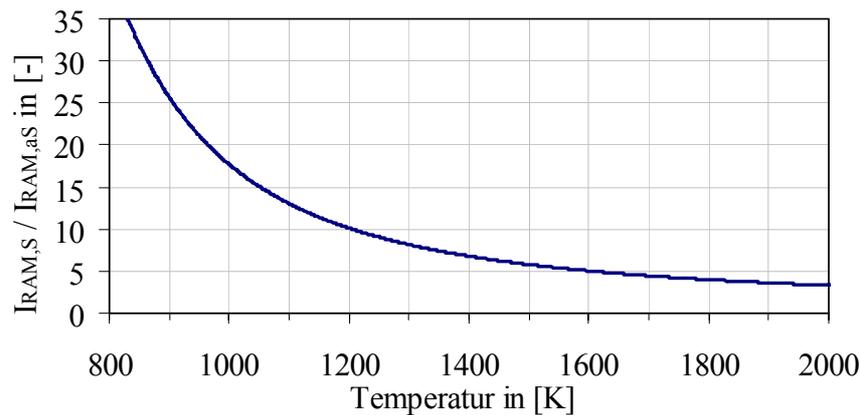


Abb. 3.2.4: Berechnetes Verhältnis der Stokes'schen und anti-Stokes'schen Raman-Intensitäten des Stickstoffs (N_2) als Funktion der Temperatur. Anregungswellenlänge ist die 3. Harmonische des Nd:YAG-Lasers bei 354,7 nm. Der Wert des Kalibrierfaktors $C_{RAM,3}$ für die Versuche in der Brennkammer beträgt 1,2.

3.2.2 Konzentrationsmessung

Wegen der relativ starken Wellenzahlverschiebung der Vibrations-Raman-Übergänge der verschiedenen Majoritätsspezies in der Flamme können die Signale vergleichsweise leicht spektral aufgelöst und getrennt werden (siehe dazu Tab. 3.2.1). Die Intensität des Raman-Signals einer Spezies i ist nach Gleichung (3.24) von den Versuchsbedingungen $C_{RAM,1}$, l , Ω und P_0 abhängig und ist direkt proportional zum Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_i$ und der Teilchendichte n_i der Spezies i . Um nun Konzentrationsmessungen durchführen zu können, muss der Raman-Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (3.22) bekannt sein. In der Praxis hat es sich

durchgesetzt, nicht mit den absoluten Werten, sondern mit relativen Querschnitten $(d\sigma/d\Omega)_{i,N_2}$ ($= \sigma_{RAM,i,N_2}$), bezogen auf den molekularen Stickstoff N_2 zu rechnen. Definitionsgemäß ist der relative Wirkquerschnitt des Stickstoffs gleich 1. Da die relativen Wirkquerschnitte außer von den Spezies i noch von der Laser-Wellenzahl und von der Polarisation des Laserlichts abhängen, wurden diese in einem Experiment bestimmt.

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Raman-Signalintensitäten der verschiedenen Komponenten i entspricht dem der Raman-Konzentrationsmessung in der Versuchsbrennkammer. Die Signalintensitäten der Komponenten N_2 , O_2 , CH_4 und CO_2 konnten direkt an einem Mc-Kenna-Brenner [129] bei einer Temperatur von 297 Kelvin gemessen werden. Zum Ermitteln der Signalintensität von H_2O , wurde synthetische Luft (20% O_2 , 80% N_2) durch heißes Wasser geleitet und anschließend auf eine Temperatur von 297 Kelvin gekühlt. Die relative Feuchte des Gasgemisches betrug somit 100 % (Annahme) und die Zusammensetzung des Gases 2,98 % H_2O , 77,62 % N_2 und 19,40 % O_2 .

Die Signalintensität $S_{RAM,i}$ des Stokes'schen Q-Zweigs der Spezies i entspricht der Fläche unter der einhüllenden Kurve des jeweiligen Peaks. Bei den Komponenten CH_4 und CO_2 setzt sich der Peak aus den verschiedenen möglichen Vibrationsschwingungen zusammen (CH_4 : ν_1 und ν_3 , CO_2 : ν_1 und $2\nu_2$). Die gesamte gemessene relative Signalintensität $\Sigma(S_{RAM,i,N_2})$, bezogen auf die Signalintensität des Stickstoffs, setzt sich aus der Summe der einzelnen Peaks der Spezies i zusammen (siehe Abb. 3.2.5).

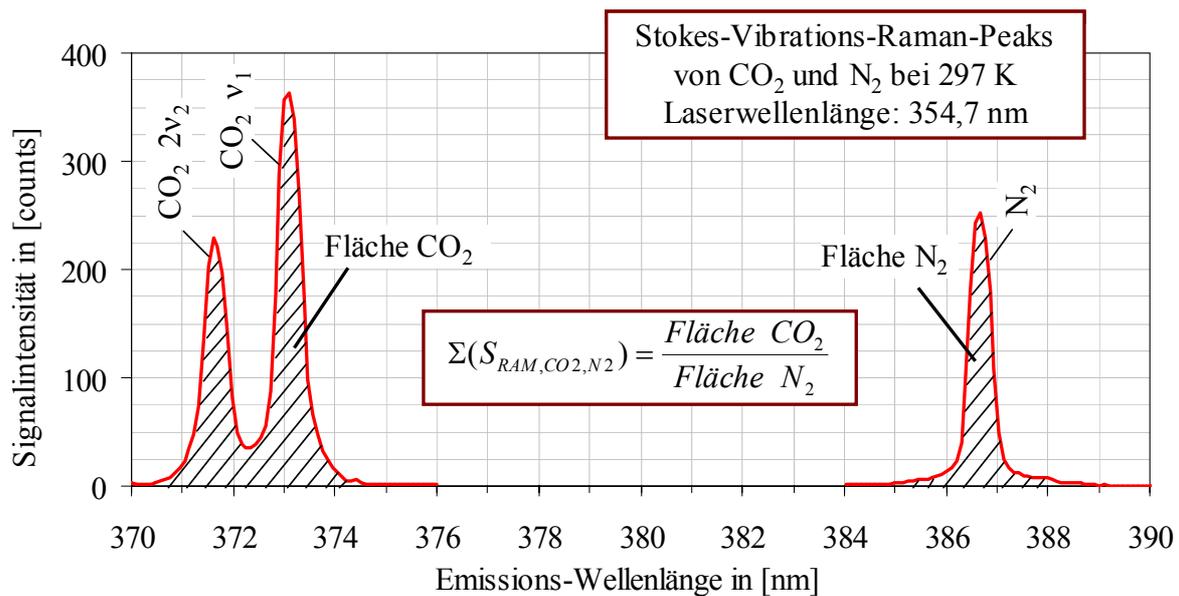


Abb. 3.2.5: Signalintensität der Stokes-Vibrations-Raman-Peaks von CO_2 und N_2 bei 297 K und einer Spezies-Konzentration im Messvolumen von jeweils 100 Volumen-Prozent (Laser-Wellenlänge: 354,7 nm).

Um aus den Signalintensitäten $\Sigma(S_{RAM,i,N_2})$ die Raman-Querschnitte zu erhalten, muss noch die Wellenlängenabhängigkeit des Versuchsaufbaus mit eingerechnet werden, da der Bildverstärker und der Spektrograph bei den unterschiedlichen Wellenlängen der Vibrationsbanden unterschiedliche Quanteneffizienz zeigen. Zur Bestimmung der Konzentrationen in der Versuchsbrennkammer wird mit den relativen Signalintensitäten $\Sigma(S_{RAM,i,N_2})$ bezogen auf N_2

gerechnet, da diese die Abhängigkeit des Versuchsaufbaus von der Wellenlänge bereits enthalten.

Die Tab. 3.2.2 zeigt die relativen Signalintensitäten $\Sigma(S_{RAM,i,N_2,vertikal})$ und relativen Raman-Querschnitte $\sigma_{RAM,i,N_2,vertikal}$ die mit dem in den Versuchen verwendeten Nd:YAG-Lasersystem bei einer Wellenlänge von 354,7 nm ermittelt wurden. Die Werte gelten nur für die Laserwellenlänge 354,7 nm, bei Umgebungstemperatur T_0 und einer Polarisationsrichtung des Laserlichts senkrecht zur Detektionsrichtung (vertikal, entspricht dem Versuchsaufbau in der Versuchsbrennkammer).

Spezies i	$\sigma_{RAM,i,N_2,vertikal}$ (normiert auf N ₂)	$\Sigma(S_{RAM,i,N_2,vertikal})$ (normiert auf N ₂)
N ₂	= 1	= 1
O ₂	1,70	1,61
CH ₄	13,45	13,91
H ₂ O	2,98	3,12
CO ₂	2,57	2,40
CO	-	-

Tab. 3.2.2: Gemessene relative Signalintensitäten $\Sigma(S_{RAM,i,N_2,vertikal})$ und relative Raman-Querschnitte $\sigma_{RAM,i,N_2,vertikal}$ (bezogen auf N₂) bei vertikal polarisiertem Laserlicht. Anregung mit einer Laserwellenlänge von 354,7 nm bei Umgebungsbedingungen.

Des Weiteren muss beachtet werden, dass mit zunehmender Temperatur T der Raman-Wirkungsquerschnitt ansteigt. Die Temperaturabhängigkeit in Gleichung (3.22) gilt im allgemeinen für einen harmonischen Oszillator

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{zz,i} \sim \frac{1}{1 - \exp(-hc\omega_e/kT)} \quad (3.30)$$

Das Verhalten der hier betrachteten Spezies weicht von dem eines harmonischen Oszillators ab. Genauere Daten für die temperaturabhängigen Raman-Querschnitte wurden nach [53] und [54] ermittelt, wobei die Simulation der Raman-Spektren und -Querschnitte auf der Polarisierbarkeitstheorie nach Placzek basiert. In Abb. 3.2.6 und Abb. 3.2.7 ist ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Raman-Querschnitte, berechnet nach [53] und nach (3.30), dargestellt. Die Daten sind jeweils auf 300 Kelvin bezogen. Für die Moleküle CO₂, O₂, CO und N₂ sind die Werte nach [53] größer als die des harmonischen Oszillators und weichen z.B. beim CO₂-Molekül bei 2000 Kelvin um ca. 7 % ab. Für CH₄ liegen keine Werte zu dieser Abweichung vor, die Berechnung erfolgt ausschließlich nach (3.30).

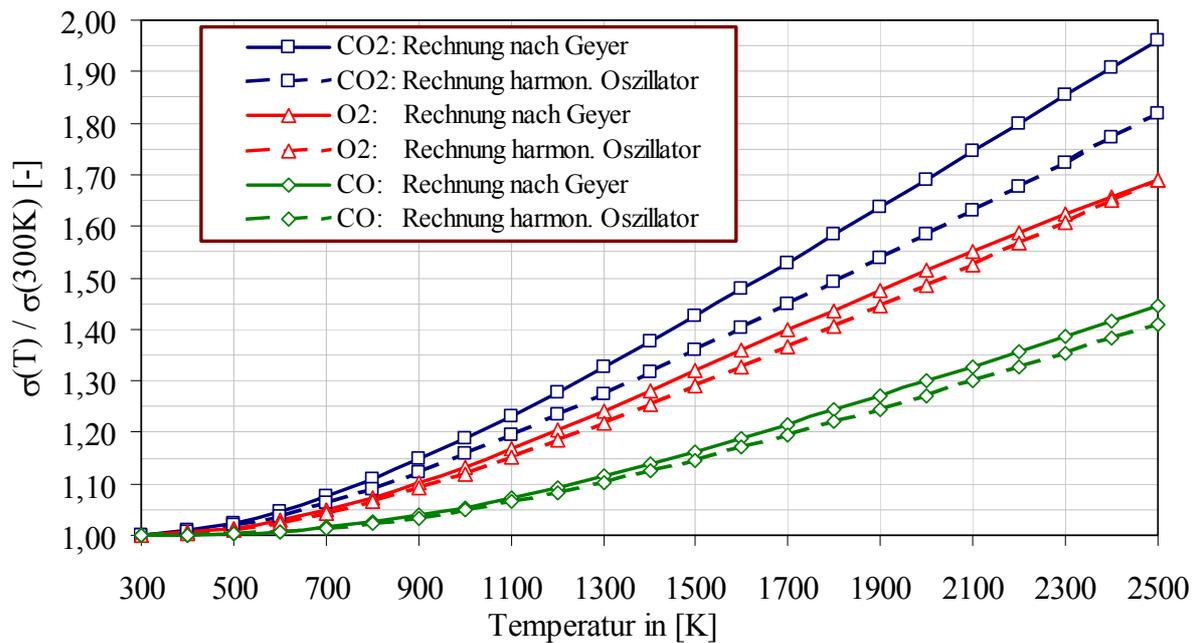


Abb. 3.2.6: Änderung des Raman-Querschnitts über der Temperatur, bezogen auf 300 K. Vergleich der Rechnung nach Geyer [53] mit der Berechnung nach dem Modell des harmonischen Oszillators nach Gleichung (3.30) für CO_2 , O_2 und CO .

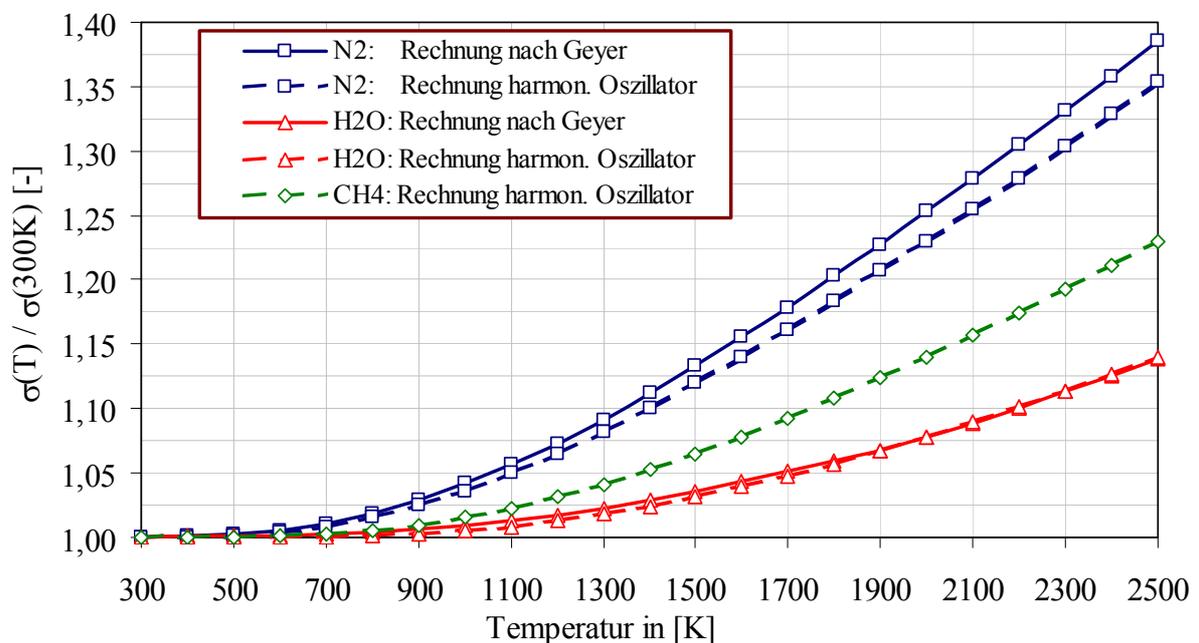


Abb. 3.2.7: Änderung des Raman-Querschnitts über der Temperatur, bezogen auf 300 K. Vergleich der Rechnung nach Geyer [53] mit der Berechnung nach dem Modell des harmonischen Oszillators nach Gleichung (3.30) für N_2 und H_2O . Für CH_4 ist nur die Berechnung nach dem Modell des harmonischen Oszillators dargestellt.

Zur Bestimmung der Konzentrationen in der Brennkammer wurde aus den Daten nach [53] ein Korrekturfaktor $K_{R,i}$ ermittelt, der die Temperaturabhängigkeit des Raman-Querschnitts berücksichtigt. Für die Moleküle N_2 , O_2 , CO und CH_4 wird der Exponent in (3.30) mit dem molekulspezifischen Faktor $C_{RAM,i}$ korrigiert, der Korrekturfaktor $K_{R,i}$ beträgt somit:

$$K_{R,i} = \frac{1}{1 - \exp(-C_{RAM,i} h c \omega_e / kT)} \quad (3.31)$$

Die Konstante $C_{RAM,i}$ ist in Tab. 3.2.3 gegeben. Für die Moleküle CO_2 und H_2O ergibt die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit anhand eines Polynoms 3. Grades genauere Ergebnisse als nach Gleichung (3.31). Die für die Berechnung verwendeten Polynome für CO_2 und H_2O sind in Tab. 3.2.3 gelistet. Alle Werte in Tab. 3.2.3 sind für die Laserwellenlänge 354,7 nm gültig.

i	Korrekturfaktor $C_{RAM,i}$	Gültigkeitsbereich
N_2	$C_{RAM,N_2} = 0,956$	300 - 2500 K
O_2	$C_{RAM,O_2} = 0,958$	300 - 2000 K
CO	$C_{RAM,CO} = 0,953$	300 - 2500 K
CH_4	$C_{RAM,CH_4} = 1$, (harmonischer Oszillator)	-
i	Polynom 3. Grades	Gültigkeitsbereich
CO_2	$K_{R,CO_2} = -5,6184 \cdot 10^{-11} T^3 + 3,2033 \cdot 10^{-7} T^2 - 6,1741 \cdot 10^{-5} T + 0,9853$	300 - 2500 K
H_2O	$K_{R,H_2O} = 1,0734 \cdot 10^{-12} T^3 + 2,9710 \cdot 10^{-8} T^2 - 2,8060 \cdot 10^{-5} T + 1,0069$	300 - 2500 K

Tab. 3.2.3: Faktoren $C_{RAM,i}$ und Polynom 3. Grades zur Bestimmung des Korrekturfaktors $K_{R,i}$, der die Temperaturabhängigkeit des Raman-Querschnitts berücksichtigt. Gültigkeitsbereich der Faktoren und Funktionen.

Aufgrund der Proportionalität des Raman-Signals zur Teilchendichte n_i in Gleichung (3.24) lassen sich nun die Konzentrationen der Spezies i im Messvolumen bestimmen. Dies geschieht mit Hilfe einer Kalibrierung bei bekannten Bedingungen. Bei Umgebungstemperatur T_0 wird das Stokes'sche Vibrations-Raman-Signal $S_{RAM,N_2,0}$ aus dem Integral der Fläche des N_2 -Raman-Peaks ermittelt. Die Kalibrierung ermöglicht es die unbekannte Konstante $C_{RAM,1}$ sowie L und Ω zu eliminieren. So kann der Molenbruch X_i der Komponente i aus folgender Gleichung ermittelt werden:

$$X_i = \frac{S_{RAM,i}}{S_{RAM,N_2,0}} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{\sum (S_{RAM,i,N_2}) \cdot K_{R,i}} X_{N_2,0} \quad (3.32)$$

Der Molenbruch der Komponente i wird in der Versuchsbrennkammer aus dem Verhältnis der gemessenen Raman-Signalintensität der Spezies i in der Flamme $S_{RAM,i}$ und der des molekularen Stickstoffs bei Umgebungsbedingungen $S_{RAM,N_2,0}$ bestimmt. T entspricht der Temperatur der Flamme, T_0 der Umgebungstemperatur, I_0 der Laserintensität der Messung bei Umgebungsbedingungen und I ist die Laserintensität während der Messung in der Flamme. $\sum(S_{RAM,i,N_2})$ ist die anstelle des Raman-Querschnitts gemessene relative Raman-Signal-

intensität (statt dem Raman-Querschnitt), bezogen auf N_2 und der Korrekturfaktor $K_{R,i}$ berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit des „Raman-Querschnitts“. Der Molenbruch des Stickstoffs in der Luft $X_{N_2,0}$ beträgt 0,79.

Für die Messung der Molenbrüche X_i wurde die 3. Harmonische des Nd:YAG-Lasers bei 354,7 nm gewählt, da aufgrund der $1/\lambda^4$ -Abhängigkeit des Raman-Signals ein ausreichend hohes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte.

Interferenzen mit LIF-Signalen von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), wie z.B. in [116] beschrieben, die besonders stark im UV-Anregungswellenlängenbereich zu beobachten sind, traten in der untersuchten Methan-Flamme nicht auf.

3.3 Rayleigh-Spektroskopie

Das Phänomen der Rayleigh-Streuung lässt sich aus der Beschreibung des Moleküls als idealer Dipol herleiten (siehe Abschnitt 3.2). Die Rayleigh-Streulichtintensität $S_{RAY,i}$ der Spezies i im Messvolumen lässt sich aus der Gleichung

$$S_{RAY,i} = C_{RAY,1} \Omega L A n_i I_0 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i \quad (3.33)$$

bestimmen. $C_{RAY,1}$ beschreibt dabei die Nachweiseffizienz des Messaufbaus, Ω ist der erfasste Raumwinkel, L die Länge des Messvolumens, n_i die Moleküldichte der Spezies i und I_0 die Intensität des einfallenden Laserlichts. $(d\sigma/d\Omega)_i$ entspricht dem differentiellen Streuquerschnitt (Maß für die Stärke des Streuprozesses) der Spezies i . Eventuell auftretende Verluste der Laserleistung aufgrund von Absorption oder Streuung an Molekülen auf dem Weg zum Messvolumen sowie Verluste der Streulichtintensität vom Messvolumen zum Spektrographen werden vernachlässigt. Der daraus resultierende Fehler ist wegen der in der Brennkammer vorliegenden, nahezu partikelfreien Strömung und der gewählten Laserwellenlänge von 354,7 nm gering.

Unter einem Beobachtungswinkel von 90° und einer Polarisation des Laserlichts senkrecht zur Detektionsrichtung (entspricht dem Versuchsaufbau der Rayleigh-Messungen in der Brennkammer) ergibt sich der Rayleigh-Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_i$ für Gase i aus folgender Gleichung [28], [47]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_i = \frac{4 \pi^2 (n_{B,i} - 1)^2}{L_0^2 \lambda^4} \quad (3.34)$$

$n_{B,i}$ ist der Brechungsindex der Molekülspezies i , L_0 die Loschmidt-Konstante und λ steht für die Wellenlänge des Lasers. Gleichung (3.34) zeigt die starke Abhängigkeit des Rayleigh-Wirkungsquerschnittes von der Wellenlänge. $1/\lambda^4$ ist dabei der dominierende Term, aber auch der Brechungsindex $n_{B,i}$ ist eine wellenlängenabhängige Größe.

In der reaktiven Strömung der Versuchsbrennkammer sind mehrere Molekülspezies i (O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O , etc.) mit unterschiedlich großer Polarisierbarkeit vorhanden. Um den effektiven Rayleigh-Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{EFF}$ des Gasgemisches berechnen zu können ist es notwendig, die Wirkungsquerschnitte $(d\sigma/d\Omega)_i$ sowie die Molenbrüche X_i der verschiedenen Molekülsorten i im Messvolumen zu kennen. Auch hier erweist es sich als vorteilhaft, statt mit den Absolutwerten der Wirkquerschnitte mit relativen Wirkquerschnitten zu rechnen. Die

in einem Versuch gemessenen Signalintensitäten werden auf die des molekularen Stickstoffs N_2 normiert. Der relative Rayleigh-Wirkungsquerschnitt der Spezies i σ_{RAY,i,N_2} , bezogen auf N_2 , ergibt sich somit aus

$$\sigma_{RAY,i,N_2} = (d\sigma/d\Omega)_{i,N_2} = \frac{(d\sigma/d\Omega)_i}{(d\sigma/d\Omega)_{N_2}} \quad (3.35)$$

Aus Gleichung

$$(d\sigma/d\Omega)_{EFF,N_2} = \sum_i X_i \frac{(d\sigma/d\Omega)_i}{(d\sigma/d\Omega)_{N_2}} = \sum_i X_i \sigma_{RAY,i,N_2} \quad (3.36)$$

kann dann der effektive Rayleigh-Wirkungsquerschnitt $(d\sigma/d\Omega)_{EFF,N_2}$, normiert auf N_2 , errechnet werden. Tabelle 3.3.1 zeigt die mit dem in den Versuchen verwendeten Nd:YAG-Lasersystem ermittelten relativen Rayleigh-Wirkungsquerschnitte für die verbrennungsrelevanten Majoritätsspezies N_2 , O_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , CO_2 und für synthetische Luft. In der Tabelle sind Werte mit der Polarisationsrichtung des Laserlichts senkrecht zur Detektionsrichtung (vertikal, entspricht dem Versuchsaufbau in der Versuchsbrennkammer) oder parallel (horizontal) zur Detektionsrichtung dargestellt.

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Rayleigh-Wirkquerschnitte der verschiedenen Komponenten i entspricht dem der Rayleigh-Temperaturmessung in der Versuchsbrennkammer. Die Signalintensitäten der Komponenten N_2 , O_2 , CH_4 , H_2 , CO_2 und die der synthetischen Luft wurden am Mc-Kenna-Brenner bei einer Temperatur von 297 Kelvin ermittelt.

Um den relativen Rayleigh-Querschnitt von H_2O zu bestimmen, wurde wie bei der Bestimmung der Raman-Intensitäten, synthetische Luft durch heißes Wasser geleitet und anschließend auf eine Temperatur von 297 Kelvin gekühlt, so dass sich eine relative Feuchte von 100 % einstellte. Mit Hilfe einer Vergleichsmessung an trockener synthetischer Luft ließ sich damit der relative Rayleigh-Wirkungsquerschnitt von H_2O (normiert auf N_2) errechnen.

Vergleiche der hier gemessenen relativen Wirkquerschnitte mit Werten aus der Literatur (mit Brechungsindex $n_{B,i}$ und Laserwellenlänge λ auf 354,7 nm umgerechnet) ergeben eine akzeptable Übereinstimmung [51], [121], [145].

Komponente i	$\sigma_{RAY,i,N_2,vertikal}$ (normiert auf N_2)	$\sigma_{RAY,i,N_2,horizontal}$ (normiert auf N_2)	$= \frac{\sigma_{RAY,i,horizontal}}{\sigma_{RAY,i,vertikal}}$
N_2	= 1	= 1	0,0133
O_2	0,88	3,07	0,0464
Synthetische Luft (20 % O_2 , 80 % N_2)	0,97	1,44	0,0197
CH_4	2,14	0,16	0,0010
H_2	0,22	0,07	0,0044
H_2O	0,78	-	-
CO_2	2,37	11,90	0,0667

Tab. 3.3.1: Gemessene relative Rayleigh-Wirkquerschnitte (bezogen auf N_2) für vertikal und horizontal polarisiertes Laserlicht bei Anregung mit 354,7 nm. Intensitäts-Verhältnis horizontal / vertikal polarisiertes Laserlicht.

Für die Rayleigh-Streulichtintensität S_{RAY} des gesamten Gasgemisches gilt somit

$$S_{RAY} = C_{RAY,2} \Omega L A n_0 I_0 (d\sigma / d\Omega)_{EFF,N2} \quad , \quad (3.37)$$

mit der Kalibrierkonstanten $C_{RAY,2}$, und der Molekülgesamtdicht n_0 . Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Zustandsgleichung für ideale Gase

$$n_0 = p / kT \quad , \quad (3.38)$$

wobei p der Druck, k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur sind, kann aus den Gleichungen (3.37) und (3.38) bei bekanntem Druck die Temperaturverteilung errechnet werden:

$$T_{RAY} = \frac{C_{RAY,3} I_0 (d\sigma / d\Omega)_{EFF,N2,RAY}}{S_{RAY}} \quad . \quad (3.39)$$

$C_{RAY,3}$ ist dabei eine neue Kalibrierkonstante. Eine einfache Kalibrierung ergibt sich, wenn die Temperaturmessung als Relativmessung, bezogen auf einen Referenzzustand, durchgeführt wird. Dazu ist die Intensität des Rayleigh-Streulichts S_{REF} in Luft bei Umgebungsbedingungen T_0 zu bestimmen. Die Kalibrierkonstante $C_{RAY,3}$ lässt sich kürzen und die Temperatur in der Brennkammer errechnet sich aus:

$$T_{RAY} = T_0 \frac{S_{REF} (d\sigma / d\Omega)_{EFF,N2,RAY}}{S_{RAY} (d\sigma / d\Omega)_{EFF,N2,REF}} \cdot \frac{I_{0,RAY}}{I_{0,REF}} = T_0 \frac{S_{REF}}{S_{RAY}} \cdot \varepsilon \cdot \frac{I_{0,RAY}}{I_{0,REF}} \quad . \quad (3.40)$$

Das Verhältnis der effektiven Rayleigh-Wirkquerschnitte der Reaktanten (RAY) und der Luft bei Umgebungsbedingungen (REF), wird als ε definiert und als Rayleigh-Querschnittsverhältnis bezeichnet.

Aufgrund der Proportionalität $(d\sigma/d\Omega)_i \sim 1/\lambda^4$ in Gleichung (3.34) nimmt die Rayleigh-Streulichtintensität bei Verwendung von kurzwelligem Lasern (UV-Lasern) stark zu. Die mit dem verwendeten Nd:YAG-Lasersystem (Laserwellenlänge: 354,7 nm) erreichten Signalintensitäten in der Versuchsbrennkammer reichen für zeitaufgelöste Einzelschussmessungen aus. Aus den Einzelschussmessungen der Streulichtintensitäten können eine mittlere Temperatur und die Standardabweichung dieses Mittelwertes berechnet werden.

Die relative Standardabweichung, die direkt aus den gemessenen Einzelschuss-Signalintensitäten S_T bestimmt wird, enthält verschiedene Schwankungsgrößen. Folgende Schwankungen dürfen nicht vernachlässigt werden:

- 1) Die Schwankung der Laserpulsenergie I der Einzelschussmessungen.
- 2) Das Rauschen aufgrund der Photonenstatistik (siehe Abschnitt 3.5.4, $\Delta N = \sqrt{N}$).
- 3) Die Schwankung, die sich aufgrund der Mie-Streuung S_{Mie} an Partikeln in der reagierenden Strömung ergibt.

Die relative Standardabweichung der Temperatur T errechnet sich somit näherungsweise aus folgender Gleichung [171]:

$$\frac{\delta_{S_T}}{|S_T|} = \sqrt{\left(\frac{\delta_T}{|T|}\right)^2 + \left(\frac{\delta_I}{|I|}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{S_{Mie}}}{|S_{Mie}|}\right)^2} \quad . \quad (3.41)$$

In der Praxis sind Temperaturmessungen nach dem Rayleigh-Streulichtverfahren nur unter bestimmten Voraussetzungen durchführbar. So überlagert sich das Rayleigh-Streulichtsignal mit eventuell auftretendem Mie-Streulicht von Ruß- oder Staubpartikeln. Die Mie-Streuung weist einen um den Faktor 10 bis 20 mal größeren Streuquerschnitt auf [47] und verfälscht die Ergebnisse. Es ist schwierig aus den sich überlagerten Signalen die Rayleigh-Signale zu filtern und daraus die Temperatur zu bestimmen [74] [75]. Wie bereits beschrieben tritt Mie-Streuung an Partikeln auf, deren Durchmesser in etwa gleich groß oder größer ist als die Wellenlänge des Laserlichts ($d \geq \lambda$), z.B. Rußpartikel, Staub, etc. Durch geeignete Maßnahmen kann der durch Mie-Streuung verursachte Fehler minimiert werden. Folgende Maßnahmen wurden dazu bei der Versuchsdurchführung und am Versuchsaufbau ergriffen:

- 1) Die Verbrennungsluft und das Erdgas müssen zu einem hohen Grad staubfrei sein. In den Versuchen wurde dies durch Filterung der Verbrennungsluft mit Schwebstofffiltern der Klasse H 13, bei einem Abscheidegrad von 99,997 % bei $0,3\mu\text{m}$, erreicht. Der Reinheitsgrad des Erdgases war ausreichend.
- 2) Auch Rußpartikel im Messvolumen führen zu falschen Ergebnissen. Mit dem eingesetzten Stufenbrenner konnte eine nahezu rußfreie Flamme erzeugt werden. Eine Verfälschung der Ergebnisse durch Mie-Streuung an Rußpartikeln ist daher zu vernachlässigen.
- 3) Bei längerem Betrieb der Anlage entstehen Verzunderungen an den Brennkammerwänden. Diese blättern teilweise ab, werden von der Strömung mitgerissen und treffen einzeln auf den Laserstrahl. Fehler infolge der Mie-Streuung, verursacht durch mitgerissene Partikel, ließen sich durch Reinigen der Brennkammer vor jedem Experiment minimieren.
- 4) Eine Fokussierung des Laserstrahls mit einer Bikonvex-Linse ($f = 1000 \text{ mm}$) reduzierte den Einfluss der Mie-Streuung auf die Temperaturmessung weiter. Die Fokussierung bewirkt eine Verkleinerung des Messvolumens. Somit trifft der Laserstrahl seltener auf große Partikel. Trifft jedoch der fokussierte Laserstrahl auf einen Partikel, so kann dieser aufgrund der hohen Signalintensität identifiziert und die Messung verworfen werden. Ein Vergleich der gemessenen relativen Rayleigh-Wirkquerschnitte ohne und mit Fokussierung des Laserstrahls zeigte nur minimale Unterschiede, die zu vernachlässigen sind.

Bei der Bestimmung der Rayleigh-Streulichtsignale bei Umgebungsbedingungen (konstante Temperatur T_0) zeigte sich, dass der Einfluss der Schwankung der Laserpulsenergie und das Rauschen infolge der Photonenstatistik dominieren. Die relative Standardabweichung infolge der Mie-Streuung bei Umgebungsbedingungen betrug dabei weniger als 0,8 %. In der reagierenden Strömung ist die Schwankung der Signalintensität, die aufgrund der Mie-Streuung an Partikeln auftritt, nicht eindeutig zu ermitteln. Es wird angenommen, dass die relative Standardabweichung in der reagierenden Strömung in etwa der Größenordnung der Standardabweichung bei Umgebungsbedingungen entspricht.

Ein weiterer Fehler kann bei der Temperaturbestimmung mit der Rayleigh-Spektroskopie durch Reflexionen des Laserstrahls an den Brennkammerwänden oder Einbauten entstehen. Die Signalintensität aus den reflektierten Photonen addiert sich zu der der Rayleighstreuung und es werden zu hohe Signalintensitäten gemessen. In der Versuchsbrennkammer sind diese Reflexionen aus folgenden Gründen gering und damit zu vernachlässigen:

- 1) Der Abstand der Brennkammerwand zum Laserstrahl (Messvolumen) beträgt 350 mm.

- 2) Die Brennkammerwand ist gekrümmt.
- 3) Eine Verzunderungsschicht an der Brennkammerwand vermindert die Laserstrahlreflexionen.

3.4 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Mit der Laserinduzierten Fluoreszenz lassen sich Spezies, wie z.B. Atome, Moleküle oder Radikale, selektiv und mit hoher Empfindlichkeit nachweisen. Durch Absorption eines energiereichen Lichtquants geht z.B. ein Molekül zeitweilig in einen höheren, angeregten quantenmechanischen Zustand über. Die Energiedifferenz ΔE zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist molekulspezifisch und kann aus den diskreten Energieniveaus berechnet werden (Gleichungen (3.12) bis (3.16)). Die Energie eines Lichtquants mit der Anregungswellenlänge λ des Lasers entspricht exakt der Energiedifferenz zweier diskreter Energieniveaus. Nach der Absorption des Photons geht das angeregte Molekül wieder in einen energieärmeren Zustand über. Dabei wird ein Photon mit wiederum molekulspezifischer Wellenlänge abgegeben. Eine selektive Anregung und Detektion der Moleküle erfolgt über die Auswahl geeigneter Absorptionsübergänge, die in einem Absorptions-Emissions-Spektrum (auch Anregungs-Emissions-Spektrum genannt, Abschnitt 4.2) ersichtlich sind.

Für ein besseres Verständnis ist in Abb. 3.4.1 ein erweitertes 2-Niveau-Modell für ein zweiatomiges Molekül dargestellt. Es ist darin die potentielle Energie E des Moleküls über dem Kernabstand R aufgetragen. Die Hauptniveaus sind der elektronische Grundzustand X und der

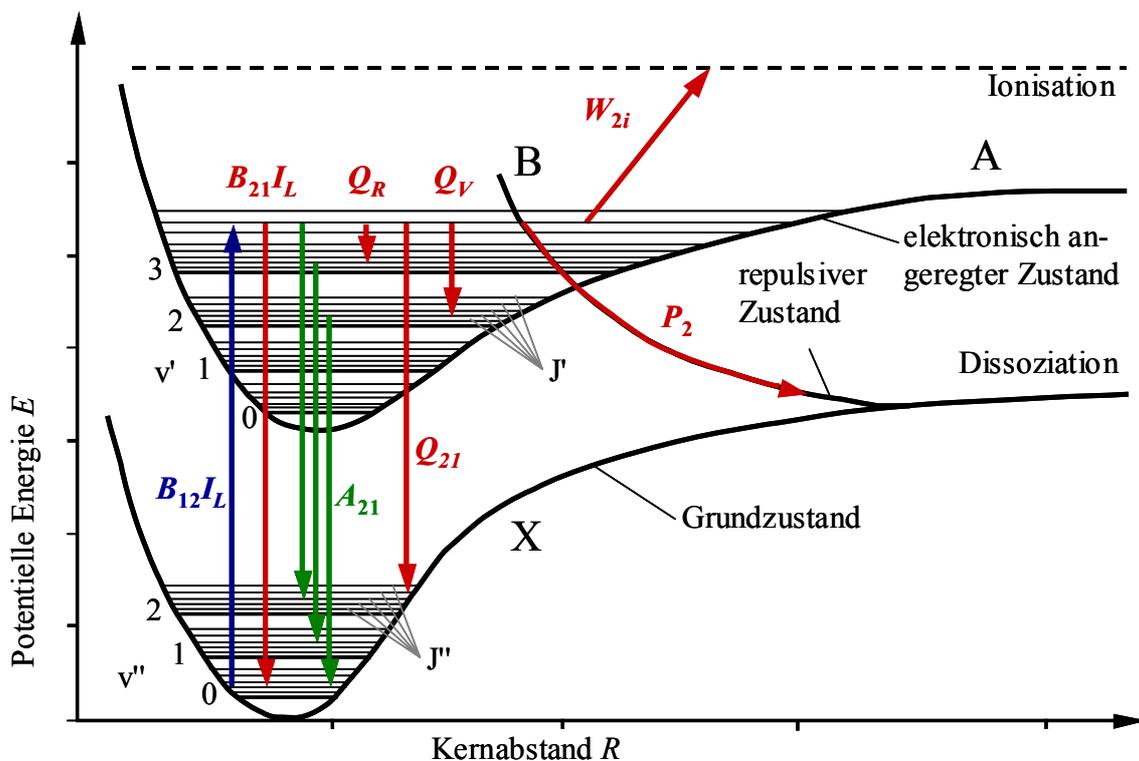


Abb. 3.4.1: Potentialdiagramm eines zweiatomigen Moleküls. Laserinduzierte Fluoreszenz und Relaxationsprozesse in einem Mehrniveausystem.

elektronisch angeregten Zustand A. Die elektronischen Zustände bestehen aus den diskreten Vibrationsniveaus v'' und v' und den diskreten Rotationsniveaus J'' und J' .

Nach der Absorption eines Photons ($\rightarrow B_{12}I_L$), ausgedrückt durch den Einsteinkoeffizienten der Absorption B_{12} und der Laserlichtintensität I_L , sind verschiedene Relaxationsprozesse möglich:

- 1) Das angeregte Molekül fällt durch laserstimulierte Emission eines Photons in den Ausgangszustand zurück ($\rightarrow B_{21}I_L$, Einsteinkoeffizient für stimulierte Emission: B_{21}).
- 2) Durch Stöße mit anderen Molekülen erfolgt im angeregten Zustand eine Besetzungsumverteilung ($\rightarrow Q_R, Q_V$). Es ändern sich die Rotations- und/oder Vibrationszustände (so genannte Rotations- und Vibrationsenergietransfers RET/VET).
- 3) Durch Stöße mit Molekülen der Umgebung geht das angeregte Molekül strahlungslos in den Grundzustand über ($\rightarrow Q_{21}$). Man spricht von einem elektronischen Löschvorgang (engl. Quenching, Quenchrage oder Löschrage: Q_{21}).
- 4) Nach einem möglichen vorangegangenen Umverteilungsprozess (Q_R, Q_V), fällt das angeregte Molekül durch spontane Emission eines Photons (Fluoreszenzlicht) in den elektronischen Grundzustand oder einen anderen elektronischen Zustand zurück ($\rightarrow A_{21}$, Einsteinkoeffizient für spontane Emission: A_{21}).
- 5) Erfolgt die Anregung in einen repulsiven elektronischen Zustand (hier Zustand B), so dissoziiert ein Großteil der Moleküle ($\rightarrow P_2$, Prädissociationsrate: P_2).
- 6) Absorbiert ein angeregtes Molekül ein weiteres Photon, so kann dies zu einer Ionisation des Moleküls führen ($\rightarrow W_{2i}$, Photoionisationsrate: W_{2i}).

Die durch spontane Emission (A_{21}) aus dem Messvolumen emittierten Photonen lassen sich mit einem lichtempfindlichen Quantendetektor (z.B. ICCD-Kamera) ermitteln. Aus der Anzahl der gemessenen Lichtquanten kann bei genauer Kenntnis der verschiedenen Relaxationskanäle die Konzentration einer Spezies bestimmt werden.

In dem betrachteten 2-Niveau-Modell regt ein Laserstrahl mit der spektralen Intensität I_ν (Intensität pro Frequenzintervall) selektiv Moleküle der Population N_1 im Grundzustand 1 in den angeregten Zustand 2 an. Für die Übergangsrate der Absorption b_{12} gilt:

$$b_{12} = \frac{B_{12} \cdot I_\nu}{c}, \quad (3.42)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor B_{12} (Einsteinkoeffizient der Absorption). Die Übergangsrate der stimulierten Emission b_{21} von Zustand 2 nach Zustand 1 errechnet sich analog zu (3.42) aus der spektralen Intensität des Lasers und dem Einsteinkoeffizienten der stimulierten Emission B_{21} :

$$b_{21} = \frac{B_{21} \cdot I_\nu}{c}. \quad (3.43)$$

Beide Übergangsraten, die der Absorption und die der stimulierten Emission, sind der Intensität des Lasers proportional. Eine Entvölkerung des angeregten Zustands 2 erfolgt durch stimulierte Emission (b_{21}), spontane Emission (A_{21}), Stossprozesse (Q_{21}), Prädissociation (P_2) und

Photoionisation (W_{2i}). Die zeitlichen Änderungen der Besetzungsdichten des Grundzustands N_1 und des angeregten Zustands N_2 betragen somit [47]:

$$\frac{dN_1}{dt} = \dot{N}_1 = -N_1 b_{12} + N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad , \quad (3.44)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \dot{N}_2 = N_1 b_{12} - N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21} + P_2 + W_{2i}) \quad . \quad (3.45)$$

Falls der angeregte Zustand nicht prädissoziiert, kann die Prädissoziationsrate P_2 in Gleichung (3.45) vernachlässigt werden. In der Praxis wird auch die Entvölkerung durch Photoionisation W_{2i} vernachlässigt. In diesem Fall resultiert aus den Gleichungen (3.44) und (3.45) eine Populationserhaltung:

$$N_1 + N_2 = konst. = N_1^0 \quad . \quad (3.46)$$

Unter der Annahme einer zeitlich konstant anregenden Energiedichte und der Anfangsbedingung $N_2(t=0) = 0$, d.h. das angeregte Niveau ist zum Zeitpunkt $t=0$ noch nicht bevölkert, ergibt sich die Lösung:

$$N_2(t) = \frac{b_{12} N_1^0}{r} (1 - \exp(-r \cdot t)) \quad , \quad (3.47)$$

mit $r = b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}$. Zu Beginn des Laserpulses, also für Werte von $r \cdot t \ll 1$, steigt die Populationsdichte des angeregten Niveaus N_2 zunächst mit der Zeit linear an. Die Zunahme flacht ab und für Werte von $r \cdot t > 1$ erreicht Gleichung (3.47) einen stationären Wert:

$$N_2 = \frac{b_{12} N_1^0}{r} = \frac{b_{12} N_1^0}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} \quad . \quad (3.48)$$

Wegen der spektralen Intensität I_v des OPO-Laserlichts von etwa $2 \cdot 10^7$ Watt/(cm² · cm⁻¹) und der Laserpulslänge von $3 \cdot 10^{-9}$ s wird bei der Berechnung von N_2 vom Erreichen des stationären Wertes ausgegangen [47]. Dies gilt für in Flammen typische Löschraten. Über den Zusammenhang zwischen Einsteinkoeffizienten und Geschwindigkeitsraten $b = BI_v/c$ ist eine Umformung von Gleichung (3.48) möglich:

$$\begin{aligned} N_2 &= N_1^0 \frac{b_{12}}{b_{12} + b_{21}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{A_{21} + Q_{21}}{b_{12} + b_{21}}} = N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \left(1 + \frac{c}{I_v} \cdot \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \right)^{-1} = \\ &= N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{I_v}{I_v + I_{v,sat}} \quad . \end{aligned} \quad (3.49)$$

Darin ist die Sättigungsintensität $I_{v,sat}$ wie folgt definiert:

$$I_{v,sat} = c \cdot \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \quad . \quad (3.50)$$

Die Intensität des Fluoreszenzlichts S_{LIF} ist proportional zu $N_2 A_{21}$. Führt man eine Konstante $C_{LIF,1}$ ein, die die Effizienz der Aufnahmeoptik berücksichtigt, ergibt sich für die Intensität S_{LIF} des Fluoreszenzlichts folgende Gleichung:

$$S_{LIF} = C_{LIF,1} \cdot h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} L A \cdot N_2 A_{21} = C_{LIF,1} \cdot h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} L A \cdot N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{I_v}{I_v + I_{v,sat}} A_{21}, \quad (3.51)$$

mit dem vom Nachweissystem erfassten Raumwinkel Ω , der Energie der emittierten Photonen $h\nu$ und dem Messvolumen $L A$. Gleichung (3.51) zeigt auf, dass die Fluoreszenzausbeute neben Größen für das Aufnahmesystem und quantenmechanischen Größen vom Verhältnis zwischen Laser- und Sättigungsintensität $I_v/(I_v + I_{v,sat})$ abhängig ist. Betrachtet man dieses Verhältnis, können zwei Extremfälle unterschieden werden, die lineare LIF und die Sättigungs-LIF. Bei Anregung prädissozierender Zustände spricht man von der laser-induzierten Prädissoziationsfluoreszenz (Sonderform der linearen LIF). Diese ist von der Prädissoziationsrate P_2 abhängig.

Lineare LIF

Von linearer LIF spricht man, wenn $I_v \ll I_{v,sat}$ gilt. Die Anregung erfolgt im linearen Gebiet. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung (3.51) zu

$$S_{LIF} = C_{LIF,1} \cdot h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} L A \cdot N_1^0 \frac{B_{12}}{c} \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} I_v \quad \text{bzw.} \quad S_{LIF} \sim N_1^0 \frac{B_{12} A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} I_v. \quad (3.52)$$

Das Fluoreszenzsignal S_{LIF} steigt proportional zur Laserintensität I_v an. Aus dem mit dem Nachweissystem detektierten Fluoreszenzsignal ist die Molekülkonzentration über die Proportionalität $S_{LIF} \sim N_1^0$ bestimmbar. Dabei ist zu beachten, dass die Besetzungsdichte N_1^0 des Grundniveaus 1 temperaturabhängig ist und über die Boltzmann-Verteilung bestimmt ist [47], [90]. Die Effizienz der Fluoreszenzausbeute beschreibt der so genannten Stern-Vollmer-Faktor $A_{21}/(A_{21}+Q_{21})$ in Gleichung (3.52), die Prädissoziationsrate wurde hier vernachlässigt. Bei den hier untersuchten atmosphärischen Flammen gilt generell $A_{21} \ll Q_{21}$, so dass das Fluoreszenzsignal stark von der Löschrage Q_{21} beeinflusst und vermindert wird. Deshalb kann die lineare LIF nur bedingt zur Konzentrations-Bestimmung eingesetzt werden. Die Fluoreszenzausbeute liegt im allgemeinen in Flammen bei atmosphärischen Drücken unter 1 Prozent. Die Quenchrage Q_{21} hängt von der mittleren freien Weglänge des angeregten Moleküls und von den Stoßquerschnitten der umgebenden Moleküle ab. Q_{21} ist somit von der Temperatur T , dem Druck p und der Gaszusammensetzung (Molenbrüche X_i) abhängig. In manchen Fällen ist die Quenchrage auch vom detektierten Übergang abhängig [88].

Sättigungs-LIF

Ist die eingestrahelte Laserintensität I_v viel größer als die Sättigungsintensität $I_{v,sat}$ ($I_v \gg I_{v,sat}$), ist die Sättigungs-LIF anwendbar. Die Gleichung (3.51) lässt sich zu

$$S_{LIF} = C_{LIF,1} \cdot h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} L A \cdot N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21} \quad \text{bzw.} \quad S_{LIF} \sim N_1^0 \frac{B_{12} A_{21}}{B_{12} + B_{21}} \quad (3.53)$$

vereinfachen. Die Intensität des Fluoreszenzlichts S_{LIF} ist bei diesem Verfahren unabhängig von der Laserintensität I_v und der Löschrage Q_{21} . Der Stern-Vollmer-Faktor reduziert sich auf den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission A_{21} . Absorption B_{12} und stimulierte Emission B_{21} dominieren den Prozess. Trotz der Eliminierung der Löschrage ist eine Quantifizierung der Fluoreszenzsignale messtechnisch problematisch. Die Schwierigkeit besteht darin, die Sättigung überhaupt zu erreichen. Ferner muss die Sättigungsbedingung während der gesamten Pulsdauer im gesamten Messvolumen erfüllt sein [35], [110], [150].

Laserinduzierte Prädissoziationsfluoreszenz LI(P)F

Bei der laserinduzierten Prädissoziationsfluoreszenz resultiert das Fluoreszenzsignal $S_{LI(P)F}$ aus der Anregung schnell prädissoziiierender Energiezustände. Das angeregte Molekül zerfällt so schnell, dass Stoßvorgänge mit benachbarten Molekülen nicht mehr erfolgen können, die Quenchrage Q_{12} ist vernachlässigbar. Unter der Annahme, dass $P_2 \gg Q_{21} > A_{21}$ gilt, erhält man für $S_{LI(P)F}$:

$$S_{LI(P)F} = C_{LIF,1} \cdot h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} L A \cdot N_1^0 \frac{B_{12}}{c} \frac{A_{21}}{P_2} I_\nu \quad \text{bzw.} \quad S_{LI(P)F} \sim \frac{B_{12} A_{21}}{P_2} I_\nu \quad (3.54)$$

Aufgrund der kurzen Lebensdauer (Zerfall) des angeregten Zustands ist die Fluoreszenzausbeute gering. Das LI(P)F-Verfahren wird z.B. bei der Bestimmung der OH-Konzentration über den prädissoziiierenden OH $A \leftarrow X(3,0)$ -Übergang angewendet [34], [138].

Nomenklatur und Auswahlregeln

Die Nomenklatur der verschiedenen möglichen elektronischen Anregungen eines zweiatomigen Moleküls soll am Beispiel der $Q_1(6)$ -Rotationslinie des OH-Radikals im



erklärt werden. Eine Anregung der $Q_1(6)$ -Rotationslinie erfolgt bei der Laserwellenlänge λ_0 von 283,01 nm, dies entspricht einer Wellenzahl $\tilde{\nu}_0 = 1/\lambda_0$ von 35.334,4 cm^{-1} (siehe Anhang).

- 1) Für zweiatomige Moleküle ist der elektronische Grundzustand mit X bezeichnet, die durch erlaubte Übergänge erreichbaren energiereicheren Zustände mit A, B, C, usw. Erlaubt sind Übergänge, bei denen sich die Multiplizität (siehe unten) nicht ändert. In dem betrachteten Beispiel erfolgt die Anregung vom Grundzustand X in den ersten elektronisch angeregten Zustand A. Dabei steht der Grundzustand auf der rechten Seite. Die elektronischen Übergänge mit unterschiedlicher Multiplizität zum Grundzustand sind so genannte „verbotene“ Übergänge und mit a, b, c, usw. gekennzeichnet (hier nicht dargestellt). Der Pfeil zeigt die Richtung des Übergangs an („ \leftarrow “ steht für Anregung oder Absorption; „ \rightarrow “ steht für Fluoreszenz oder Emission).
- 2) Griechische Großbuchstaben Σ , Π , Δ , ... (Termsymbole) geben die Projektion des gesamten Elektronen-Bahndrehimpulses L auf die Kernverbindungsachse an und stehen für die Art der Molekülorbitale. Die Projektion wird mit A bezeichnet (Quantenzahl und auch Vektor) mit den Werten $A = 0, 1, 2, \dots$ für Σ , Π , Δ , Ist $A = 0$ (Σ -Zustand), so liegt keine Bahnbewegung vor. Alle Zustände außer Σ sind aufgrund der zwei entgegengesetzten Richtungen von A zweifach entartet. In Beispiel (3.55) findet der Übergang des Elektrons von einem Π - in einen Σ -Zustand (Orbital) statt.
- 3) Der vordere hochgestellte Index in der Beschreibung (3.55) bezieht sich auf die Multiplizität $(2S + 1)$ des Terms, mit der Quantenzahl S für den gesamten Elektronen-Spin des Moleküls. Für das OH-Radikal ist $S = 1/2$, daraus folgt eine Multiplizität von 2. Die Multiplizität ist ein Wert für die Aufspaltung eines elektronischen Zustands aufgrund verschiedener Kopplungsmöglichkeiten des gesamten elektronischen Spins S . Σ bezeichnet die Projektion des gesamten elektronischen Spins S auf die Kernverbindungsachse, mit den Werten für $\Sigma = S, S-1, \dots, -S$. Ist die Multiplizität 1, spricht man von einem Singulett-Zustand, ist sie 2, liegt ein Dublett-Zustand vor und bei 3 ein Triplett-Zustand.

- 4) Die Größen \mathbf{A} und $\mathbf{\Sigma}$ koppeln zum gesamten elektronischen Drehimpuls $\mathbf{\Omega} = |\mathbf{A} + \mathbf{\Sigma}|$ (Hund Fall a für niedrige Rotationsquantenzahlen ([8], [47]), siehe unten). Der dem Termsymbol nachfolgend tiefgestellte Index in (3.55) charakterisiert den gesamten elektronischen Drehimpuls $\mathbf{\Omega}$ und beschreibt die Aufspaltung des Zustands in die $(2S + 1)$ Niveaus. Somit gibt es für den Dublett-Zustand ${}^2\Pi_{\Omega}$ in Notation (3.55), die beiden Niveaus ${}^2\Pi_{3/2}$ und ${}^2\Pi_{1/2}$. Der Index Ω wird öfter weggelassen.
- 5) Bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen können die Molekülorbitale (Σ , Π , Δ , ...) mit einem nachfolgend tiefgestellten Index u oder g gekennzeichnet werden. Der Index beschreibt die Gesamtparität und gibt Auskunft über das Verhalten der besetzten Orbitale bei Punktspiegelung (Symmetrieeigenschaften, siehe [8]).
- 6) Der rechte obere Index am Termsymbol, ein “+“ oder “-“ -Zeichen, zeigt das Verhalten der Gesamtwellenfunktion bei einer Spiegelung in einer Ebene an (Symmetrieeigenschaften, siehe [8]).
- 7) Der Wert in Klammern gibt an, in welchem Bandensystem der Übergang stattfindet. Der linke Wert steht für das Vibrationsniveau im angeregten Zustand v' , der rechte Wert für das Vibrationsniveau im Ausgangszustand v'' , also (v', v'') . In Darstellung (3.55) erfolgt der Übergang vom Ausgangszustand $v'' = 2$ in den angeregten Zustand $v' = 0$, die Bezeichnung lautet (0,2).
- 8) Die Nomenklatur der Rotationslinien entspricht entweder der Kopplungsart nach Hund Fall a oder Hund Fall b (z.B. $Q_1(6)$, Hund Fall b). Die beiden Fälle geben Auskunft über die Art der Kopplung des gesamten Elektronen-Bahndrehimpulses \mathbf{L} und des gesamten elektronischen Spins \mathbf{S} (siehe [8], [42], [47]). Beim Hund Fall b ist der Name des Rotationszweiges durch $\Delta N = N' - N''$ gegeben (N : Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls ohne Spin; Hund Fall a: $\Delta J = J' - J''$). Die Bezeichnung der Zweige lautet:
 ΔN oder $\Delta J = -2, -1, 0, 1, 2 \rightarrow O, P, Q, R, S$.

Bezeichnet sind die Rotationslinien mit N'' (Hund Fall b) oder J'' (Hund Fall a). Der tiefgestellte Index ($F'F''$) kennzeichnet die verschiedenen Übergänge, die aufgrund der Spin-Drehimpuls-Aufspaltung der Zustände (z.B. ${}^2\Pi_{3/2}$ und ${}^2\Pi_{1/2}$) möglich sind [47]. Bei einem Dublett-Zustand gilt:

Für alle Linien mit $J = N + \frac{1}{2}$ wird $F = 1$ und mit $J = N - \frac{1}{2}$ wird $F = 2$.

Hund Fall b: $\Delta N_{F'F''} (N'')$ z.B. $Q_{11}(6)$ wird zu $Q_1(6)$ (siehe Beispiel).

Hund Fall a: $\Delta J_{F'F''} (J'')$ z.B. $Q_{11}(6,5)$ wird zu $Q_1(6,5)$.

- 9) Neben weiteren Details existieren hinsichtlich möglicher elektronischer Übergänge spezifische Auswahlregeln in Bezug auf Änderung der Quantenzahlen, Symmetrie, etc. Auf die Beschreibung der Auswahlregeln wird hier nicht näher eingegangen, siehe dazu [8] und [47].

3.4.1 Konzentrationsmessung von NO im linearen Bereich der LIF

Der Nachweis der Stickstoffmonoxid-Konzentration wird in der Versuchsbrennkammer im linearen Bereich der LIF ($I_v \ll I_{v,sat}$) durchgeführt. Für das Fluoreszenzsignal S_{LIF} ist somit

Gleichung (3.52) heranzuziehen. Wie bereits beschrieben hängt die Fluoreszenzausbeute in der untersuchten Flammen stark von der Quenchraten ab und es gilt $A_{21} \ll Q_{21}$. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (3.52) zu:

$$S_{LIF} = C_{LIF,1} \cdot h\nu \cdot \frac{\Omega}{4\pi} L A \cdot N_1^0 \frac{B_{12}}{c} \cdot \frac{A_{21}}{Q_{21}} I_\nu \quad \text{bzw.} \quad S_{LIF} \sim N_1^0 \frac{B_{12} A_{21}}{Q_{21}} I_\nu \quad (3.56)$$

Der Emissionskoeffizient A_{21} und der Absorptionskoeffizient B_{12} zwischen angeregtem Zustand 2 (Quantenzahlen ν' und J') und Ausgangszustand 1 (Quantenzahlen ν'' , J'') errechnen sich nach [111] und [152] aus

$$A_{21} = A_{\nu''J''}^{\nu'J'} = \frac{g_e'}{g_e''} \frac{64\pi^4}{3h} \frac{S_{J''}'}{2J''+1} p_{\nu''J''}^{\nu'J'} (\nu_{\nu''J''}^{\nu'J'})^3 \quad \text{und} \quad (3.57)$$

$$B_{12} = B_{\nu''J''}^{\nu'J'} = \frac{c^2}{8\pi h (\nu_{\nu''J''}^{\nu'J'})^3} \frac{2J'+1}{2J''+1} A_{\nu''J''}^{\nu'J'} = \frac{g_e'}{g_e''} \frac{8c^2\pi^3}{3h^2} \frac{S_{J''}'}{2J''+1} p_{\nu''J''}^{\nu'J'} \quad (3.58)$$

g_e' und g_e'' beschreiben die elektronische Entartung eines Zustands. $S_{J''}'$ ist ein Maß für die Rotations-Linienstärke und wird als Hönl-London Faktor bezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit $p_{\nu''J''}^{\nu'J'}$ ergibt sich aus dem Integral der Rotations-Vibrations-Wellenfunktionen des oberen und unteren Zustands zusammen mit dem elektronischen Übergangsmoment. Die Übergangsfrequenz $\nu_{\nu''J''}^{\nu'J'}$ ist in cm^{-1} gegeben. Sowohl Absorptions- als auch Emissionskoeffizient sind von den jeweils beteiligten Energieniveaus abhängig.

Die Besetzungsdichte N_1^0 des Ausgangszustands zum Zeitpunkt $t=0$ in Gleichung (3.56) wird aus der Besetzung der Vibrationsniveaus und der Verteilung auf die einzelnen Rotationsniveaus berechnet und ist temperaturabhängig. Einzelne Vibrationsniveaus sind dabei nach der Boltzmann-Verteilung besetzt. In Abb. 3.4.2 ist die Besetzungsdichte der Vibrationszu-

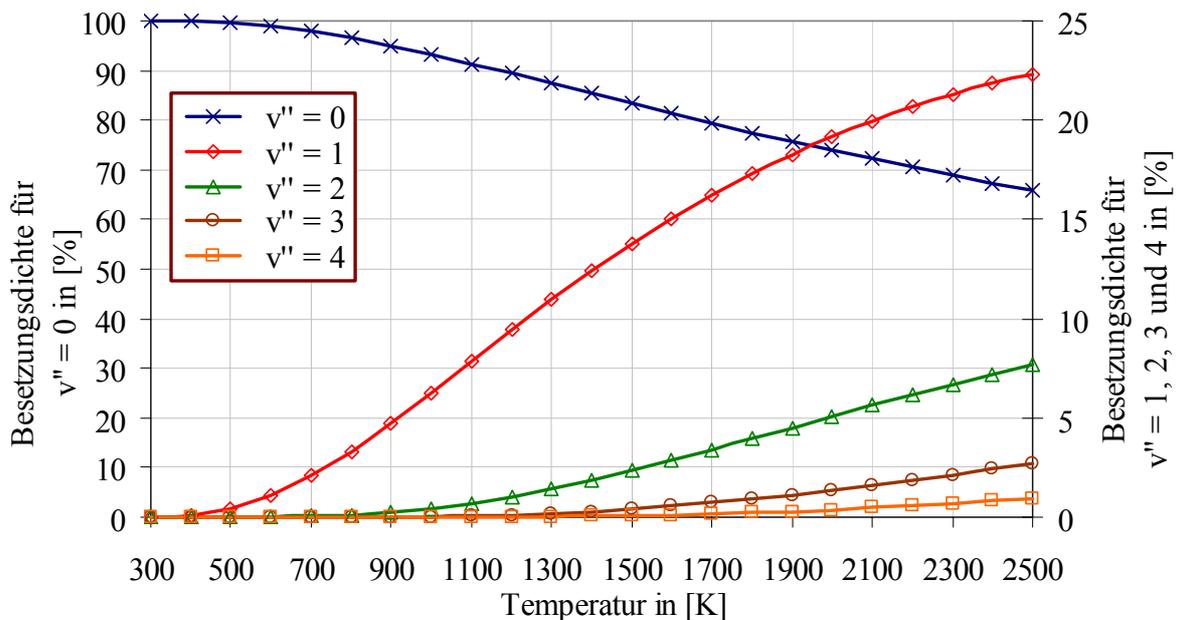


Abb. 3.4.2: Besetzungsdichte der Vibrationszustände $v'' = 0, 1, 2, 3$ und 4 von Stickstoffmonoxid im elektronischen Grundzustand X^2II in Abhängigkeit der Temperatur.

stände des NO-Moleküls im elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Bei 300 K ist fast nur der Vibrationsgrundzustand $v'' = 0$ besetzt (linke Ordinate). Erst mit steigender Temperatur sind die Zustände $v'' = 1, 2, 3, 4, \dots$ signifikant bevölkert (rechte Ordinate). Die Population der verschiedenen Rotationszustände innerhalb eines Vibrationszustandes ist durch die Boltzmann-Verteilung und die Entartung (Energiegleichheit) der Energiezustände gegeben.

Auswahl der NO-Anregungswellenlänge

Im Abstimmbereich des OPO-Lasersystems liegen eine Vielzahl von Anregungswellenlängen des $A \leftarrow X$ Systems von Stickstoffmonoxid. Die Anregung der unterschiedlichen NO $A \leftarrow X$ Banden wird in Abschnitt 4.4 beschrieben. Einige der Anregungswellenlängen eignen sich für die Messung der NO-Verteilung in der Versuchsbrennkammer. Zum Nachweis der NO-Konzentration wurde eine Laser-Anregungswellenlänge von 226,172 nm im NO $A \leftarrow X$ (0,0) Band gewählt. Diese Wellenlänge entspricht einem mit Lifbase [111] berechnetem lokalen Maximum. Die NO-LIF Signale wurden im (0,1) Band bei 236 nm und im (0,2) Band bei 247 nm detektiert (siehe Abb. 3.8.2). Die Auswahl von Anregungswellenlänge und Emissions-Banden erfolgte nach folgenden Kriterien:

- 1) Möglichst hohe Ausbeute an Signalintensität S_{LIF} , abhängig von der Intensität der angeregten Rotationslinien, der erreichbaren Laserpulsenergie und der wellenlängenabhängigen Quanteneffizienz des Messsystems.
- 2) Eine Überlagerung der NO-LIF Signale mit LIF anderer Spezies, z.B. dem von heißem O_2 ist zu vermeiden. Eine Trennung verschiedener Signale mit dem Spektrographen muss möglich sein.
- 3) Um Stickstoffmonoxid nicht nur in heißen Zonen der Brennkammer nachweisen zu können, ist die Anregungswellenlänge im (0,0)-Band gewählt worden. Der Zustand ist bei allen Temperaturen ausreichend besetzt (siehe theoretische Signalausbeute in Abb. 4.4.2).
- 4) Optimal wäre ein geringer Temperatureinfluss auf die LIF-Signalausbeute. Für das OPO-System ist dieser im Bereich von 225,85 nm bis 225,60 nm am geringsten. Jedoch ist hier die Intensität der Signale wesentlich geringer als bei 226,172 nm.
- 5) Möglichst geringe Abschwächung des Laserstrahls in der Brennkammer aufgrund von Absorption an CO_2 - und H_2O -Molekülen. Hier wäre eine Anregung im (0,1) oder (0,2) Band aufgrund geringerer Absorption geeigneter (siehe Abschnitt 3.7.6). Die Laserstrahl-Absorption kann jedoch, wie in Abschnitt 3.7.6 beschrieben, korrigiert werden.

Bei einer Laserwellenlänge von 226,172 nm (entspricht einer Wellenzahl von $44214,14 \text{ cm}^{-1}$) hat der OPO-Laser eine Linienbreite von etwa 7 cm^{-1} (FWHM). Gleichzeitig liegen die NO-Rotationslinien im $A \leftarrow X$ System eng beieinander. Daraus folgt, dass mit dem mittelbandigen Laser mehrere Rotationslinien gleichzeitig, aber mit unterschiedlicher Laserintensität, angeregt werden. Nimmt man eine Gauß-Verteilung der Laserstrahl-Intensität an, so werden die Rotationslinien wie in Tab. 3.4.1 dargestellt, angeregt. Es ist die Lage der Rotationslinien in Wellenzahlen und Wellenlängen angegeben. Zu jedem Übergang ist die Laserstrahlintensität mit der dieser angeregt wird, bezogen auf das Maximum bei 226,172 nm, berechnet. Rotationslinien, die mit einer Laserstrahlintensität unter 2 % der maximalen Intensität angeregt werden, sind hier vernachlässigt.

NO A←X (0,0) Rotations- linie	Wellen- zahl [cm ⁻¹]	Wellen- länge [nm]	Gauß- Verteilung Laserinten- sität [%]	NO A←X (0,0) Rotations- linie	Wellen- zahl [cm ⁻¹]	Wellen- länge [nm]	Gauß- Verteilung Laserinten- sität [%]
P ₁₂ (35,5)	44222,26	226,130	2,4	R ₁ (3,5)	44213,66	226,174	98,7
P ₂₁ (11,5)	44221,95	226,132	3,2	P ₂₁ (9,5)	44212,14	226,182	79,8
Q ₁ (11,5)	44221,91	226,132	3,3	Q ₁ (9,5)	44212,12	226,182	79,5
R ₂ (13,5)	44220,58	226,139	9,7	P ₂ (25,5)	44211,13	226,187	60,0
Q ₂₁ (4,5)	44218,48	226,150	34,6	Q ₁₂ (25,5)	44211,05	226,188	58,4
R ₁ (4,5)	44218,47	226,150	34,8	R ₂₁ (0,5)	44210,91	226,189	55,6
R ₂₁ (1,5)	44217,80	226,153	47,0	P ₁ (19,5)	44210,74	226,189	52,2
P ₁ (20,5)	44217,55	226,155	52,0	Q ₂₁ (2,5)	44209,47	226,196	29,3
P ₂₁ (10,5)	44216,73	226,159	68,5	R ₁ (2,5)	44209,46	226,196	29,1
Q ₁ (10,5)	44216,70	226,159	69,1	P ₁₂ (34,5)	44208,70	226,200	18,9
Q ₂ (18,5)	44215,26	226,166	93,2	P ₂₁ (8,5)	44208,18	226,202	13,5
R ₁₂ (18,5)	44215,20	226,167	93,9	Q ₁ (8,5)	44208,15	226,203	13,3
Maxi- mum	44214,14	226,172	100,0	R ₂ (12,5)	44207,42	226,206	7,9
				Q ₂₁ (1,5)	44205,91	226,214	2,2
Q ₂₁ (3,5)	44213,67	226,174	98,8	R ₁ (1,5)	44205,90	226,214	2,2

Tab. 3.4.1: Anregung von NO mit einer OPO-Laserwellenlänge von 226,172 nm, bei einer Linienbreite von 7 cm⁻¹ (FWHM). Lage der angeregten Rotationslinien mit Intensität des Laserstrahls in [%], bezogen auf das Maximum bei 226,172 nm (44214,14 cm⁻¹). Werte berechnet mit Lifbase [111].

Beispielhaft ist in Abb. 3.4.3 die Linienstärke der NO-Rotationslinien im Wellenlängenbereich von 226,130 nm bis 226,215 nm, berechnet bei 2000 K [111], dargestellt. Die Linienstärke entspricht der Intensität, die man erreicht, wenn mit konstanter Laserintensität über dem gesamten Wellenlängenbereich angeregt wird (konstante spektrale Laserintensität). Die OPO-Laserintensität zeigt jedoch näherungsweise eine spektrale Verteilung nach Gauß (siehe Abb. 3.4.3), mit einer Linienbreite von etwa 7 cm⁻¹ bei 226,172 nm (FWHM, entspricht 0,036 nm).

Nur die Rotationslinien im Bereich des Maximums bei 226,172 nm werden mit maximaler Laserintensität angeregt. Dies sind z.B. die Linien Q₂(18,5), Q₂₁(3,5) und R₁(3,5). Im Vergleich dazu wird die Rotationslinie R₂(13,5) bei 226,139 nm nur noch mit einer Laserintensität von etwa 9,7% der maximalen Intensität angeregt. Der Beitrag der einzelnen NO-Rotationslinien zum gesamten NO-LIF-Signal hängt also vom Abstand zum Maximum bei 226,172 nm ab.

Die Linienstärke der einzelnen Rotationslinien ist auch temperaturabhängig, wie später in den Abb. 3.4.5 und Abb. 3.4.6 gezeigt wird.

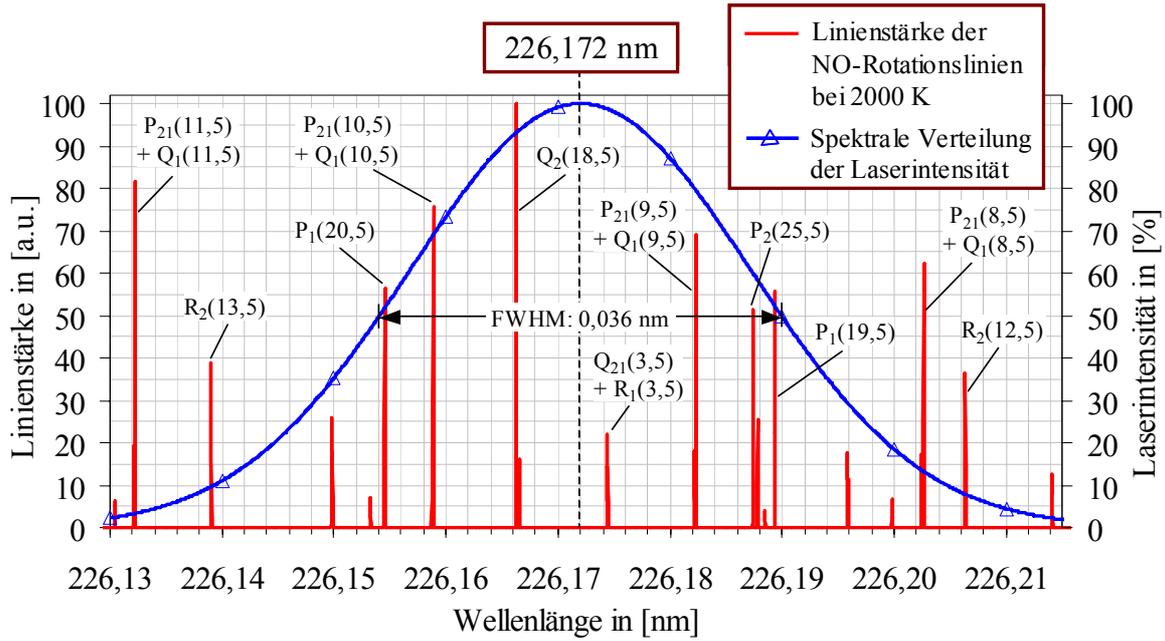


Abb. 3.4.3: Linienstärke der NO-Rotationslinien bei 2000 K im Bereich 226,130 nm bis 226,215 nm (berechnet bei spektral konstanter Laserintensität [111]). Berechnete spektrale Verteilung der OPO-Laserintensität, bei einer Anregung von 226,172 nm.

Temperaturabhängigkeit der LIF-Intensität

Zusätzlich zur Anregung der Rotationslinien mit unterschiedlicher Laserintensität zeigen diese aufgrund der abweichenden Besetzungszahlen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit. Diese Temperaturabhängigkeit der LIF-Signalintensität S_{LIF} kann mit dem Programm Libase [111] berechnet werden. Dazu betrachtet man zuerst die Gesamtheit aller Übergänge in einem NO A-X Band. Summiert man $S_{v''}^{v'}$ (Franck-Condon Faktor, aus der Überlappung der Vibrations-Wellenfunktionen) oder $S_{J''}^{J'}$ (Hönl-London Faktor, aus Rotations-Wellenfunktionen) über alle Werte eines oberen Niveaus zu einem festen unteren Niveau (oder umgekehrt), so ergeben sich folgende Summationsregeln [47]:

$$\sum_{v'} S_{v''}^{v'} = \sum_{v''} S_{v''}^{v'} = 1 \quad , \quad (3.59)$$

$$\sum_{J''} S_{J''}^{J'} = 2J'+1 \quad \text{und} \quad \sum_{J'} S_{J''}^{J'} = 2J''+1 \quad . \quad (3.60)$$

Aus den Gleichung (3.59) und (3.60) folgt, dass die Summe über alle Rotationslinien eines elektronischen Übergangs konstant ist. Mit Hilfe dieser Folgerung kann nun mit Libase die Temperaturabhängigkeit von S_{LIF} bei einer Anregung von 226,172 nm bestimmt werden. In einem Abstand von 100 K wird jeweils ein Anregungsspektrum für das gesamte A←X (0,0) Band berechnet (Linienbreite des Lasers: 7 cm^{-1} , Linienform des Lasers: Gauß, Dopplerverbreiterung der Rotationslinie). Die Fläche unter der einhüllenden Kurve ist zu bestimmen und auf eine Fläche bei beliebiger Temperatur zu normieren (hier 300 K). Bei der Berechnung der einzelnen Flächen ist die Entvölkerung des Ausgangszustands $v'' = 0$ zu beachten. Da sich jedoch die Anregungsspektren aus den (0,0), (1,1), (2,2), etc. Bänder überlagern, müssen die-

se nur mit den entsprechenden Absorptions-Koeffizienten korrigiert werden. Aus den Absorptions-Koeffizienten [111] berechnen sich die Korrekturfaktoren wie folgt:

- (0,0) Band: $B_{12}(0,0)/B_{12}(0,0) = 1,081 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} / 1,081 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} = 1$
- (1,1) Band: $B_{12}(0,0)/B_{12}(1,1) = 1,081 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} / 6,631 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} = 1,631$
- (2,2) Band: $B_{12}(0,0)/B_{12}(2,2) = 1,081 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} / 9,839 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} = 1,099$
- (3,3) Band: $B_{12}(0,0)/B_{12}(3,3) = 1,081 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} / 2,548 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} = 4,266$

Die so errechnete Temperaturabhängigkeit der NO-LIF-Signalintensität, bei einer Anregungswellenlänge von 226,172 nm und einer Linienbreite von 7 cm^{-1} (entspricht 0,036 nm), ist in Abb. 3.4.4 gezeigt. Dabei ist die Abhängigkeit aus der Summe der Fluoreszenzen in die verschiedenen Bänder berechnet. Dies gilt näherungsweise auch, wenn die LIF-Signale einzelner Bänder betrachtet werden. Die relative LIF-Signalintensität bei konstanter Teilchenzahl je Volumeneinheit ist auf die Signalintensität bei 300 K bezogen. Bei 1000 K beträgt die LIF-Intensität noch 52,7 % und bei 2000 K noch 27,6%, bezogen auf 300 K.

Eine weitere Kurve gibt die Abhängigkeit der LIF-Signalstärke bei konstanter NO-Konzentration im Messvolumen an. Die Teilchendichte im Messvolumen sinkt dabei mit $1/T$.

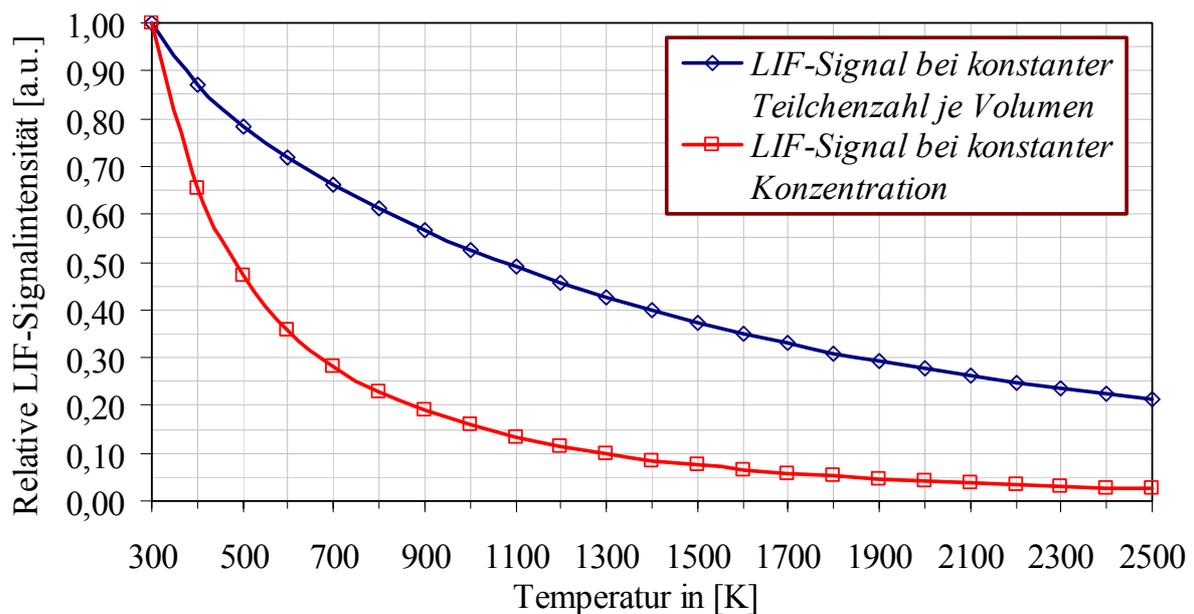


Abb. 3.4.4.: Relative LIF-Signalintensität von NO, bezogen auf 300 K, in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Teilchenzahl je Volumeneinheit und bei konstanter Konzentration im Messvolumen. Anregung der verschiedenen Rotationslinien bei 226,172 nm (FWHM: 7 cm^{-1}). Simuliert mit Lifbase [111].

Die Temperaturabhängigkeit der LIF-Signalintensität bei konstanter Konzentration $S_{LIF,300}$, bezogen auf 300 K, kann mit der Gleichung

$$S_{LIF,300}(T) = \left[a_1 + b_1 \exp\left(-\frac{T}{b_2}\right) + c_1 \exp\left(-\frac{T}{c_2}\right) \right] \cdot \frac{300}{T} \quad (3.61)$$

beschrieben werden. Die Gleichung (3.61), mit den Parametern $a_1 = 0,106$, $b_1 = 1,427$, $b_2 = 113,4$, $c_1 = 1,041$ und $c_2 = 1103,3$, wurde aus den Lifbase-Daten entwickelt. Sie gilt im Bereich von 300 K bis 2500 K (Fehler $< 0,2\%$), für eine Laser-Anregungswellenlänge von 226,172 nm, eine Linienbreite von 7 cm^{-1} und unter der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts der Vibrations- und Rotationstemperatur im Messvolumen: $T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}}$. Zur Bestimmung der NO-Konzentration in der Brennkammer werden die Emissionen nicht über alle Banden aufsummiert, sondern nur die Signale im (0,1) oder (0,2) Band bestimmt. Unter der Annahme, dass Vibrations-Energietransfer VET und Rotations-Energietransfer RET über der Temperatur in etwa gleich bleiben, bleibt auch der Anteil der Emissionen in die (0,1) und (0,2) Bande gleich.

Mit Gleichung (3.61) ist es möglich, den Anteil der bei 226,172 nm angeregten Rotationslinien am gesamten LIF-Signal, über der Temperatur darzustellen. Abb. 3.4.5 zeigt die Rotationslinien mit einem Anteil bis 22 Prozent und in Abb. 3.4.6 sind Rotationslinien mit einem Anteil bis 3,5 Prozent wiedergegeben. In den Abbildungen sind nicht die absoluten Werte der Intensität aufgezeigt, sondern die Anteile an der Gesamtintensität bei der jeweiligen Temperatur.

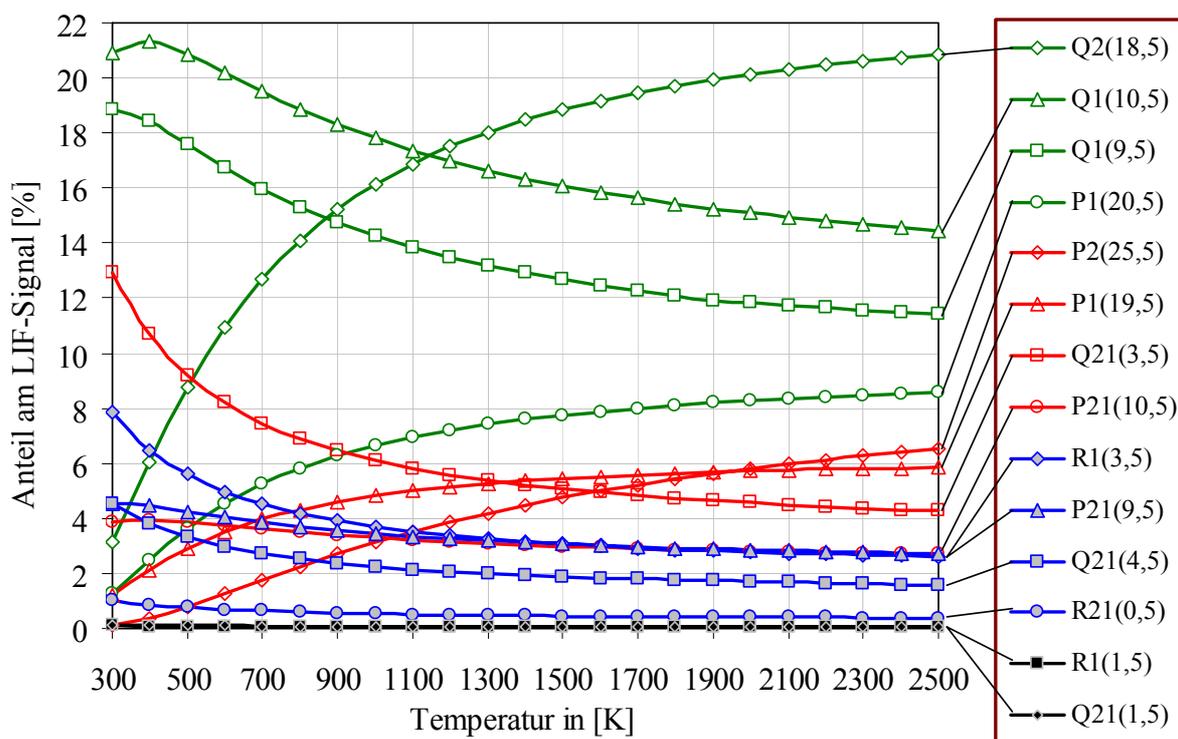


Abb. 3.4.5: Anteil der bei 226,172 nm ($FWHM: 7\text{ cm}^{-1}$) angeregten NO-Rotationslinien an der gesamten LIF-Signalintensität in Abhängigkeit der Temperatur. Gezeigt sind Rotationslinien mit einem Anteil von 0 bis 21 Prozent. Simuliert mit Lifbase [111].

Im Temperaturbereich oberhalb von 900 K ist die Signalintensität der Rotationslinien $Q_2(18,5)$, $Q_1(10,5)$, $Q_1(9,5)$, $Q_{21}(3,5)$, $P_1(20,5)$ und $P_1(19,5)$ am stärksten. Der Anteil dieser Rotationslinien am gesamten LIF-Signal beträgt in etwa 66 Prozent. Im Vergleich dazu tragen die Rotationslinien $R_{21}(0,5)$, $R_1(1,5)$, $Q_{21}(1,5)$, $R_2(12,5)$, $P_{21}(8,5)$, $P_{12}(34,5)$, $P_{21}(11,5)$ und

$P_{12}(35,5)$ nur zu einem geringen Teil zum NO-LIF-Signal bei. Dies liegt zum Teil an der jeweiligen Linienstärke aber auch an der geringeren Laserintensität ($< 10\%$ des Maximalwertes bei $226,172\text{ nm}$). Der Anteil am LIF-Signal liegt im gesamten Temperaturbereich unter 6 Prozent.

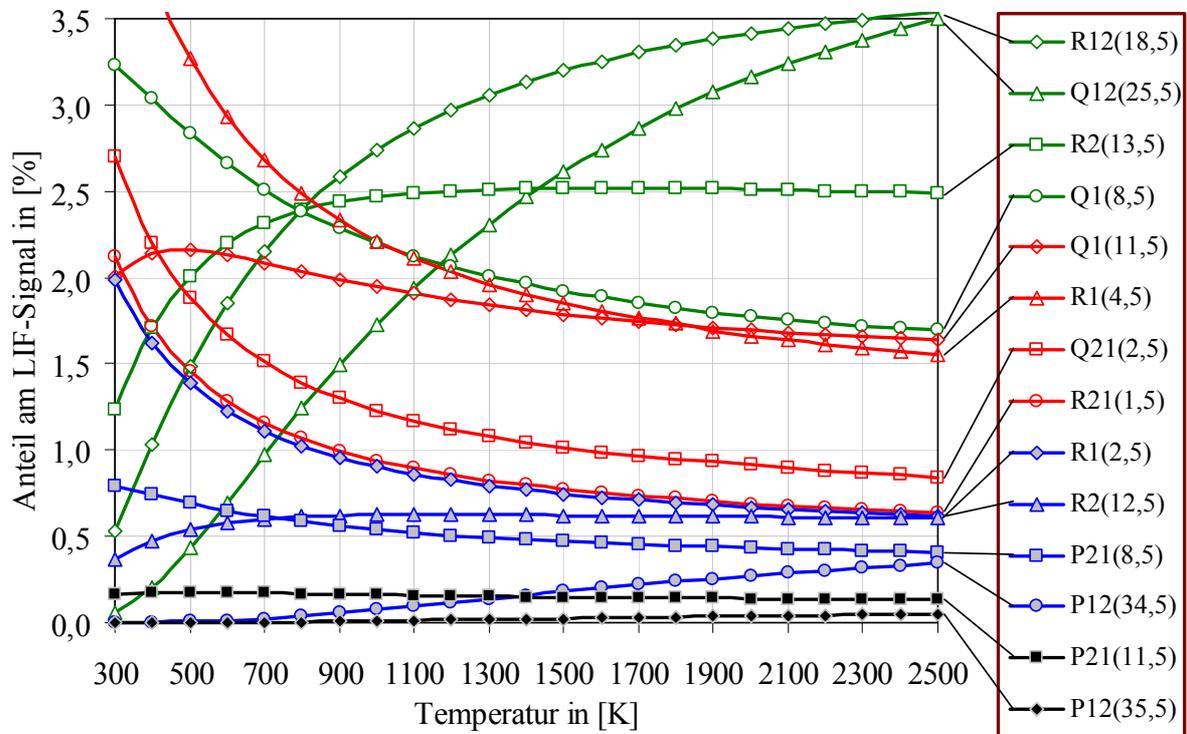


Abb. 3.4.6: Anteil der bei $226,172\text{ nm}$ ($\text{FWHM}: 7\text{ cm}^{-1}$) angeregten NO-Rotationslinien an der gesamten LIF-Signalintensität in Abhängigkeit der Temperatur. Gezeigt sind Rotationslinien mit einem Anteil von 0 bis 3,5 Prozent. Simuliert mit Lifbase [111].

Quenching im NO $A \leftarrow X$ System

Elektronisches Löschen (= „Quenching“) des NO A Zustands durch Stöße mit verschiedenen Spezies, wie z.B. N_2 , O_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O , CO , OH , etc. ist im verbrennungsrelevanten Temperaturbereich bereits ausführlich untersucht worden [44], [143], [173], [188]. Die Quenchraten Q_{21} (auch Quench-Geschwindigkeit oder Stoßlöschraten genannt) hängt dabei von der Temperatur T , vom Druck p und von der örtlichen Zusammensetzung des Gasgemisches ab (Molenbrüche X_i). Um mit der linearen LIF die NO-Konzentration in der Flamme bestimmen zu können, ist die Quenchraten zu berechnen.

Im A Zustand des NO-Moleküls ist im Gegensatz zum A Zustand des OH-Radikals die Quenchraten für alle Übergänge (Rotationslinien) gleich [170], dies vereinfacht die Korrektur des LIF-Signals. Nach [47] setzt sich die Quenchraten Q_{21} aus den Produkten der Teilchendichten n_i mit den Quenchraten-Koeffizienten $k_{Q,i}$ der verschiedenen Stoßpartner i zusammen:

$$Q_{21} = \sum_i n_i \cdot k_{Q,i} = \sum_i n_i \cdot \sigma_{Q,i} \cdot v_i \quad (3.62)$$

Der Quenchraten-Koeffizient (auch Quenchgeschwindigkeits-Koeffizient genannt) besteht aus dem Quench-Querschnitt $\sigma_{Q,i}$ und der mittleren relativen Geschwindigkeit v_i zwischen Stoßpartner i und dem gequenchten Molekül. v_i ist eine temperaturabhängige Größe und kann mit Hilfe der reduzierten Masse μ mit

$$v_i = \left[\frac{8kT}{\pi\mu} \right]^{1/2} \quad (3.63)$$

beschrieben werden. In der Literatur gibt es Modelle, die den Einfluss der Temperatur und der Stoßpartner i auf den Quench-Querschnitt beschreiben [132], [133] [134]. Im Quench-Modell nach [132] werden 5 Klassen von Stoßpartnern, je nach Art der Interaktion, unterschieden und dazu numerische Gleichungen angegeben. Eine Zusammenfassung der verschiedenen Daten und Modelle ist in [170] gegeben.

In Tab. 3.4.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten numerischen Ausdrücke zur Berechnung der Quenchraten-Koeffizienten $k_{Q,i}$ der wichtigsten Moleküle in einer Methan-Luft-Flamme gegeben (nach [170]). Die Quench-Querschnitte von N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O und CO sind temperaturabhängig.

Stoßpartner i	Quench-Querschnitt $\sigma_{Q,i}$ in $[\text{\AA}^2]$	Quenchraten-Koeffizient $k_{Q,i}$ in $[10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$
N_2	$0,88 \exp(-1440/T) + 3,1 \exp(-4800/T)$	$3,82 \sigma_Q T^{0,5}$
O_2	$21 \exp(27/T)$	$3,70 \sigma_Q T^{0,5}$
CH_4	0,1	$4,50 \sigma_Q T^{0,5}$
CO_2	$38 \exp(157/T)$	$3,45 \sigma_Q T^{0,5}$
H_2O	$26 \exp(412/T)$	$4,34 \sigma_Q T^{0,5}$
CO	$5,8 + 5,3 \exp(-2100/T) + 22,1 \exp(-4200/T)$	$3,82 \sigma_Q T^{0,5}$
OH	72	$4,42 \sigma_Q T^{0,5}$

Tab. 3.4.2: Berechnung der Quench-Querschnitte und Quenchraten-Koeffizienten für wichtige Stoßpartner i in einer Methan-Luft-Flamme nach [170].

In Abb. 3.4.7 sind die Quenchraten-Koeffizienten über der Temperatur in $[10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}]$ graphisch dargestellt. Der Quenchraten-Koeffizienten $k_{Q,i}$ zeigt für die Moleküle H_2O und CO_2 im gesamten, verbrennungsrelevanten Temperaturbereich einen hohen Wert. Im Rauchgas sowie in Bereichen der Flamme, in denen schon ein Teil des Methans umgesetzt ist, erfolgt das Quenchen hauptsächlich durch H_2O und CO_2 . Der Anteil der beiden Stoßpartner an der Quenchraten Q_{21} liegt im Rauchgas bei über 90 %. In Bereichen mit hoher O_2 -Konzentration trägt auch der Sauerstoff merklich zur Quenchraten bei. Für das CO -Molekül gilt ähnliches wie für O_2 , jedoch wurden in der Brennkammer nur sehr geringe CO -Konzentrationen gemessen. Der Quenchraten-Koeffizient des Stickstoffs ist im Vergleich zu dem des H_2O oder CO_2 klein, ist aber bei höheren Temperaturen aufgrund der hohen N_2 -Konzentration in der Flamme geringfügig am Löschprozess beteiligt. Quenching durch CH_4 ist sehr schwach und auch bei höheren Konzentrationen zu vernachlässigen.

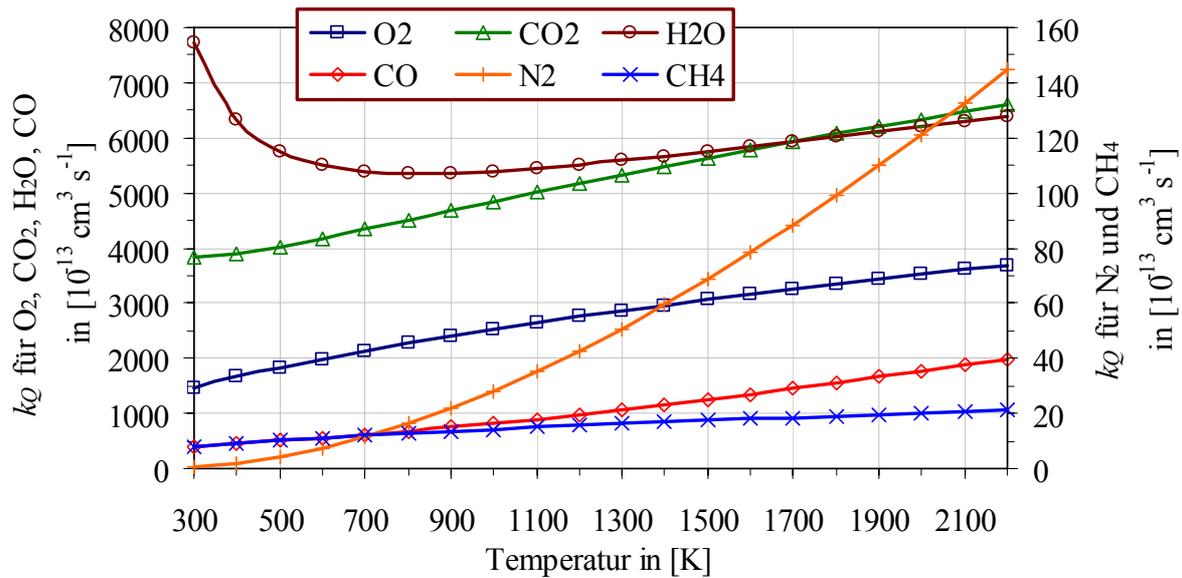


Abb. 3.4.7.: Quenchraten-Koeffizienten k_Q für O_2 , CO_2 , H_2O , CO (links aufgetragen) und N_2 und CH_4 (rechts) über der Temperatur. Berechnet nach [170].

Aus Gleichung (3.62) mit den Werten aus Tab. 3.4.2 kann die Quenchraten Q_{21} in Abhängigkeit der Temperatur für jede Gaszusammensetzung in der Brennkammer bestimmt werden. Abb. 3.4.8 zeigt Quenchraten beispielhaft für zwei Gaszusammensetzungen, gerechnet für Verbrennung von Erdgas in Luft mit einer Luftzahl $\lambda = 1,05$:

- 1) Mischungszone: Es liegen nur Edukte vor, die Reaktion hat noch nicht begonnen (71,8 % N_2 , 19,1 % O_2 und 9,1 % CH_4).
- 2) Rauchgaszone: Das Methan ist vollständig umgesetzt (71,8 % N_2 , 0,9 % O_2 , 18,2 % H_2O und 9,1 % CO_2).

Die Quenchraten sind für die Rauchgaszone um den Faktor 2,9 (bei 1000 K) und 2,4 (bei 2000 K) größer als die der Edukte. Mit steigender Temperatur nimmt Q_{21} ab.

Berechnet man den Einfluss der Quenchraten auf das relative LIF-Signal aus Abb. 3.4.4 bei konstanter NO -Konzentration im Messvolumen, so zeigt sich, dass der Löschprozess die Temperaturabhängigkeit des LIF-Signals aufgrund der $1/Q$ -Beziehung (Gleichung (3.56)) mindert.

In Abb. 3.4.8 ist das relative LIF-Signals (bezogen auf 300 K), korrigiert um den Faktor $1/Q$, für die Mischungszone (S/Q Mischungszone) und die Rauchgaszone (S/Q Rauchgaszone) dargestellt. Das relative LIF-Signal, gerechnet für die Rauchgaszone, nimmt zwischen 700 K und 1700 K um ca. 60 % ab. Im Vergleich dazu beträgt die berechnete Minderung des LIF-Signals ohne Quenching ca. 80 % (Abb. 3.4.4, LIF-Signal bei konstanter Konzentration).

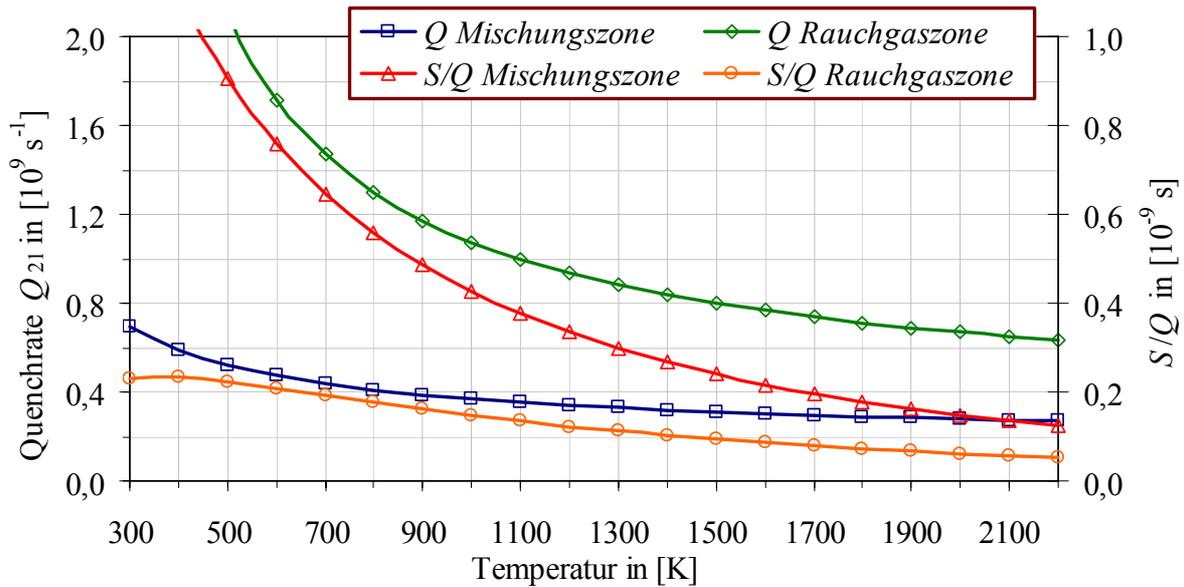


Abb. 3.4.8.: Links aufgetragen: Quenchraten gerechnet für die Mischungszone (Q Edukte) und die Rauchgaszone (Q Produkte). Rechts: Relative LIF-Signalintensität S bei konstanter Teilchendichte im Messvolumen, korrigiert um den Faktor $1/Q$.

Kalibrierung des NO-Signals

Aus Gleichung (3.56) wird hier eine Abhängigkeit der LIF-Signalintensität S_{LIF} von der NO-Konzentration [NO], der Temperatur T und den Molenbrüchen X_i der verschiedenen Stoßpartner entwickelt:

$$S_{LIF} = C_{LIF,2} \cdot [NO] \cdot \frac{S_{LIF,300}(T)}{Q_{21}(T, X_i)} \cdot I_v \quad (3.64)$$

$S_{LIF,300}(T)$ gibt die Temperaturabhängigkeit des LIF-Signals bei konstanter NO-Konzentration im Messvolumen wieder (Gleichung (3.61)). Die Quenchrates $Q_{21}(T, X_i)$ ist aus Gleichung (3.62) und Tab. 3.4.2 zu berechnen und die Laserintensität I_v wird während der Versuche mit aufgezeichnet. In der neuen Konstanten $C_{LIF,2}$ sind die Aufbau-Konstante $C_{LIF,1}$ und die versuchsabhängigen Parameter Ω , L und A aus Gleichung (3.56) zusammengefasst. $C_{LIF,2}$ enthält auch einen konstanten Anteil, der die Umrechnung auf den relativen Wert $S_{LIF,300}(T)$ und die Konzentration [NO] berücksichtigt.

Zur Bestimmung der NO-Konzentration in der Brennkammer wird nun eine Referenzmessung (*REF*) durchgeführt, um die Konstante $C_{LIF,2}$ zu eliminieren. Dazu erfolgt in der Rauchgaszone der Versuchsbrennkammer eine NO-Konzentrationsmessung mit einer wassergekühlten Absaugsonde (Ebene 6, 2,75 m über Brenner, siehe Abschnitt 5.1.1). Bei gleichen Versuchsbedingungen wird die LIF-Signalintensität aus der Fläche unter der einhüllenden Kurve der Emissionen in der $A \rightarrow X$ (0,1) Bande bestimmt. Aus der Referenzmessung ist nun bekannt, welche LIF-Signalintensität $S_{LIF,REF}$ welcher NO-Konzentration $[NO]_{REF}$ entspricht. Zusätzlich muss die Temperatur am Messort bekannt sein. Der Messort der Referenzmessung ist so gewählt, dass die Verbrennungsreaktionen weitestgehend abgeschlossen und die Temperaturschwankungen möglichst gering sind. Setzt man das gemessene NO-LIF-Signal S_{LIF} ins Ver-

hältnis zur Referenzmessung (*REF*), dann gilt für die NO-Konzentration $[NO]$ folgender Ausdruck:

$$[NO] = \frac{S_{LIF}}{S_{LIF,REF}} \cdot K_N \cdot K_I \cdot K_Q \cdot [NO]_{REF} \quad , \quad (3.65)$$

mit den Korrekturfaktoren

$$K_N = \frac{S_{LIF,300,REF}(T_{REF})}{S_{LIF,300}(T)} \quad , \quad (3.66)$$

$$K_I = \frac{I_{REF}}{I} \quad \text{und} \quad (3.67)$$

$$K_Q = \frac{Q_{21}(T, X_i)}{Q_{21,REF}(T_{REF}, X_{i,REF})} \quad . \quad (3.68)$$

Der Korrekturfaktor K_N erfasst die Änderung der theoretischen LIF-Signalausbeute mit der Temperatur bei konstanter NO-Konzentration, ohne Quenching ($S_{LIF,300}$ und $S_{LIF,300,REF}$ aus Gleichung (3.61)). K_I berücksichtigt eine eventuelle Änderung der Laserintensität zwischen NO-Messung und Referenzmessung. Mit dem Faktor K_Q wird der Einfluss durch Quenching korrigiert (Q_{21} aus Gleichung. (3.62) und Tab. 3.4.2).

Aus den Flächen des NO $A \rightarrow X$ (0,1) Peaks wird die LIF-Signalintensitäten S_{LIF} für jeden Ort x entlang der Weglänge des Lasers im Messvolumen bestimmt. Die Länge des Messvolumens beträgt 300 mm, dies entspricht aufgrund der Optik 384 Pixel auf dem CCD-Chip. Aus den Signalen wird anschließend die örtliche Konzentrationsverteilung errechnet.

Gleichung (3.65) gilt nur für Einzelschuss-Messungen, d.h. NO-Verteilung und Temperaturverteilung werden zeitaufgelöst und simultan bestimmt. Für die verschiedenen Messungen in der Brennkammer sind jedoch nur die Mittelwerte des NO-LIF-Signals, die Mittelwerte der Temperatur und die Standardabweichungen der Temperatur (aus den Rayleigh-Messungen) bekannt. Wird die NO-Konzentration in Gleichung (3.65) aus den Mittelwerten der Temperatur berechnet, ergibt sich ein Fehler. Dieser kann nach [139] mit Hilfe der mittleren Temperatur \bar{T} und der Varianz der Temperatur $Var(T)$ abgeschätzt und korrigiert werden. Die Varianz folgt aus der Standardabweichung δ_T der Temperatur in Gleichung (3.41). Für den Mittelwert einer Funktion $F(T)$ gilt näherungsweise:

$$\overline{F(T)} = F(\bar{T}) + \frac{1}{2} F''(\bar{T}) \cdot Var(T) \quad . \quad (3.69)$$

Terme der Taylorreihe ab 3. Ordnung sind vernachlässigt. Zur Korrektur des Fehlers in Gleichung (3.65), der aufgrund der Verwendung der gemittelten Temperaturen entsteht, wird Gleichung (3.64) nach $[NO]$ umgestellt. Der Term $F(T, X_i)$ beschreibt die Abhängigkeit von Q_{21} und $S_{LIF,300}$ von der Temperatur und den Molenbrüchen X_i :

$$[NO] = \frac{1}{C_{LIF,2} I_v} S_{LIF} \cdot \frac{Q_{21}(T, X_i)}{S_{LIF,300}(T)} = \frac{1}{C_{LIF,2} I_v} S_{LIF} \cdot F(T, X_i) \quad . \quad (3.70)$$

Der Mittelwert der NO-Konzentration $[\overline{NO}]$ errechnet sich nun aus den Mittelwerten der Temperatur, den Molenbrüchen der verschiedenen Stoßpartner und der Varianz der Temperatur aus

$$[\overline{NO}] = \frac{1}{C_{LIF,2} I_v} S_{LIF} \cdot F(\bar{T}, X_i) \cdot k_T(\bar{T}, X_i, Var(T)) \quad , \quad (3.71)$$

mit dem Korrekturfaktor k_T :

$$k_T = \left(1 + \frac{\frac{1}{2} F''(\bar{T}, X_i) \cdot Var(T)}{F(\bar{T}, X_i)} \right) \quad . \quad (3.72)$$

Hier ist die Korrektur des Fehlers nur aus der Varianz $Var(T)$ und der mittleren Temperatur \bar{T} berechnet. Schwankungen von X_i und S_{LIF} sind vernachlässigt. Aufgrund der Abhängigkeit des Korrekturfaktors k_T von den Molenbrüchen X_i der verschiedenen Stoßpartner am Messort errechnet sich für jede Gaszusammensetzung ein eigener Korrekturfaktor.

Abb. 3.4.9 zeigt den prozentualen Fehler der [NO]-Konzentration in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur und deren Standardabweichung (bezogen auf $F(\bar{T}, X_i)$) in verschiedenen Flammenzonen.

Der Fehler wurde für 3 verschiedene Gaszusammensetzungen berechnet (Luftzahl $\lambda = 1,05$):

- 1) Mischungszone: 71,8 % N₂, 19,1 % O₂ und 9,1 % CH₄ (Abb. 3.4.9 oben).
- 2) 50 Prozent des Methans sind umgesetzt: 71,8 % N₂, 10,0 % O₂, 4,55 % CH₄, 9,1 % H₂O und 4,55 % CO₂ (Abb. 3.4.9 Mitte).
- 3) Rauchgaszone: 71,8 % N₂, 0,9 % O₂, 18,2 % H₂O und 9,1 % CO₂ (Abb. 3.4.9 unten).

Für die drei Gaszusammensetzungen ist der Fehler jeweils positiv und liegt im betrachteten Bereich (mittlere Temperatur: 600 bis 2000 K, Standardabweichung: 0 bis 300 K) zwischen null und acht Prozent.

Der prozentuale Fehler, der aufgrund der Berechnung der NO-Konzentration aus den mittleren Temperaturen entsteht, wird hier betrachtet, um die Größenordnung dieses Fehlers aufzuzeigen. Des Weiteren ist es möglich, mit dem dargestellten Verfahren den Fehler zu korrigieren.

Dieser Fehler hat nichts mit der absoluten Messgenauigkeit des Messsystems zu tun. Bei den in Abschnitt 5 durchgeführten NO-Messungen ist die absolute Messgenauigkeit nicht entscheidend. Vielmehr interessieren die relativen Änderungen der NO-Konzentration bei den sich ändernden Randbedingungen. Der dabei gemachte absolute Fehler hat innerhalb einer Messebene in etwa die gleiche Größenordnung und wird in Kapitel 5.7 abgeschätzt.

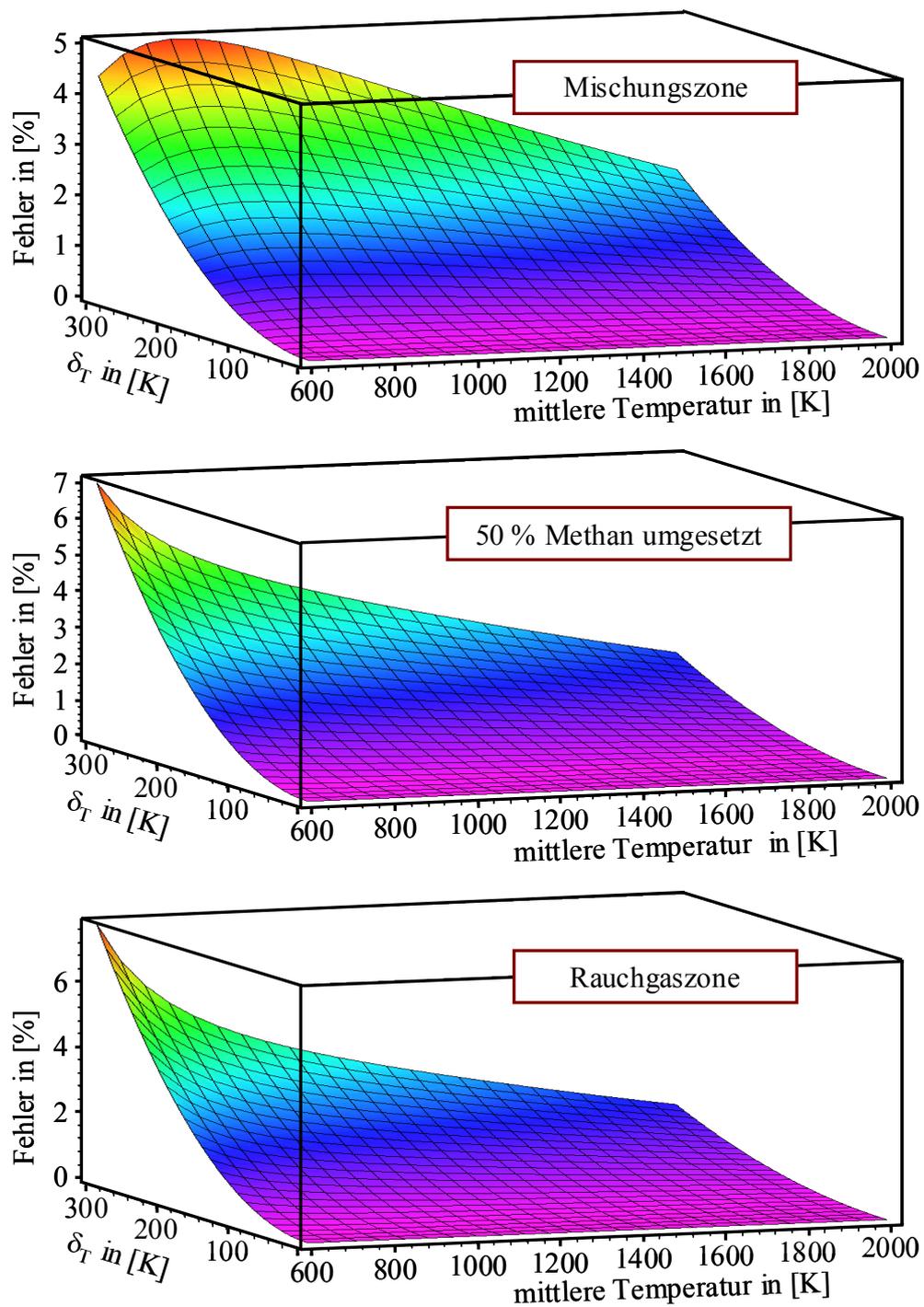


Abb. 3.4.9: Prozentualer Fehler der NO-Konzentrationsmessung [NO] aufgrund der Berechnung aus den mittleren Temperaturen, aufgetragen über der mittleren Temperatur und deren Standardabweichung δ_T . Oben: Fehler in der Mischungszone (noch keine Reaktion). Mitte: Fehler bei Umsetzung von 50 Prozent des Methans. Unten: Fehler in der Rauchgaszone (Reaktion abgeschlossen).

Um die mittlere NO-Konzentration mit Hilfe der mittleren Temperaturen bestimmen zu können, wird Gleichung (3.65) um den Korrekturfaktor K_T erweitert. K_T erfasst den Fehler aus der NO-Messung und der entsprechenden Referenzmessung:

$$[\overline{NO}] = \frac{S_{LIF}}{S_{LIF,REF}} \cdot K_N(\bar{T}) \cdot K_I \cdot K_Q(\bar{T}) \cdot K_T(\bar{T}, X_i, Var(T)) \cdot [\overline{NO}]_{REF} \quad (3.73)$$

mit

$$K_T = \frac{k_T(\bar{T}, X_i, Var(T))}{k_{T,REF}(\bar{T}_{REF}, X_{i,REF}, Var(T_{REF}))} \quad (3.74)$$

3.5 Versuchsaufbau und Messkomponenten

Der folgende Abschnitt beschreibt den allgemeinen Versuchsaufbau für die Experimente an Laborflammen und einer 200 kW-Versuchsbrennkammer sowie die einzelnen Komponenten wie Laser, Optik, intensivierte CCD-Kamera, Spektrograph, Objektive und die Steuerung der Experimente.

3.5.1 Versuchsaufbau

In Abb. 3.5.1 ist der experimentelle Aufbau für die spektral aufgelösten laseroptischen Messungen mit dem mittelbandigen OPO (Optical Parametric Oscillator, Typ II) Lasersystem dargestellt. Kernstück des Aufbaus ist die Laser-Einheit, ein gepulster Nd:YAG Laser mit OPO- und SHG-Einheit (siehe Abschnitt 3.5.2).

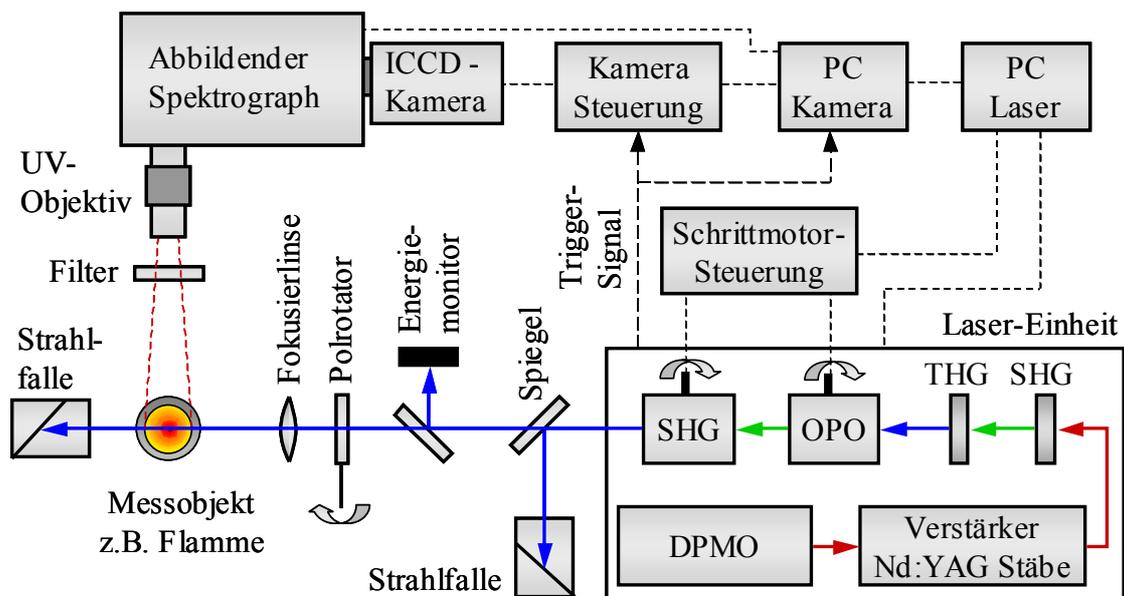


Abb. 3.5.1.: Experimenteller Aufbau für spektral aufgelöste laseroptische Messungen mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem.

Die Hauptkomponenten des Lasers sind der DPMO (Diode-Pumped Master Oszillator), der Nd:YAG Verstärker, der SHG-Kristall (Second Harmonic Generation), der THG-Kristall (Third Harmonic Generation), die OPO-Einheit und die anschließende optionale Verdoppler-Einheit (SHG-Einheit). Die Lasereinheit erzeugt den Laserpuls mit der gewünschten Wellenlänge, Pulsenergie und Pulswiederholfrequenz. Die Steuerung des Lasers erfolgt über einen PC (PC Laser) und die Schrittmotorsteuerung (Einstellung der Wellenlänge).

Je nach Art des Experiments blocken unterschiedliche Filter die unerwünschten Wellenlängen des Lasers. Mit einer Quarzglasscheibe aus Suprasil 1 [123] wird in etwa 3 bis 5 % des Laserlichts ausgekoppelt, um mit einem Energiemonitor die Pulsenergie zu bestimmen. Ein Polarisationsdreher (Polrotator) dreht die Polarisationsrichtung des Laserstrahls und eine Fokussierlinse formt den Strahl (beide Komponenten optional). Nun durchdringt der Laserstrahl das Messvolumen (z.B. Laborflamme, Versuchsbrennkammer) und es wird Streulicht (Rayleigh-, Raman-, LIF-, etc.) induziert. Am Ende des Strahlengangs erreicht das Laserlicht die Strahlfalle.

Die im Messvolumen induzierten Streulichtsignale können optional mit geeigneten Filtern voneinander getrennt werden. Ein für den ultravioletten Wellenlängenbereich optimiertes UV-Objektiv bildet die verbleibenden Streulichtsignale auf den Eintrittsspalt eines abbildenden Spektrographen ab. Der Spektrograph zerlegt die Signale spektral in die verschiedenen Wellenlängen. An der Austrittsebenen des Spektrographen zeichnet eine im UV-Bereich intensivierte CCD-Kamera ein 2-dimensionales Bild auf (1-dimensional orts aufgelöst, 1-dimensional spektral aufgelöst). Der CCD-Chip wird über die Kamerasteuerung und einen PC (PC Kamera) ausgelesen. Das Bild lässt sich anschließend digital weiterverarbeiten und auswerten.

In den nächsten Kapiteln sind die einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus ausführlich beschrieben.

3.5.2 *Mittelbandiger OPO (Typ II) Laser*

Bei dem mittelbandigen OPO (Optical Parametric Oscillator, Typ II) Laser handelt es sich um ein gepulstes Lasersystem. Es ist ein Infinity 40-100 Nd:YAG Laser der Firma Coherent mit Verdopplerkristall (SHG) und Mischkristall (THG) [125]. In den Laser integriert sind der abstimmbare OPO-Kristall (OPO-Einheit) und eine weitere Verdopplereinheit (SHG-Einheit).

Den schematischen Aufbau des Lasers zeigt Abb. 3.5.2. Der dioden-gepumpte Master Oszillator (DPMO) ist ein unabhängiger, gütegeschalteter (Q-switched) Einfrequenz-Ringlaser. Der TEM₀₀-Ausgangspuls weist eine Pulslänge von 8 ns und eine Wellenlänge von 1064 nm auf. Rückreflexionen in den DPMO verhindert der Faraday-Isolator. Nach dem DPMO wird das Gauß-Profil des Laserstrahls mit einer Streulinse, einer Blende, einer Kollimatorlinse und dem Vakuum-Spatial-Filter annähernd zu einem Flat-Top-Profil umgewandelt. Dies ermöglicht maximale Verstärkung in der wassergekühlten Verstärkeranordnung, bestehend aus 2 Nd:YAG Stäben und der Blitzlampe. Nachdem der Laserstrahl den ersten Verstärkerstab passiert hat, wird er über ein Relay-System (Sammellinse, Vakuumzelle, Spiegel, Vakuumzelle, Sammellinse, 90°-Polarisationsrotator) auf den zweiten Stab abgebildet. Die Drehung der Polarisationsrichtung um 90° bewirkt eine Reduktion der Depolarisation, die aufgrund der thermisch induzierten Doppelbrechung im Nd:YAG-Stab entsteht. Der Strahl durchquert den zweiten Stab sowie ein $\lambda/4$ -Plättchen; eine Sammellinse fokussiert den Strahl anschließend in eine SBS-Zelle (engl. Stimulated Brillouin Scattering).

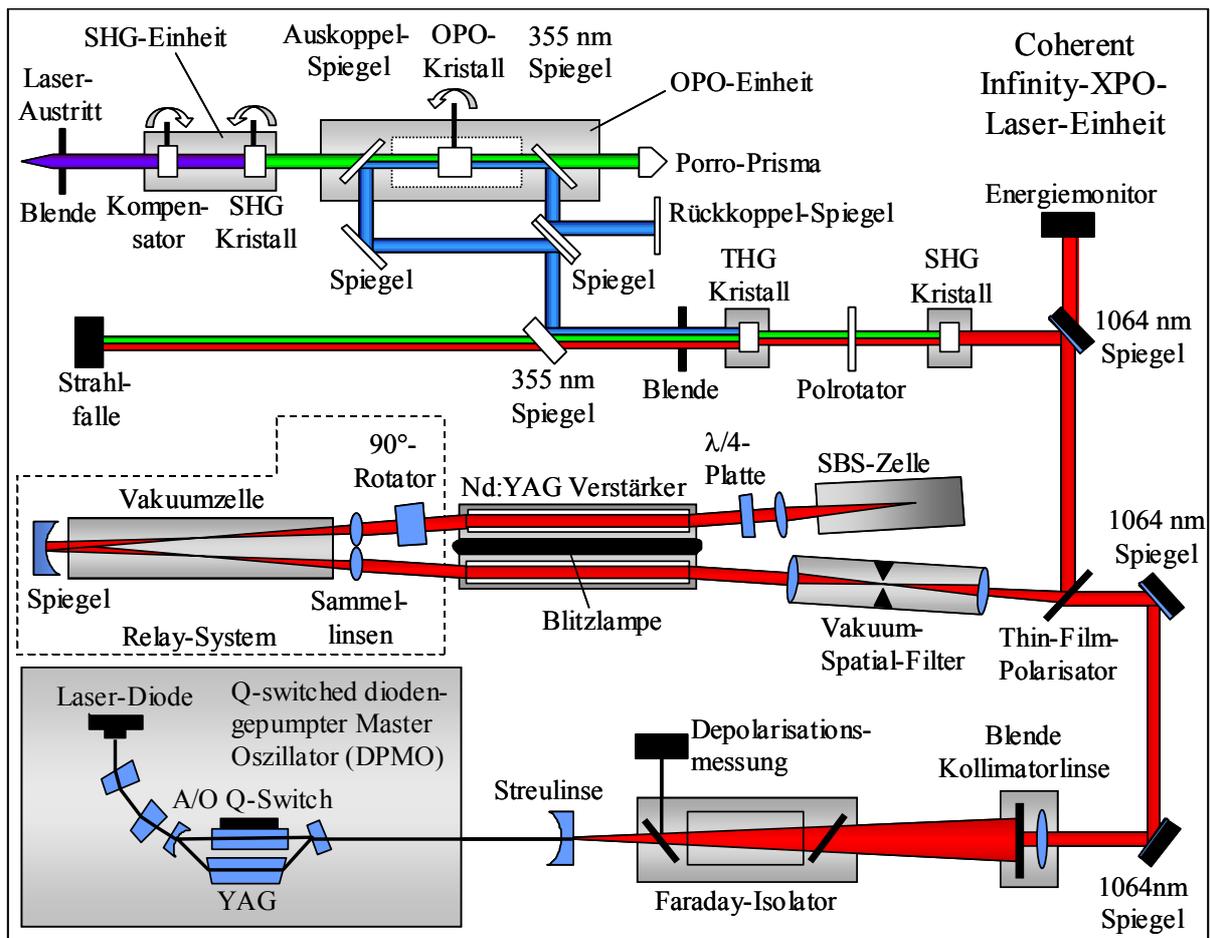


Abb. 3.5.2: Coherent-Infinity-XPO-Lasereinheit: Diodengepumpter Nd:YAG Laser mit SHG- und THG-Kristall, mittelbandiger OPO (Typ II) Einheit und nachfolgender SHG-Einheit.

Die SBS-Zelle wirkt als phasenkonjugierender Spiegel. Nun wird der phasenkonjugierte Strahl den Weg des einfallenden Strahls zurück reflektiert. Das $\lambda/4$ -Plättchen dreht die Polarisationsrichtung auf 90° relativ zum einfallenden Strahl. Beim Durchgang durch die beiden Nd:YAG-Stäbe wird das Laserlicht ein zweites Mal verstärkt und danach mit einem Thin-Film-Polarisator ausgekoppelt. Der Laserpuls ist hier vertikal polarisiert, hat eine Wellenlänge von 1064 nm, eine Pulsenergie von maximal 600 mJ/Puls bei 20 Hz Pulsfrequenz und eine Pulsdauer von 3,5 ns. 95 % der Pulsenergie liegen innerhalb eines Radius von 5,5 mm; der Laserstrahl weist hier ein Flat-Top-Profil auf. Ein Energiemonitor überwacht die eingestellte IR-Pulsenergie [127].

Nun wird der IR-Laserstrahl einer Frequenzverdoppelung in einem SHG-Kristall (Second Harmonic Generation, Typ I) unterzogen. Der Kristall ist ein BBO-Kristall (Beta-Bariumborat, BaB_2O_4), bei dem das Phase-Matching über den Kippwinkel des Kristalls abgestimmt wird. Bei der hier durchgeführten Frequenzverdoppelung bleibt die Polarisation der Fundamentalen (1064 nm) unverändert, die Polarisation der 2. Harmonischen (532 nm) steht senkrecht zur Fundamentalen. Die Pulsenergie der 2. Harmonischen beträgt maximal 300 mJ/Puls bei 20 Hz Pulsfrequenz und einer Pulsdauer von 3,0 ns [108], [186].

Ein Polrotator dreht die Polarisationsrichtung der Fundamentalen um 90° in die Horizontale (gleiche Richtung wie 2. Harmonische). Danach werden die Fundamentale und die 2. Harmonische in einem THG-Kristall (Third Harmonic Generation, Typ I, BBO-Kristall) frequenzgemischt. Die 3. Harmonische hat eine Wellenlänge von 354,7 nm, eine Pulsenergie von maximal 240 mJ bei 20 Hz bei einer Pulsdauer von 3,0 ns. Die 3. Harmonische wird über einen dichroitischen Spiegel von der Fundamentalen und der 2. Harmonischen getrennt und in die OPO-Einheit eingekoppelt.

Der optisch parametrische Oszillator (OPO) besteht aus dem optisch gepumpten Medium, einem nichtlinearen Kristall (BBO, Beta-Bariumborat, BaB_2O_4), innerhalb eines optischen Resonators. Ein Pumpstrahl der Wellenlänge λ_{Pump} (354,7 nm, Pumpwellenlänge) generiert unter Beachtung von Energie- und Impulserhaltung über den spontanen parametrischen Prozess Photonenpaare der Wellenlänge λ_{Signal} und λ_{Idler} (Signalwellenlänge und Idlerwellenlänge). Der spontane parametrische Prozess genügt der Bedingung [128]:

$$1/\lambda_{\text{Pump}} = 1/\lambda_{\text{Signal}} + 1/\lambda_{\text{Idler}} \quad . \quad (3.75)$$

Dies bedeutet, dass neben dem kurzwelligen sichtbaren Licht auch langwelliges IR-Licht entsteht.

Im optischen Resonator, bestehend aus Porro-Prisma und Auskoppelspiegel, wird die erzeugte Wellenlänge λ_{Signal} weiter verstärkt. Hohe Konversionseffizienz wird erreicht, wenn sich die erzeugende Polarisationswelle und die erzeugte elektromagnetische Welle mit der selben Phasengeschwindigkeit durch das Medium bewegen. Dazu müssen die k -Vektoren (Wellenvektoren, $k = 2\pi n_B/\lambda$) der beteiligten Wellen die Beziehung $\mathbf{k}_{\text{Pump}} = \mathbf{k}_{\text{Signal}} + \mathbf{k}_{\text{Idler}}$ erfüllen, die als Phasenanpassungsbedingung (engl. phase matching) bezeichnet wird und Ausdruck der Impulserhaltung ist. Diese kann aufgrund der Dispersion nur in doppelbrechenden Medien exakt erfüllt werden. Dabei wird die Wellenlängenabhängigkeit der Phasengeschwindigkeit durch ihre Polarisationsabhängigkeit kompensiert [153].

Die erzeugten Wellenlängen können durch Variation der Ausbreitungsrichtung der Wellen im Kristall in weiten Grenzen eingestellt werden, worin der große Nutzen der optisch parametrischen Oszillation liegt. Der Abstimmbereich der Signalwellenlänge reicht von etwa 670 nm bis 420 nm.

Bei dem verwendeten System erreicht man die Phasenanpassung durch die so genannte „Typ II“- Phasenanpassungsbedingung, d.h. die Polarisationsrichtung von Pump- und Idlerwellenlänge steht senkrecht zur Symmetrieachse des Kristalls, die Polarisationsrichtung der Signalwellenlänge liegt parallel zur Symmetrieachse. Der Vorteil der „Typ II“- Phasenanpassung liegt in der relativ konstanten Linienbreite über den gesamten Abstimmbereich der Signalwellenlänge (etwa 8 cm^{-1} bei 670 nm und 5 cm^{-1} bei 420 nm). Aufgrund dieser Linienbreite ist der optische parametrische Oszillator ein so genannter „mittelbandiger“ OPO. Mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) System werden Pulsenergien von etwa 27 mJ/Puls bei 470 nm und 20 Hz Pulsfrequenz erreicht, die Pulsenergie sinkt bis auf etwa 2,5 mJ/Puls bei 670 nm und 20 Hz ab (siehe Abb. 3.5.3, links).

Über den Auskoppelspiegel verlässt die Signalwelle die OPO-Einheit. Optional ist eine Verdopplereinheit (SHG-Einheit), bestehend aus SHG-Kristall und Kompensatorkristall, nachgeschaltet (siehe Abb. 3.5.2). Damit kann die Laserwellenlänge auch im UV-Bereich abgestimmt werden. Der Abstimmbereich reicht von ca. 330 nm bis 210 nm. Im UV-Bereich beträgt die maximale Pulsenergie ca. 4,4 mJ/Puls bei 245 nm und 20 Hz (Abb. 3.5.3, rechts).

Die Pulsdauer liegt bei ca. 3,0 ns. In einem Abstand von 50 cm nach dem Austritt des Laserstrahls ergibt sich ein Laserstrahldurchmesser von 3,3 mm (FWHM).

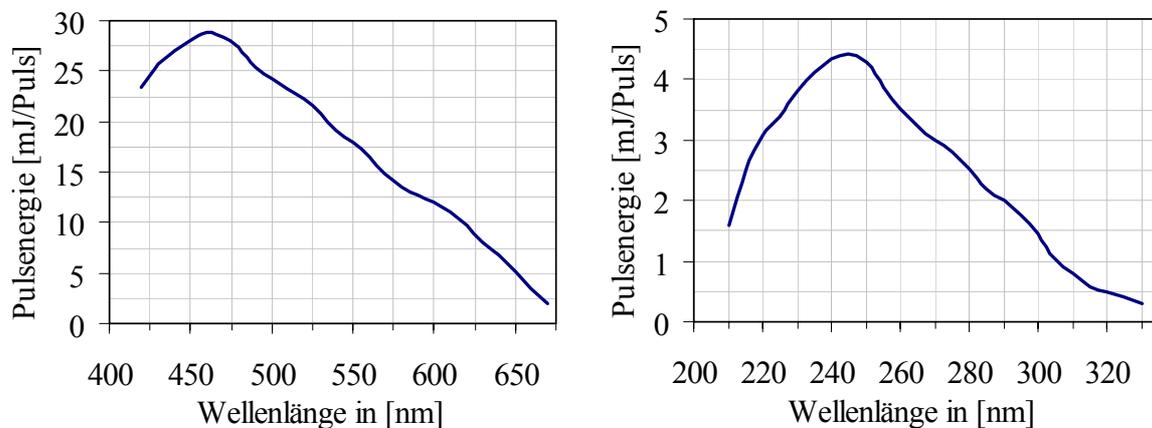


Abb. 3.5.3: Links: Laserpulsenergie im VIS-Bereich nach der OPO-Einheit bei 20 Hz. Rechts: Laserpulsenergie im UV-Bereich nach der OPO- und SHG-Einheit bei 20 Hz.

Die wesentlichen Vorteile des mittelbandigen OPO (Typ II) Systems mit optionaler SHG-Einheit sind:

- 1) Weiter Abstimmbereich der Signalwellenlänge im VIS-Bereich (670 nm bis 420 nm).
- 2) Weiter Abstimmbereich der Idlerwellenlänge im IR-Bereich (2300 nm bis 709 nm).
- 3) Mit eingebauter SHG-Einheit zusätzlich weiter Abstimmbereich der Laserwellenlänge im UV-Bereich (330 nm bis 210 nm).
- 4) Bei eingebauter SHG-Einheit ist simultanes Messen mit Signalwellenlänge und dazu frequenzverdoppeltem Laserlicht möglich.
- 5) Linienbreite von 5 bis 8 cm^{-1} der Signalwellenlänge („mittelbandig“) ermöglicht selektiven Nachweis verschiedener Spezies.
- 6) Aufgrund der Linienbreite des Lasers werden in vielen Fällen mehrere Rotationslinien einer Spezies simultan angeregt. Dies führt zu einer höheren Intensität des LIF-Signals.
- 7) Änderung der Laserwellenlänge durch Kippen des OPO-Kristalls ist innerhalb weniger Sekunden möglich.
- 8) Pulsdauer von 3,0 ns erlaubt zeitaufgelöstes Messen.

Nachteile des Laser-Systems:

- 1) Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Pulsenergie des OPO-Lasers. Während der Versuche musste die Umgebungstemperatur des Lasers konstant gehalten werden, um ein Abfallen der Pulsenergie zu vermeiden.

- 2) Häufiges Kalibrieren der SHG-Einheit (Winkelstellung von SHG- und Kompensatorkristall) erforderlich.

3.5.3 *Optische Komponenten*

Zur Erzeugung des Laserlichtstrahls, der Laserstrahlführung und zur Abbildung der Lichtsignale auf den ICCD-Chip werden verschiedene optische Komponenten eingesetzt. Bei der Auswahl der Linsen, Spiegel und Filter ist die wellenlängenabhängige Transmission oder Reflexion der Komponenten, die im UV- und/oder VIS-Bereich liegen, entscheidend.

Als Material für die verwendeten Linsen sowie für den optischen Zugang der Versuchsbrennkammer, wurde das Quarzglas Suprasil 1 der Firma Heraeus [123] ausgewählt. Die Transmissionswerte von Suprasil 1 liegen im Bereich von 200 nm bis 1000 nm bei etwa 90 % bis 93 %. Bei 180 nm erreicht der Transmissionsgrad noch einen Wert von ca. 87 %. Das Material ist optisch isotrop, mit homogenen Eigenschaften in allen Raumrichtungen. Im Gegensatz zu anderen optischen Gläsern, bei denen der Brechungsindex $n_{B,i}$ im ultravioletten Spektralbereich stark ansteigt, zeigt Suprasil 1 nur einen sehr geringen Unterschied im Brechungsindex ($n_{B,i} = 1,551$ bei 200 nm, $n_{B,i} = 1,462$ bei 500 nm).

Zum Trennen der Signalwellenlänge der OPO-Einheit vom frequenzverdoppelten Laserstrahl nach der SHG-Einheit werden je nach gewählter Wellenlänge verschiedene dielektrische Filter und Spiegel eingesetzt, die für die hohen Pulsenergien des Lasers geeignet sind. Je nach Wellenlänge der im Messvolumen induzierten Streulichtsignale ermöglichen verschiedene Filter wie z.B. dielektrische Filter, Farbglas-Filter (Schwarzglas, UG11 und UG5, Fa. Melles Griot) oder dichroitische Spiegel das Trennen der unterschiedlichen Signale voneinander.

Der Polrotator (Polarisationsdreher) besteht aus Magnesiumfluorid (MgF_2). Er dreht die Polarisationsrichtung des Laserstrahls in die gewünschte Richtung und wird über einen Schrittmotor angesteuert.

3.5.4 *Intensivierte CCD-Kamera (ICCD)*

In den Experimenten werden zwei baugleiche intensivierete CCD-Kameras vom Typ FlameStar II der Firma LaVision GmbH abwechselnd eingesetzt [124]. Die für den UV-Bereich intensivierten CCD-Kameras zeigen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich eine hohe Sensitivität und ermöglichen den Nachweis einzelner Photonen. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, eine extrem kurze Belichtungszeit des CCD-Chips einzustellen. Diese liegt im Bereich weniger Nanosekunden. Das Ausgangssignal der Kameras liegt in digitaler Form vor und eignet sich daher zur Weiterverarbeitung am Computer.

Im Wesentlichen besteht die intensivierete CCD-Kamera aus einem Bildverstärker (BV) mit einstellbarer Verstärkung und dem Peltier-gekühlten CCD-Teil [124]. Der Bildverstärker ist aus drei Hauptbestandteilen aufgebaut: der Photokathode, der Mikrokanalplatte (MCP, engl. micro channel plate), und einem Phosphorschirm. An der Photokathode werden die einfallenden Photonen der Energie $h \cdot \nu$ in Photoelektronen e^- umgewandelt. Abhängig von der gewählten Verstärkung des ICCD-Bildverstärkers erfolgt in der MCP eine Vervielfältigung der Photoelektronen, der Verstärkungsfaktor der MCP liegt im Bereich von 10^3 . Anschließend treffen die Photoelektronen auf eine Phosphorschicht und werden in ein für den CCD-Teil detektierbares Licht umgewandelt. Der CCD-Chip ist fiberoptisch mit dem Bildverstärker verbunden und ist in 384×286 Bildpunkte unterteilt.

Die Ausbeute an Photoelektronen je Photon ist die Quanteneffizienz des Detektors. Sie liegt für die beiden verwendeten Kameras K1 und K2 im Bereich von 200 nm bis 500 nm bei ca. 10 bis 16 %. In Abb. 3.5.4 ist die absolute und relative Quanteneffizienz Q_e der ICCD-Bildverstärker der beiden Kameras in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichts abgebildet. Die relative Quanteneffizienz bezieht sich auf den Maximalwert bei ca. 440 nm (100 %). Bei einer Wellenlänge von 200 nm beträgt die Quanteneffizienz ca. 80 % des Maximalwertes.

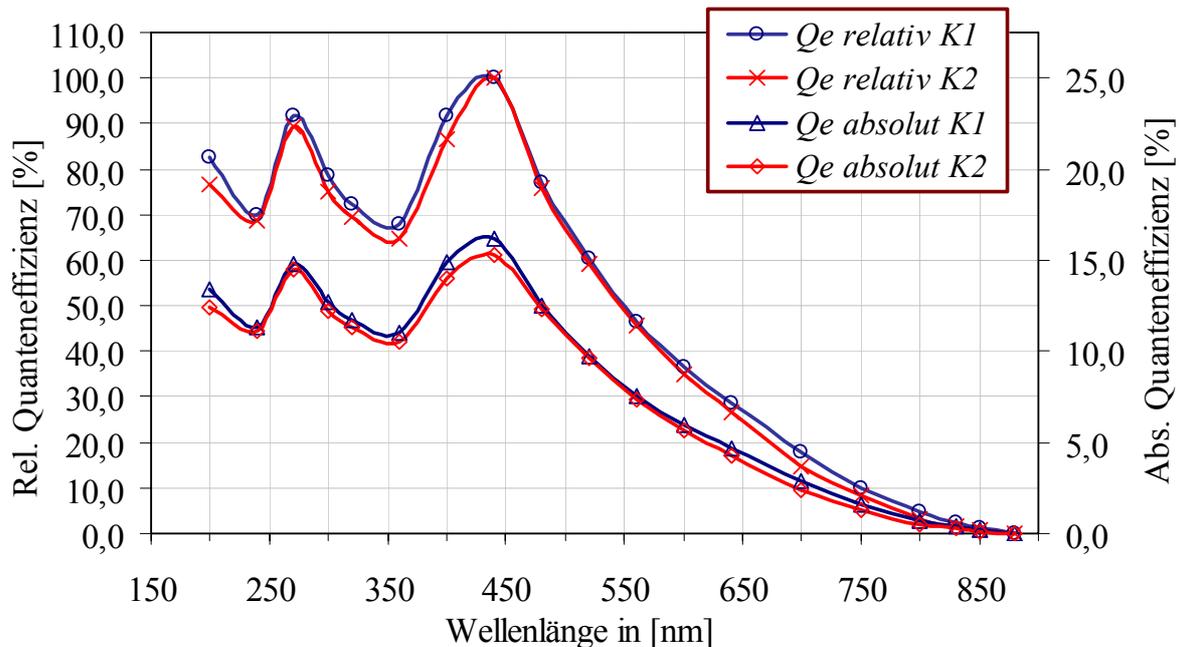


Abb. 3.5.4: Relative und absolute Quanteneffizienz Q_e der ICCD-Bildverstärker der beiden Kameras K1 und K2 in Abhängigkeit der Wellenlänge des einfallenden Lichts.

Für den Nachweis der Streulichtsignale kann die Sensitivität des Bildverstärkers erhöht werden. Abb. 3.5.5 zeigt die absolute und relative Sensitivität der ICCD-Bildverstärker in Abhängigkeit des gewählten Verstärkungsfaktors (Gain von 2 bis 10 dargestellt). Bei einem Verstärkungsfaktor von 10 beträgt die absolute Sensitivität ca. 23 counts pro Photoelektron, dies entspricht dem Bezugswert für die relative Sensitivität (100 %).

Mit den Werten für die Quanteneffizienz Q_e aus Abbildung 3.5.4 und für die Sensitivität S_e aus Abbildung 3.5.5 sowie dem gemessenen Streulichtsignal S kann die Anzahl der in den Bildverstärker einfallenden Photonen $N_{\text{Photon,ICCD}}$ berechnet werden [159]:

$$N_{\text{Photon,ICCD}} = \frac{S[\text{counts}]}{Q_e[\%] \cdot S_e[\text{counts}/\text{Photoelektron}]} \quad (3.76)$$

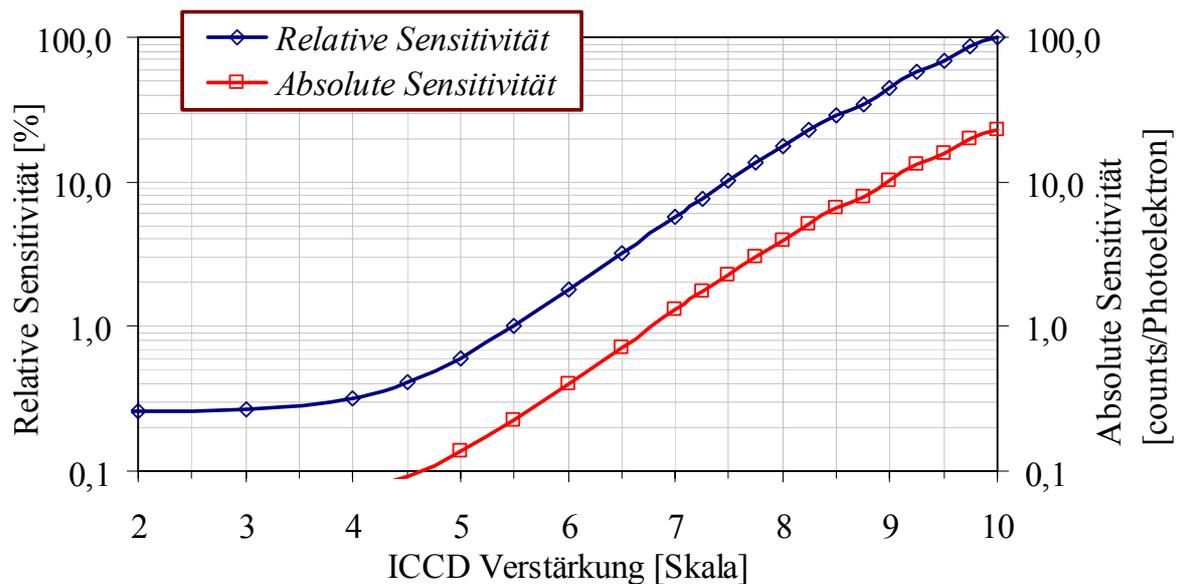


Abb. 3.5.5: Relative und absolute Sensitivität der ICCD-Bildverstärker in Abhängigkeit der gewählten Verstärkung.

Qualität und Genauigkeit des Messsignals hängen stark vom Rauschverhalten des Detektor-Systems ab. Anwendungen mit geringen Lichtintensitäten beeinflussen verschiedene Faktoren des Rauschverhaltens:

1) Rauschen aufgrund der Photonenstatistik

Photonenstatistisches Rauschen (engl. photon shot noise) basiert auf der quantenmechanischen Natur des Lichts. Die Gesamtzahl der von einer stationären Lichtquelle in einem bestimmten Zeitintervall emittierten Photonen variiert entsprechend der Poisson-Verteilung. Genau diese Verteilung zeigen auch die an der Photokathode erzeugten Photoelektronen. Für N erzeugte Photoelektronen ist die statistische Unsicherheit ΔN dieser N Ereignisse $\Delta N = \sqrt{N}$. Daraus ergibt sich der relative Fehler (Signal-Rausch-Verhältnis, SNR) zu:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (3.77)$$

Das photonenstatistische Rauschen ist der dominierende Anteil in den hier durchgeführten Messungen und zugleich unvermeidbar. Statistisch kann dieser Fehler beseitigt werden. Die absolute Sensitivität des Detektors beträgt z.B. bei einem Verstärkungsfaktor von 7,0 (entspricht dem der Rayleigh-Versuche) in etwa 1,3 counts pro Photoelektron. Somit kann aus der gemessenen Signalintensität (z.B. S_{RAY}) die Anzahl der Photoelektronen und daraus der relative Fehler aus der Photonenstatistik bestimmt werden.

2) Dunkelrauschen

Abhängig von der Temperatur weist der CCD-Chip ein unterschiedlich starkes Grundrauschen, auch Dunkelrauschen genannt (engl. dark noise), auf. Der Mittelwert des Dunkel-

rausch-Signals wird vom Messsignal abgezogen, die verbleibende Schwankung des Rauschens kann bei den hier gemessenen hohen Signalintensitäten vernachlässigt werden.

3) Zufällige Emissionen der Photokathode und Ausleserauschen

Fehler, die infolge von zufälligen Emissionen der Photokathode oder während des Auslesens des CCD-Chips auftreten, können bei den gewählten kurzen Belichtungszeiten im Nanosekundenbereich und den hier verwendeten Kameras vernachlässigt werden.

3.5.5 Spektrograph und Objektiv

Vor die intensivierte CCD-Kamera ist ein abbildender Spektrograph der Firma Chromex, Modell 250 IS, geschaltet. Er ermöglicht eine ortstreuere Abbildung des Eintrittsspalts auf die Austrittsebene. Das von der ICCD-Kamera aufgezeichnete, plane Bild der Austrittsebene ist somit in einer Richtung spektral aufgelöst, die dazu senkrechte Koordinate entspricht der Ortskoordinate.

Die optische Konfiguration des Spektrographen entspricht der Czerny-Turner-Konfiguration, die Brennweite f beträgt 250 mm und die Blendenzahl ist $F/4$. In den Versuchen werden verschiedene Beugungsgitter verwendet um das Licht spektral zu zerlegen.

Das Beugungsgitter mit 1200 Linien pro mm (geritzt, engl. ruled) dient zur Untersuchung der Feinstrukturen der Emissionen. Aufgrund der hohen Auflösung ist es einfacher, die verschiedenen Emissionen spektral zu trennen. Die Blazewellenlänge des 1200 l/mm Gitters liegt bei 250 nm. Wegen der hohen Effizienz im UV-Bereich eignet sich das Gitter damit für den Nachweis geringer Signalintensitäten im UV. Im Wellenlängenbereich von 200 nm bis ca. 450 nm liegt die Signalausbeute bei über 50 % (1. Ordnung); bei der Blazewellenlänge von 250 nm beträgt die absolute Effizienz ca. 75 %. In Abb. 3.5.6 ist die relative Effizienz, bezogen auf die Blazewellenlänge des 1200 l/mm Gitters ($1200/250$), über der Wellenlänge des einfallenden unpolarisierten Lichts aufgetragen.

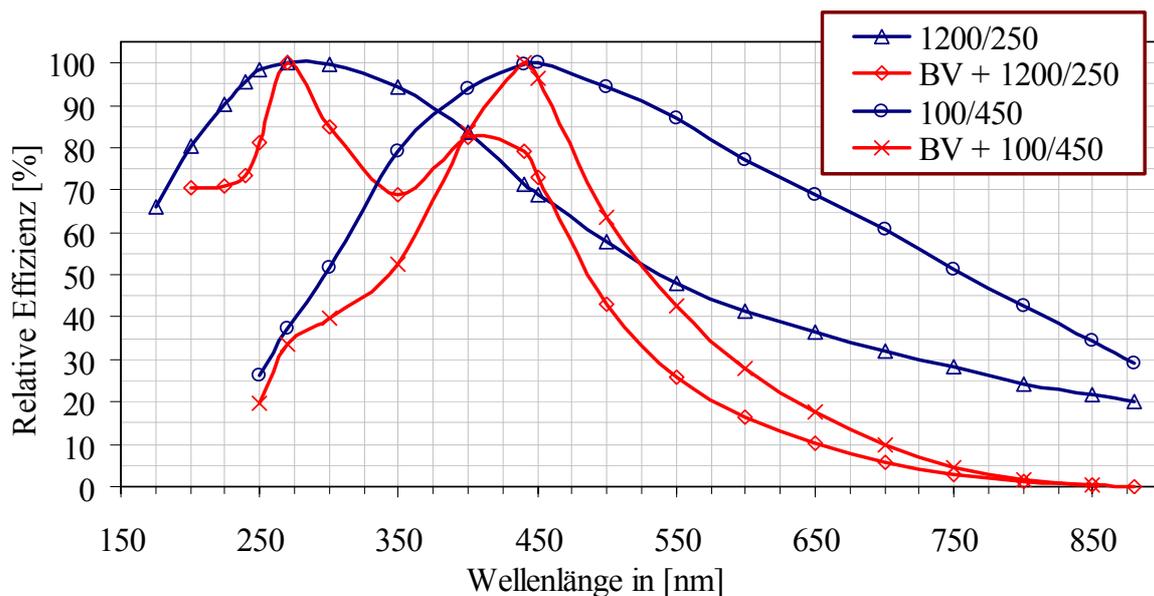


Abb. 3.5.6: Die relative Effizienz des 1200 l/mm und 100 l/mm Gitters sowie die relative Effizienz aus ICCD-Bildverstärker (BV) und jeweiligem Gitter.

Ein weiteres Gitter mit 100 Linien pro mm hat eine Blazewellenlänge von 450 nm mit einer absoluten Effizienz von 73 % (bei 450 nm) für unpolarisiertes Licht. Die relative Effizienz des Gitters ist in Abb. 3.5.6 dargestellt (100/450). Dieses Gitter wird in den Versuchen eingesetzt, um ein möglichst breites Spektrum im nahen UV und im VIS-Bereich aufzuzeichnen. Abb. 3.5.6 zeigt des Weiteren die relative Effizienz, die sich aus der Überlagerung der Kurven für die Quanteneffizienz des ICCD-Bildverstärkers und der beiden eingesetzten Gitter ergibt (BV + 1200/250 und BV + 100/450).

Die spektrale Auflösung des Systems ist hier durch die begrenzte Pixelanzahl des CCD-Chips von 384 x 286 Bildpunkten bestimmt. Um zwei benachbarte Peaks voneinander trennen zu können, müssen sie durch mindestens ein Pixel voneinander getrennt sein.

Mit dem 1200er Gitter erreicht man eine Dispersion (RLD, engl. Reciprocal Linear Dispersion) von 2,5 nm/mm, für das 100er Gitter 30 nm/mm. Mit der Pixelgröße von 23 μm x 23 μm des Chips und dem Reduktionsverhältnis der Faseroptik vom Bildverstärker auf den CCD-Chip von 18/11 wird die maximale spektrale Auflösung des Systems bestimmt. Diese beträgt mit dem 1200 l/mm Gitter ca. 0,2 nm und mit dem 100 l/mm Gitter ca. 2,3 nm (zum Vergleich: Das nominale spektrale Auflösungsvermögen des Spektrographen mit dem 1200 l/mm Gitter und 50 μm Eintrittsspalt beträgt 0,125 nm).

Die Wellenlängenkalibrierung der beiden Gitter erfolgte mit verschiedenen Kalibrierlampen. Um den weiten spektralen Bereich abzudecken wurden folgende Kalibrierlampen eingesetzt:

- 1) eine Quecksilberlampe für die Bereiche 180 nm bis 370 nm und 400 nm bis 440 nm.
- 2) eine Kryptonlampe in den Bereichen 340 nm bis 390 nm und 420 nm bis 460 nm.
- 3) eine Xenonlampe im Bereich 400 nm bis 510 nm.
- 4) eine Neonlampe für die Bereiche 330 nm bis 370 nm und 500 nm bis 710 nm.

Zum Abbilden der Streulichtsignale auf den Eintrittsspalt des Spektrographen wurden Objektive, die für den ultravioletten Wellenlängenbereich ausgelegt und korrigiert sind verwendet. Die Absorptions-Emissions-Spektren an Laborflammen sind mit dem UV-Nikkor der Firma Nikon ($f = 105$ mm, $F/4,5$) aufgenommen. Für die Messungen in der Versuchsbrennkammer ist in Zusammenarbeit mit der Firma Sill Optics [130] ein korrigiertes Objektiv mit einer Brennweite f von 35 mm und einer Blendenzahl von $F/2,5$ entwickelt worden. Dieses Objektiv ermöglicht es, den Laserstrahl in der Brennkammer auf einer Länge von 300 mm zu detektieren (siehe Abb. 5.1.6).

3.5.6 Steuerung der Experimente

Der OPO-Laser wurde in allen Experimenten mit einer festen Pulswiederholffrequenz von 20 Hz betrieben. Vor jedem Laserpuls liefert der Laser zu einem festgelegten Zeitpunkt ein Trigger-Signal für die Kamera-Steuerung und den ICCD-Bildverstärker. Die Verzögerung des Triggersignals (Delay) und die Verschlusszeit des Bildverstärkers (Gate) sind frei einstellbar. Die Verschlusszeit beträgt je nach Versuch zwischen 10 und 100 ns. Über ein weiteres Trigger-Signal des Lasers werden die Aufnahme- und Auslesezyklen der ICCD-Kamera über einen PC (PC-Kamera, Abb. 3.5.1) gesteuert. Ein separater PC (PC Laser) regelt die Pulsenergie und Pulswiederholffrequenz. Das Einstellen der gewählten Wellenlänge des La-

sers erfolgt über eine Schrittmotorsteuerung für die OPO-Einheit und die optionale SHG-Einheit.

3.6 Störeinflüsse

In einer Flamme treten außer den bereits beschriebenen Streulichtsignalen noch weitere Lichtemissionen auf. Diese Signale überlagern sich zum Teil gegenseitig und stören eine Messung. Um laseroptische Messverfahren einsetzen zu können, ist eine genaue Kenntnis über die möglichen Streusignale erforderlich. Erst dann sind etwaige Störeinflüsse zu minimieren oder zu vermeiden. Die wichtigsten Störeinflüsse, wie sie in den untersuchten Flammen auftreten können, sind nachfolgend beschrieben.

Eigenleuchten

Der Begriff Eigenleuchten bezeichnet die optischen Emissionen einer Flamme, die kontinuierlich und ohne Anregung einer äußeren Lichtquelle abgestrahlt werden. Eigenleuchten setzt sich aus der Schwarzkörperstrahlung der Partikel und aus der Chemilumineszenz von Molekülen zusammen. In der Versuchsbrennkammer überwiegt der Einfluss der Chemilumineszenz. Aufgrund chemischer Reaktionen befindet sich ein Teil der Moleküle in einem elektronisch angeregten Zustand. Durch spontane Emission eines Lichtquants kehren einige in den Grundzustand zurück. Dabei ist die Wellenlänge der Emissionen molekulspezifisch. Typische Moleküle, die in einer Methan-Luft-Flamme leuchten, sind OH, CH, CN und C₂.

Störeinflüsse durch Eigenleuchten werden bei gepulsten Lasern vermieden, wenn die Öffnungszeit des Bildverstärkers reduziert wird. Typische Öffnungszeiten liegen im Bereich unter 200 ns.

Mie-Streuung

Tritt bei den Messungen starke Mie-Streuung auf (siehe Abschnitt 3.1 und 3.3), so sind die Messergebnisse fehlerhaft und zu verwerfen.

Eine Korrektur ist nicht möglich. Die Mie-Streuung muss bei den hier durchgeführten Messungen weitestgehend vermieden werden.

Schmalbandige LIF-Interferenzen

Sowohl im Anregungs- als auch im Emissionsspektrum zeigen vor allem zweiatomige Moleküle eine charakteristische, schmalbandige Linienstruktur (siehe Abschnitt 4). Solche LIF-Interferenzen sind oft auf Radikale zurückzuführen, die während der Verbrennungsreaktion gebildet werden. Auch heißer, molekularer Sauerstoff weist im untersuchten Anregungs-Wellenlängenbereich LIF-Interferenzen auf.

Durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge lassen sich schmalbandige LIF-Interferenzen vermeiden oder reduzieren.

Breitbandige LIF-Interferenzen

Im Gegensatz zu vielen zweiatomigen Molekülen weisen komplexere, mehratomige Moleküle ein breitbandiges Absorptions- und Emissionsspektrum auf. Das Fluoreszenz-Spektrum erstreckt sich über einen weiten Wellenlängenbereich. Grund dafür sind die vielen möglichen Energieniveaus und Rotationsübergänge, die sich überlappen.

Verursacher der breitbandigen LIF-Interferenzen in Flammen können z.B. polyaromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe (C_xH_y) sein [56], [71], [116]. Polyaromatische Kohlenwasserstoffe treten vermehrt in teilvorgemischten oder Diffusionsflammen auf. Sie entstehen aus den Kohlenwasserstoffen in den brennstoffreichen Zonen der Flamme. In einer Methan-Luft-Flamme treten diese hauptsächlich bei der Rußbildung auf.

Auch durch eine Feinabstimmung des Lasers kann eine vorhandene breitbandige LIF-Interferenz nicht reduziert werden.

In der 200 kW Erdgas-Luft-Flamme trat keine erkennbare Rußbildung auf. Störeinflüsse durch breitbandige LIF-Interferenzen konnten nicht festgestellt werden.

3.7 Korrekturverfahren

Aus den Rohbildern der ICCD-Kamera können die Messgrößen nicht direkt abgelesen werden. Während der Messungen können Fehler infolge fehlerhafter Komponenten, physikalischer Effekte, Schwankungen der Laserintensität, etc. entstehen. Solche Fehler sind zu korrigieren.

Im Folgenden sind die bei der Auswertung der Messergebnisse durchgeführten Korrekturen beschrieben.

3.7.1 Defekte Pixel

Von den insgesamt 384×286 Bildpunkten des CCD-Chips sind ungefähr 1 % aufgrund von Alterung defekt. Die schadhaften Pixel zeigen unabhängig von der Ausleuchtung des Chips zu niedrige oder zu hohe Intensitäten an. Dies führt bei der Berechnung der Ausgleichskurven (siehe Abschnitt 3.7.7) zu fehlerhaften Ergebnissen.

Bei der Korrektur der defekten Pixel wird der Intensitätswert jeweils aus dem Mittelwert der angrenzenden Bildpunkten errechnet.

3.7.2 Restgaseffekt

Die Röhre des Bildverstärkers der intensivierten CCD-Kamera weist ein Vakuum von 10^{-7} Torr auf. Infolge von Alterungsprozessen nimmt das Vakuum geringfügig ab, d.h. die Anzahl der Gasteilchen in der Röhre nimmt zu. Einzelne Gasteilchen werden von Photoelektronen getroffen und dadurch positiv geladen. Die geladenen Teilchen laufen zurück in Richtung Photokathode und erzeugen eine hohe Anzahl an Photoelektronen. Diese werden wiederum beschleunigt und treffen auf den Phosphorschirm. Auf dem CCD-Chip entsteht dadurch ein ca. 3×3 Pixel großer Bereich mit stark überhöhter Intensität.

Ähnlich wie bei den defekten Pixeln des Chips werden diese Bereiche mit der dafür entwickelten Software ermittelt und korrigiert.

3.7.3 Schwankungen der ICCD-Verstärkung

Die Experimente in der Brennkammer laufen innerhalb eines Zeitraums von mehreren Stunden ab. Es wurde beobachtet, dass die Verstärkung der intensivierten CCD-Kamera während dieser Zeit um bis zu 10 % schwanken kann. Daher musste der Bildverstärker vor jedem Ex-

periment überprüft werden. Dies geschah mit Hilfe einer Leuchtdiode bei konstanter Strahlungsintensität im Wellenlängenbereich von 450 bis 485 nm.

Die Abweichungen der Verstärkung wurden anschließend korrigiert.

3.7.4 Laserpulsenergie

Zwischen der eigentlichen Messung einer Größe und der Referenzmessung kann die Laserintensität geringfügig schwanken (bis ca. 3 % bei 354,7 nm und maximal 10 % bei den OPO-Wellenlängen). Für die Berechnungen nach den Gleichungen (3.32), (3.40), (3.65) und (3.73) muss die Schwankung der Laserintensität deshalb mitberücksichtigt werden.

Dies erfolgt in folgender Weise:

- 1) Bei den Rayleigh- und Raman-Messungen wird über ein Quarzglasplättchen aus Suprasil 1 [123] ein Teil des Laserlichts während des Experiments ausgekoppelt und kontinuierlich mitgemessen (ca. 3 bis 5 Prozent der Gesamtintensität bei 354,7 nm).
- 2) Wegen der geringeren Laserintensität nach dem OPO (im Vergleich zur 3. Harmonischen, siehe Abschnitt 3.5.2) ist bei der Messung der NO-LIF-Signale ein kontinuierliches Messen nicht möglich. Die Laserintensität wurde vor und nach jedem Experiment bestimmt.

3.7.5 Optische Verzerrung und ortsabhängige Empfindlichkeit des CCD-Chips

Bei der Abbildung des Spektrographen-Spaltes auf den CCD-Chip kommt es zu Bildverzerrungen und zu einer Verminderung der Signalintensität, was unterschiedliche Ursachen hat:

- 1) Der Abbildungsfehler des Objektivs (Seidel-Aberrationen) führt zu einer Verzerrung und Abschwächung der Intensität an den Rändern.
- 2) Die nutzbare fokale Ebene des Spektrographen beträgt 8 x 12 mm (8 mm örtliche Auflösung, 12 mm spektrale Auflösung). Von der intensivierten CCD-Kamera wird eine Fläche von 12,8 mm x 9,6 mm genutzt. Um den Laserstrahl entlang einer möglichst langen Wegstrecke detektieren zu können, ist die Kamera gegenüber der ursprünglichen Anordnung (in Bezug zur fokalen Ebene des Spektrographen) um 90° gedreht. Die lange Seite der nutzbaren Ebene der Kamera (12,8 mm) entspricht dann der Ortsauflösung (siehe Abb. 3.8.2). Das Drehen der Kamera führt zu einer Abschwächung der Intensität an den Rändern des CCD-Chips, da die nutzbare Länge für die Ortsauflösung des Spektrographen nur 8 mm beträgt.

Der Fehler, der aufgrund der optischen Abschwächung der Intensität entsteht, ist zu korrigieren. Dazu wird ein Korrekturbild erstellt (siehe Abb. 3.7.1). Die Abbildung zeigt die ortsabhängige Intensitätsverteilung auf dem CCD-Chip bei konstanter Ausleuchtung mit einer Laserwellenlänge von 354,7 nm. Die Intensitätsverteilung auf dem CCD-Chip ist ein Maß für die Abschwächung an den Rändern.

Die Gesamtintensität des Korrekturbildes in Abb. 3.7.1 ist auf den Wert 1 normiert. Alle Aufnahmen werden mit dem Kehrwert des Korrekturbildes multipliziert.

Gleichzeitig berücksichtigt dieses Verfahren auch die ortsabhängige Empfindlichkeit des CCD-Chips.

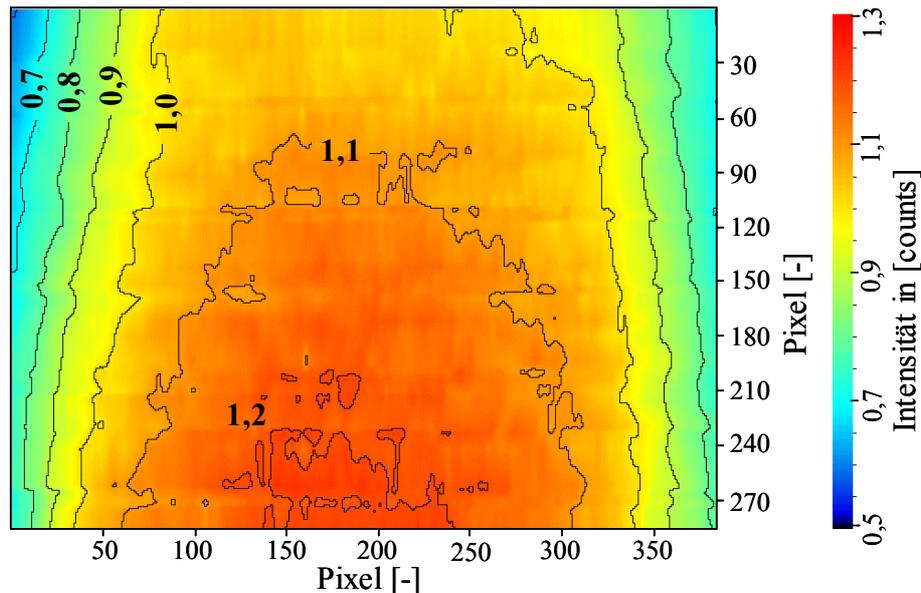


Abb. 3.7.1.: Ortsabhängige Intensitätsverteilung auf dem CCD-Chip bei konstanter Ausleuchtung mit einer Laserwellenlänge von 354,7 nm.

3.7.6 Laserstrahlabsorption

Im UV-Bereich wird der Laserstrahl von heißen CO_2 - und H_2O -Molekülen, die sich im Rauchgas befinden, absorbiert. Aufgrund der Absorption des Laserlichts entlang der Ausbreitungsrichtung und der Abschwächung des Fluoreszenzlichts auf dem Weg zum Detektionssystem vermindern sich die gemessenen Signalintensitäten [24]. Die Absorption des Laserlichts ist stark von der Laserwellenlänge abhängig, sie nimmt in Richtung ultravioletter Wellenlängen zu. Auch mit steigendem Druck und steigender Temperatur im Messvolumen nimmt der Effekt der Laserstrahlabsorption zu [155], [156].

Eine Absorption durch H_2O -Moleküle ist bei Laserwellenlängen oberhalb von ca. 240 nm und unterhalb einer Temperatur von etwa 2000 K bei atmosphärischem Druck gering. Die Laserstrahl-Absorption im Messvolumen aufgrund von H_2O beträgt bei 240 nm und 2000 K auf einer Weglänge von 300 mm weniger als 1 Prozent von der Ausgangsintensität des Lasers und ist somit zu vernachlässigen (gerechnet für 18,2 Volumen-Prozent Wasserdampf).

Ausschlaggebend für die Abschwächung des Laserstrahls in der Brennkammer sind die CO_2 -Moleküle [69], [80]. Deren Absorptionskoeffizient ist stark von der Temperatur abhängig. Auch bei größeren Wellenlängen bis etwa 300 nm ist die Absorption bei hohen Temperaturen (über 2000 K) signifikant. Bei einer Laserwellenlänge von 260 nm und einer Temperatur von 1500 K ergibt sich im Messvolumen der Brennkammer (300 mm Weglänge) eine Absorption durch CO_2 von ca. 1,6 Prozentpunkten (gerechnet für 9,1 Volumen-Prozent CO_2).

Bei höheren Temperaturen oder kürzeren Wellenlängen kann die CO_2 -Absorption nicht vernachlässigt werden. Für die laseroptischen Messungen in der Versuchsbrennkammer gilt:

- 1) Wegen der gewählten Laserwellenlänge von 354,7 nm ist die Laserstrahl-Absorption bei den Rayleigh- und Raman-Messungen sehr gering und zu vernachlässigen.

- 2) Die prädissoziierenden Übergänge im $A \leftarrow X$ (3,0) Band des OH-Radikals im Anregungswellenlängenbereich von 243 nm bis 259 nm (Abschnitt 4.6) sind durch CO_2 -Absorption beeinflusst. Mit steigender Wellenlänge nimmt dieser Einfluss ab. Für die Anregungen in den $A \leftarrow X$ (2,0), (1,0) und (0,0) Bändern oberhalb von 260 nm und bei Temperaturen unter 1500 K kann die Absorption vernachlässigt werden. Im $A \leftarrow X$ (1,0) Band bei 281 nm (OH-LIF Messungen in der Brennkammer) beträgt die Abschwächung des Laserstrahls durch CO_2 noch ca. 2 Prozent (2000 K, Umgebungsdruck, 300 mm Laser-Weglänge, 9,1 Volumen-Prozent CO_2).
- 3) Bei den Anregungswellenlängen für das CH-Radikal (Abschnitt 4.8) und die C_2 -Swan-Bänder (Abschnitt 4.9) im sichtbaren Bereich ist keine Abschwächung des Laserstrahls erkennbar.
- 4) Im Wellenlängenbereich des $\text{CO } B \leftarrow X$ (0,0) Übergangs (230,1 nm, Abschnitt 4.5) ist die Absorption bei hohen Temperaturen zu berücksichtigen. Es wurde jedoch keine Quantifizierung der CO -Messsignale in der Brennkammer durchgeführt. Für die qualitativen Aussagen über die CO -Verteilung wurde die Absorption vernachlässigt.
- 5) Bei dem in der Versuchsbrennkammer vorliegenden atmosphärischen Druck ist der Einfluss der Absorption bei den NO -Konzentrations-Messungen im $A \leftarrow X$ (0,0) Band (Abschnitt 4.4) signifikant und daher zu berücksichtigen.

Die Abschwächung der Laserintensität I entlang des Laserstrahls errechnet sich aus dem modifizierten Lambert-Beers Gesetz [69]:

$$I(x, \lambda) = I_0 \exp\left(-\int_0^x \sigma(x, \lambda) \cdot [N(x)/V] dx\right). \quad (3.78)$$

Der Absorptionsquerschnitt σ variiert entlang der Weglänge x aufgrund von Temperaturschwankungen und sich ändernden Gaszusammensetzungen. $N(x)/V$ gibt die Anzahl der Absorber je Volumeneinheit wieder. Nach [155] errechnet sich der Absorptions-Querschnitt σ von H_2O und CO_2 für die Laser-Anregungswellenlänge λ_0 in Abhängigkeit von der Temperatur T aus den Absorptions-Funktionen:

$$\ln \sigma(\lambda_0, T) = a + b \cdot \lambda_0, \quad (3.79)$$

$$a = c_1 + c_2 T + c_3 / T \quad \text{und} \quad (3.80)$$

$$b = d_1 + d_2 T + d_3 / T, \quad (3.81)$$

mit T in 1000 K, λ_0 in 100 nm und σ in $10^{-19} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$. Die Gleichungen (3.80) bis (3.81) gelten im Temperaturbereich von 900 K bis 3050 K. Die Parameter a und b sind temperaturabhängig und werden aus den Parametern c und d in Tab. 3.7.1 bestimmt.

Aus diesen Werten wird der Absorptions-Querschnitt der beiden absorbierenden Komponenten CO_2 und H_2O für die NO -Anregungswellenlänge $\lambda_0 = 226,172 \text{ nm}$ berechnet. Der Absorptions-Querschnitt σ (Sigma) ist in Abb. 3.7.2 in Abhängigkeit der Temperatur in [$10^{-19} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$] aufgetragen.

Komponente i	c_1	c_2	c_3	d_1	d_2	d_3
CO ₂	17,2456	-3,1813	0,8836	-7,0094	1,6142	-3,1777
H ₂ O	40,5890	-7,1598	-4,4701	-20,4788	4,0009	0,4555

Tab. 3.7.1: Parameter für die Absorptionsfunktionen (3.80) und (3.81). Gültigkeitsbereich der Parameter von: $\lambda_0 = 200$ bis 320 nm [155].

Im dargestellten Temperaturbereich von 900 K bis 1900 K ist der Absorptions-Querschnitt von CO₂ etwa 18 mal höher als der von H₂O. Auf der rechten Ordinate ist das Produkt aus Absorptions-Querschnitt und Teilchendichte des Absorbers aufgetragen ($\sigma \cdot N/V$, gerechnet für 9,1 Volumen-Prozent CO₂ oder 18,2 Volumen-Prozent H₂O im Rauchgas, Erdgas/Luft-Verbrennung bei einer Luftzahl λ von 1,05). Der Absorptions-Querschnitt von CO₂ steigt zwischen 900 K und 1900 K um den Faktor 63. Aufgrund der abnehmenden Teilchendichte N_{CO_2}/V des Absorbers steigt das Produkt $\sigma_{CO_2} \cdot N_{CO_2}/V$ noch um den Faktor 30.

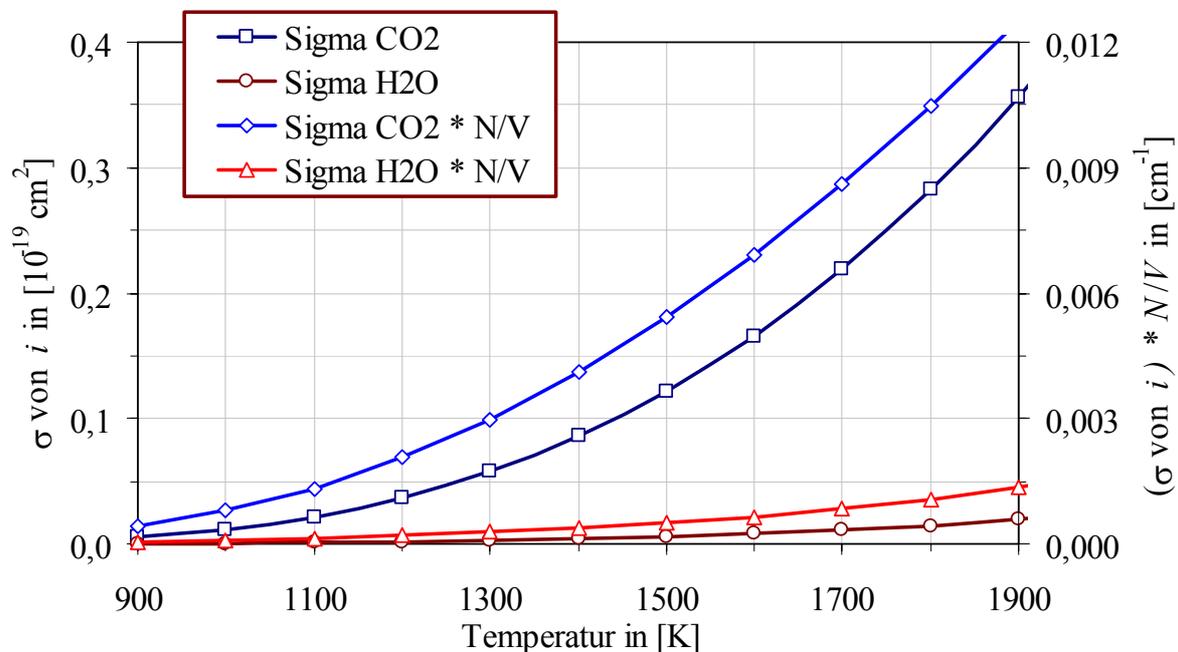


Abb. 3.7.2: Links aufgetragen: Absorptions-Querschnitt σ der Spezies CO₂ und H₂O bei einer Laser-Anregungswellenlänge von 226,172 nm, über der Temperatur. Rechts aufgetragen: Produkt aus Absorptions-Querschnitt σ von CO₂ und H₂O berechnet bei 9,1 Volumen-Prozent CO₂ oder 18,2 Volumen-Prozent H₂O im Rauchgas.

Die Abschwächung des Laserstrahls I in der Brennkammer entlang der Weglänge x wird vereinfacht aus der Überlagerung der CO₂- und H₂O-Absorption berechnet. Dominant ist dabei die CO₂-Absorption:

$$I(x) = I_0 \exp \left(- \int_0^x \sigma_{CO_2}(x) \cdot [N_{CO_2}(x)/V] dx - \int_0^x \sigma_{H_2O}(x) \cdot [N_{H_2O}(x)/V] dx \right) . \quad (3.82)$$

Nach dieser Gleichung errechnet sich die Abschwächung des Laserstrahls bei einer Rauchgastemperatur von 1000 K und einer Weglänge von 300 mm zu 2,5 Prozentpunkten. Für eine Rauchgastemperatur von 1600 K beträgt die Absorption bereits 20 Prozent, bezogen auf die Ausgangsintensität I_0 des Lasers. Im Messvolumen sind N_{CO_2}/V , N_{H_2O}/V und T entlang der Wegstrecke x nicht konstant. Die Integrale in Gleichung (3.82) sind aus den Konzentrations- und Temperaturprofilen zu bestimmen.

Folgende vereinfachende Annahmen werden getroffen:

- a) Zur Berechnung der Absorption des Laserstrahls auf dem Weg zum Messvolumen wird der Temperaturverlauf zwischen dem Eintritt des Laserstrahls in die Brennkammer und dem Beginn des Messvolumens abgeschätzt. Dies geschieht anhand der Wandtemperatur und der gemessenen Flammentemperatur im Randbereich des Messvolumens. Die Gaszusammensetzung entspricht dort der Rauchgaszusammensetzung.
- b) Die Abschwächung des Fluoreszenz-Signals auf dem Weg zum Spektrographen wird berücksichtigt. Eine Detektion der NO-LIF-Signale erfolgt im A→X (0,1) Band bei 236 nm. Der Temperaturverlauf und die Gaszusammensetzung im Randbereich der Brennkammer werden auf gleiche Weise wie bei der Laserstrahl-Absorption abgeschätzt.
- c) Trotz der zeitlichen Schwankungen von N_{CO_2}/V , N_{H_2O}/V und T ist das Rechnen mit Mittelwerten zulässig.

3.7.7 *Untergrund-Signal und Ausgleichskurven*

Das Messsignal überlagert sich bei den Raman- und zum Teil bei den LIF-Messungen mit einem Untergrund-Signal. Ursache des Untergrund-Signals ist das Rayleigh-Streulicht, das aufgrund seiner hohen Intensität in den Bereich der Raman-Peaks streut. Ein weiterer Grund sind Eigenemissionen aus der Flamme, die bei gemittelten Messungen nicht vollständig verhindert werden können.

Zur Berechnung der verschiedenen Messsignale muss das Untergrund-Signal von den Raman- oder LIF-Peaks getrennt werden. In den Versuchen wurde dazu eine Ausgleichskurve berechnet. Abb. 3.7.3 zeigt beispielhaft das Raman-Signal von CO_2 , O_2 und N_2 , das sich mit dem Untergrund-Signal überlagert (1,25 m über dem Brenner, siehe Kapitel 5). Die Ausgleichskurve entspricht der Signal-Intensität des Untergrundes.

Die Ausgleichskurve wird wie folgt bestimmt: Zuerst ist die Art der Ausgleichskurve festzulegen (Abb. 3.7.3: Überlagerung aus Polynom 2. Grades und Exponential-Funktion). Anschließend wird die Ausgleichskurve anhand von Stützwerten, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, berechnet. Die Stützwerte liegen in den Bereichen, in denen nur das Untergrund-Signal vorliegt (zwischen den Peaks). Die Ausgleichskurve wird vom Messsignal subtrahiert und anschließend die Fläche unter der einhüllenden Kurve eines jeden Peaks berechnet. Die Fläche entspricht der Signalintensität S in den Gleichungen (3.32), (3.40), (3.65) und (3.73).

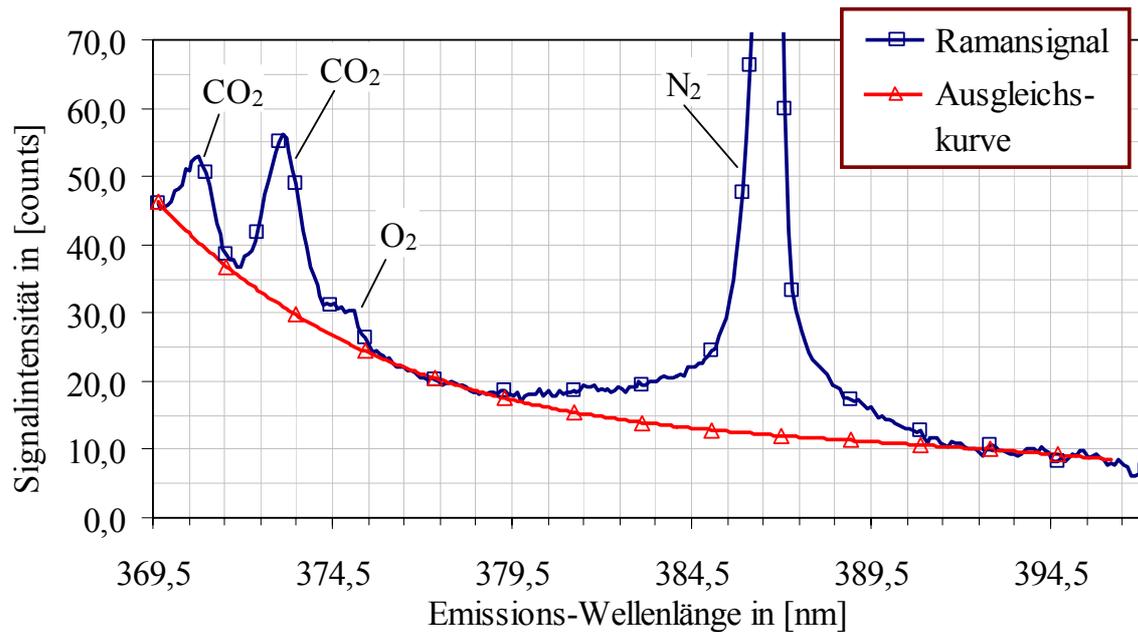


Abb. 3.7.3: Raman-Signal von CO₂, O₂ und N₂, 1,25 m über dem Brenner, im Emissions-Wellenlängenbereich von 269,5 bis 397,0 nm. Ausgleichskurve zur Korrektur des Untergrund-Signals.

3.8 Trennen der Streusignale

Es bestehen verschiedene Möglichkeiten, die unterschiedlichen Streusignale der Flamme zu trennen. Die Auswahl eines Verfahrens hängt von der spektralen Lage der Streusignale und der Art der benötigten Informationen ab. Soll z.B. die Struktur der Flammenfront untersucht werden, sind 2-dimensional orts aufgelöste Aufnahmen sinnvoll. Für viele Anwendungen reicht eine 1-dimensionale Ortsauflösung aus. Die zweite Dimension des CCD-Chips liefert dann eine spektrale Information. Im Folgenden werden 3 unterschiedliche Verfahren beschrieben.

Selektiver Nachweis einer Spezies

Von einem selektiven Nachweis einer Spezies spricht man, wenn die Anregungswellenlänge so gewählt ist, dass im detektierten Emissions-Wellenlängenbereich keine Fluoreszenzen anderer Stoffe auftreten. Es wird im untersuchten Bereich nur eine Spezies selektiv angeregt. Das Messsignal (z.B. NO-LIF) ist somit von eventuell gleichzeitig auftretenden anderen Signalen (z.B. Rayleigh-Streuung oder O₂-LIF) spektral verschoben. Es kann mit speziellen Filtern oder Spiegeln abgetrennt werden. Zum Einsatz kommen z.B. dielektrische Filter, Farbglas-Filter oder dichroitische Spiegel.

Es ist wichtig, dass nur das Messsignal den CCD-Chip erreicht. Es fehlt die spektrale Information auf dem Chip, deshalb kann eine Überlagerung mit Störsignalen nachträglich nicht festgestellt werden.

Dieses Verfahren eignet sich für 2-dimensional orts aufgelöste Aufnahmen. In Abb. 3.8.1 links ist die Verteilung der OH-Radikale in einer Erdgas-Luft-Bunsenbrennerflamme dargestellt. Es

wurde im OH $A \leftarrow X$ (1,0) Band, bei einer Laserwellenlänge von 260,93 nm, angeregt. Die Messung ist zeitaufgelöst, die Struktur der Flammenfront/Reaktionsfront ist klar erkennbar.

Die rechte Aufnahme in Abb. 3.8.1 zeigt die zeitlich gemittelten NO-LIF-Signale in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Schweißbrennerflamme. Die Anregungswellenlänge von 247,06 nm liegt im NO $A \leftarrow X$ (0,2) Band. Aus der Umgebung wird Luft in die Flamme eingemischt, es bildet sich thermisches NO.

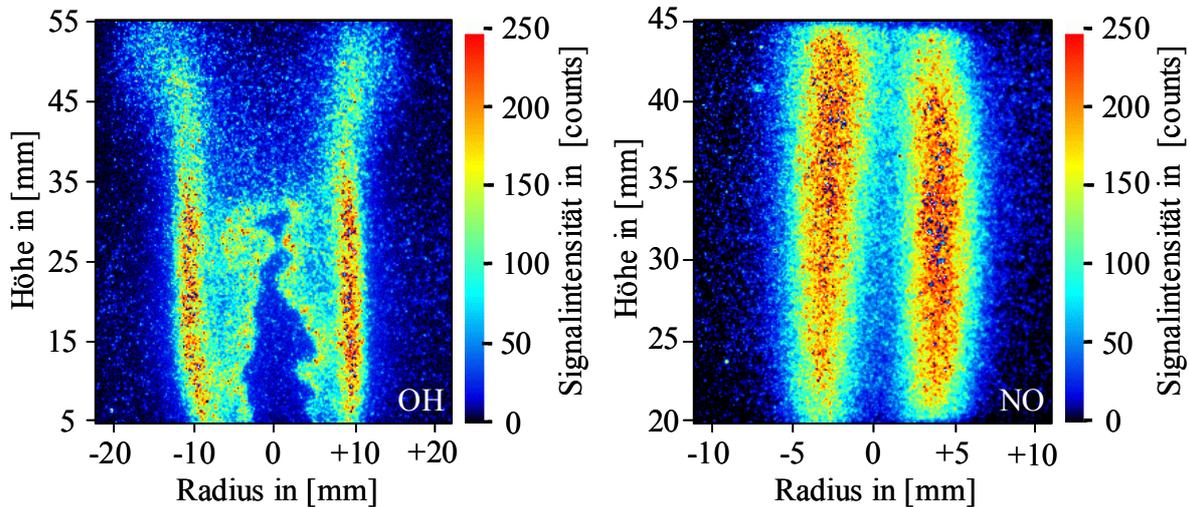


Abb. 3.8.1: 2-dimensional orts aufgelöste LIF-Messungen. Links: OH-LIF in einer Erdgas-Luft-Bunsenbrennerflamme (Anregungswellenlänge: 260,93 nm im $A \leftarrow X$ (1,0) Band). Rechts: NO-LIF in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Schweißbrennerflamme (Anregungswellenlänge: 247,06 nm im $A \leftarrow X$ (0,2) Band).

Trennen der Signale mit einem Spektrographen

Bei manchen Anwendungen ist es sinnvoll, die Streulichtsignale mit einem Spektrographen spektral aufzulösen und zu trennen. Dies ist z.B. der Fall, wenn Messsignal und Störsignal nur geringfügig spektral verschoben sind und ein Trennen der Signale mit Filtern oder Spiegel nicht möglich ist. Man erhält in diesem Fall eine zusätzliche Information über die spektrale Lage der Signale.

In Abb. 3.8.2 sind 1-dimensional orts aufgelöste NO-LIF-Signale der 200 kW Erdgas-Luft-Flamme 0,25 m über dem Brenner abgebildet. Die Anregungswellenlänge im $A \leftarrow X$ (0,0) Band beträgt 226,172 nm. Rayleigh-Streuung überlagert sich mit NO-LIF im $A \rightarrow X$ (0,0) Band. Dazu spektral verschoben sind die NO-LIF-Signale des $A \rightarrow X$ (0,1) und (0,2) Bandes.

Bei den Messungen in der Versuchsbrennkammer werden die Messsignale mit einem Spektrographen getrennt. Es ergeben sich daraus folgende Vorteile:

- 1) Die Emissionen verschiedener Spezies sind auch dann trennbar, wenn die Signale in einem engen spektralen Bereich getrennt voneinander liegen (z.B. NO-LIF und O_2 -LIF bei 226,172 nm).
- 2) Aus der spektralen Information ist jederzeit die Herkunft der Signale bekannt (ein unbemerktetes Wegdriften der Laserwellenlänge wird vermieden).

- 3) Eine Messung verschiedener Spezies bei unterschiedlichen Wellenlängen ist innerhalb kurzer Zeit möglich, ein Umbau des Versuchsstandes ist nicht notwendig (z.B. entfällt das Wechseln von Spiegeln oder Filtern).
- 4) Bei geeigneter Anregungswellenlänge können verschiedene verbrennungsrelevante Spezies simultan nachgewiesen werden (z.B. NO-LIF und O₂-LIF oder NO-LIF und C₂-LIF, siehe Kapitel 4).

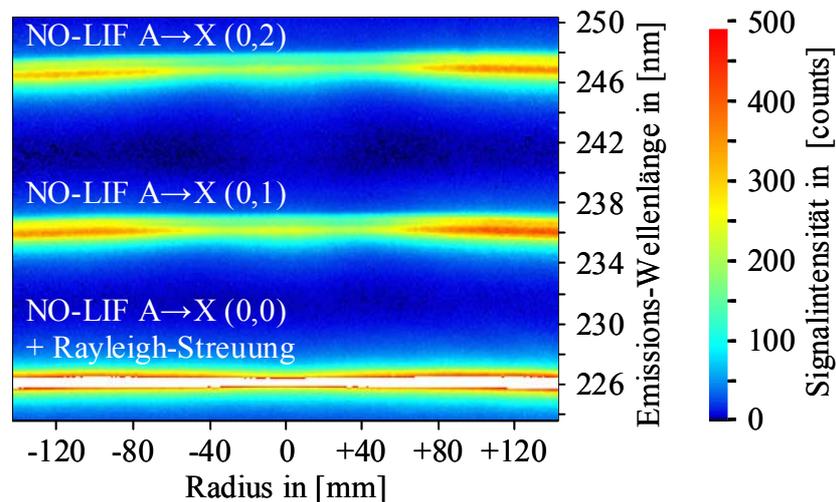


Abb. 3.8.2: 1-dimensional orts- und spektral aufgelöste NO-LIF-Messung in der Versuchsbrennkammer, 0,25 m über dem Brenner. Anregungswellenlänge: 226,172 nm im $A\leftarrow X(0,0)$ Band. Emissionen: Rayleigh-Streuung überlagert mit NO-LIF $A\rightarrow X(0,0)$ und NO-LIF im $A\rightarrow X(0,1)$ und $(0,2)$ Band.

Trennen der Signale über die Belichtungszeit des Bildverstärkers

Nach der Anregung eines Moleküls treten Raman- und Rayleigh-Streuung innerhalb von nur ca. 10^{-12} s und kürzer auf. Für die laserinduzierte Fluoreszenz gilt ein Zeitbereich von etwa 10^{-10} s bis 10^{-5} s. Eine Möglichkeit zum Trennen der Signale besteht darin, die Belichtungszeit des CCD-Chips so zu wählen, dass der Bildverstärker erst dann öffnet, wenn Rayleigh- und Raman-Signale bereits abgeklungen sind. Auf diese Weise sind Signale zu trennen, die sich mit Rayleigh- oder Raman-Signalen spektral überlagern. Dies gilt z.B. für den CH-LIF $A\leftarrow X(0,0)$ -Übergang bei 431 nm (siehe Abb. 4.8.2).

Ein Nachteil dieser Methode ist die schwierige Quantifizierbarkeit der LIF-Signale, da nur ein Teil der Emissionen detektiert wird.

4 Messungen in Laborflammen mit einem mittelbandigen OPO-Lasersystem

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich ein durchstimmbares, mittelbandiges OPO (Typ II) Lasersystem optimal zum Nachweis verbrennungsrelevanter Spezies in Flammen einsetzen lässt. Dazu werden drei verschiedene Laborflammen (siehe Abschnitt 4.1) im sichtbaren Anregungs-Wellenlängenbereich (VIS) von 670 nm bis 420 nm und im ultravioletten Bereich (UV) von 330 nm bis 210 nm untersucht.

Anhand eines Absorptions-Emissions-Spektrums (AES) lassen sich die verschiedenen Anregungs- und Emissionswellenlängen sowie die LIF-Signalintensitäten einer Spezies übersichtlich darstellen. Die Einsatzmöglichkeit des OPO-Lasersystems wurde mit Hilfe solcher Spektren ermittelt. Der Aufbau eines Absorptions-Emissions-Spektrums ist in Abschnitt 4.2 beschrieben, der Versuchsaufbau und die -durchführung in Abschnitt 4.3.

Die an den Laborflammen durchgeführten Experimente zeigen auf, welche verbrennungsrelevanten Spezies innerhalb welcher elektronischer Übergänge mit dem OPO-Lasersystem nachgewiesen werden können. Die Übergänge folgender Moleküle und Radikale werden beschrieben:

- 1) NO im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ γ -System (Abschnitt 4.4).
- 2) CO im $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ und
 $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ System (Abschnitt 4.5).
- 3) OH im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ System (Abschnitt 4.6).
- 4) O₂ im $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ Schumann-Runge-System (Abschnitt 4.7).
- 5) CH im $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ und
 $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ System (Abschnitt 4.8).
- 6) C₂ im $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ Swan-System,
 $C^1\Pi_g \leftarrow A^1\Pi_u$ Deslandres-d'Azambuja-System,
 $D^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ Mulliken-System und
 $E^1\Sigma_g^+ \leftarrow A^1\Pi_u$ Freymark-System (Abschnitt 4.9).
- 7) CN im $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ System (Abschnitt 4.10).

Aufgrund der Linienbreite des mittelbandigen OPO-Lasers von etwa 5 bis 8 cm^{-1} lassen sich nur bei wenigen Anregungs-Wellenlängen Rotationslinien einer Spezies einzeln anregen. In den meisten Fällen werden mehrere Rotationslinien einer Spezies simultan angeregt, es kommt zu einer Überlagerung der LIF-Signale. Dies hat einen Einfluss auf die Intensität des Fluoreszenz-Signals. Je mehr Rotationslinien simultan angeregt werden, desto stärker ist auch das detektierte Signal. Die Ergebnisse geben Auskunft über die Höhe der LIF-Signalsintensitäten der verschiedenen Spezies in Abhängigkeit von der Anregungs-Wellenlänge.

In den untersuchten Wellenlängenbereichen liegen elektronische Übergänge von verschiedenen, verbrennungsrelevanten Molekülen und Radikalen. Wegen der Linienbreite des OPO-Laser werden in vielen Fällen verschiedene Spezies gleichzeitig angeregt. Die Fluoreszenz-Signale der angeregten Moleküle und Radikale überlagern sich zum Teil.

Die Untersuchungen an den Laborflammen bringen Erkenntnisse darüber, bei welchen Anregungs-Wellenlängen eine selektive Anregung einer Spezies möglich ist. Werden verschiedene Spezies simultan angeregt, so zeigen die Versuchsergebnisse, ob die Signale mit einem Spektrographen getrennt werden können und bei welchen Anregungs- und Emissions-Wellenlängen dies möglich ist.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Absorptions-Emissions-Spektren stellen nur eine Auswahl aus einer Vielzahl von Experimenten dar, die mit Laborflammen durchgeführt wurden. Der gesamte Datensatz ist in einer Datenbank im Internet unter

www.combustion-database.com

abrufbar [168]. Mit Hilfe der Datenbank können ausführliche Informationen über die Anregungs- und Emissionswellenlängen der Spezies, die Signalintensitäten und die Überlagerung von LIF-Signalen sowie weitere Daten abgerufen werden.

4.1 Flammentypen

Die Absorptions-Emissions-Spektren wurden von drei verschiedenen Flammentypen aufgezeichnet. Im Folgenden sind die Flammetypen, Eigenschaften, Auswahlkriterien und Betriebsarten kurz beschrieben:

1) Wasserstoff-Sauerstoff-Schweißbrennerflamme (H_2/O_2):

Es handelt sich um eine H_2/O_2 -Vormischflamme eines handelsüblichen Schweißbrenners (Abb. 4.1.1). Je nach Betriebsart (Wasserstoff/Sauerstoff-Verhältnis) des Brenners beträgt die Flammenhöhe ca. 200 bis 400 mm und der Flammendurchmesser ca. 7 bis 10 mm. Der innere Kegel der Schweißbrennerflamme ist etwa 10 mm hoch. Aus der Umgebung wird Luft in die Reaktionszone der Flamme eingemischt; aus einem Teil des molekularen Stickstoffs bildet sich mit Sauerstoff thermisches NO.

Es werden unterschiedliche Betriebsarten des Brenners eingestellt. Eine überstöchiometrische Vormischung der Flamme führt aufgrund der höheren Sauerstoffkonzentration in den heißen Zonen der Flamme zu höheren O_2 -LIF-Signalen. Infolge der hohen Flammentemperaturen bei stöchiometrischer Vormischung ergeben sich hohe NO-Bildungsraten (adiabate Flammentemperatur ca. 3.080 K, bei $\lambda = 1$). Daraus resultieren wiederum hohe NO-Konzentrationen und NO-LIF-Intensitäten.

Dieser Flammentyp wurde gewählt, da in den Absorptions-Emissions-Spektren nur OH-, O₂- und NO-LIF-Signale auftreten. Die Emissionen in den gemessenen Spektren sind einfacher zu identifizieren, da keine Fluoreszenz-Signale kohlenstoffhaltiger Substanzen vorkommen.

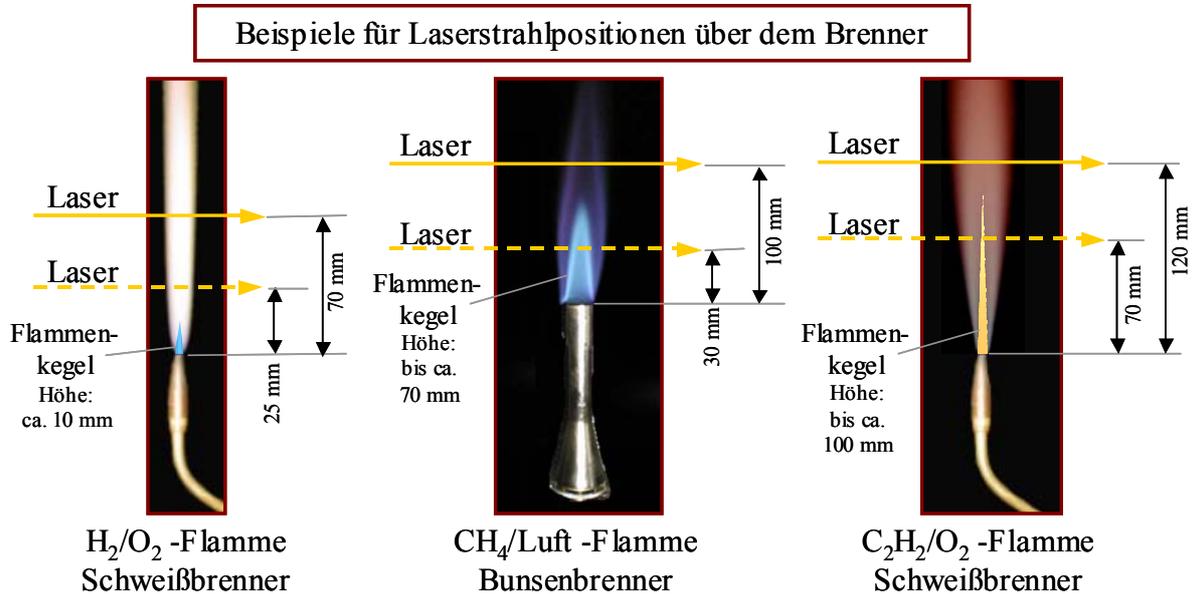


Abb. 4.1.1: Unterschiedliche Flammentypen, die mit dem mittelbandigen OPO-Laser untersucht wurden. Je Flamme sind zwei mögliche Laserstrahlpositionen über dem Brenner eingezeichnet.

2) Methan-Luft-Bunsenbrennerflamme (CH₄/O₂/N₂):

Die Methan-Luft-Flamme des Bunsenbrenners (Abb. 4.1.1) ist teilweise vorgemischt. Ein Teil des zur Reaktion benötigten Sauerstoffs wird über die Umgebung zugemischt. In Abhängigkeit von der Betriebsart stellt sich eine Flammenhöhe von ca. 100 bis 150 mm ein, der Flammendurchmesser beträgt ca. 30 mm. Die Höhe des Flammenkegels (Flammenfront) wird im Bereich zwischen 20 und 50 mm variiert. Die adiabate Flammentemperatur liegt bei etwa 2.220 K ($\lambda = 1$).

Ein Auswahlkriterium für die Methan-Luft-Flamme war die überschaubare Anzahl an fluoreszierenden kohlenstoffhaltigen Molekülen im Abstimmbereich des OPO-Lasers. Bei stöchiometrischem und überstöchiometrischem Betrieb des Brenners konnte nur CO und CH angeregt und nachgewiesen werden (zusätzlich noch C₂ bei Rußbildung aufgrund unterstöchiometrischer Verbrennung).

3) Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrennerflamme (C₂H₂/O₂):

Für die Untersuchungen in der C₂H₂/O₂-Flamme (Abb. 4.1.1) wurde ein handelsüblicher Schweißbrenner verwendet (Höhe der Flamme: 150 bis 300 mm, Durchmesser: 10 bis 15 mm, Höhe des Flammenkegels: bis 100 mm). Die theoretisch erreichbare adiabate Flammentemperatur einer C₂H₂/O₂-Flamme liegt bei stöchiometrischer Verbrennung bei

ca. 3.070 K. Auch bei dieser Flamme wird N_2 aus der Umgebungsluft eingemischt und thermisches NO gebildet.

Die Acetylen-Sauerstoff-Flamme wurde ausgewählt, um Informationen über laserinduzierte Fluoreszenz von kohlenstoffhaltigen Molekülen zu erhalten. Dazu fanden Messungen in den brennstoffreichen Zonen des Flammenkegels statt. Es konnten C_2 -, CO-, CH- und CN-LIF sowie breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle detektiert werden.

4.2 Absorptions-Emissions-Spektren (AES)

Wie bereits beschrieben ermöglichen Absorptions-Emissions-Spektren (auch Anregungs-Emissions-Spektren genannt) eine übersichtliche Darstellung der Anregungs- und Emissionswellenlängen der verschiedenen Spezies. Das Spektrum gibt auch Auskunft über die Intensität eines Übergangs. Die Intensität der Rotationsübergänge einer Spezies können innerhalb eines Spektrums verglichen werden.

Die gemessene LIF-Intensität hängt noch zusätzlich von folgenden Versuchsbedingungen ab: Von der Flammentemperatur (Besetzungsdichte eines Zustands), der Konzentration im Messvolumen, der Optik, der Quanteneffizienz des Spektrographen-Gitters, der Quanteneffizienz der intensivierten CCD-Kamera und der Laserleistung. Will man die absoluten Intensitäten verschiedener Spektren miteinander vergleichen, muss dies berücksichtigt werden.

Während der Aufnahme eines Spektrums ändern sich die Flammentemperatur und die Konzentrationen im Messvolumen nicht wesentlich. Es muss daher nur die Änderung der Laserintensität über der Wellenlänge (Abschnitt 3.5.2), die Quanteneffizienz der ICCD-Kamera (Abschnitt 3.5.4) sowie die Quanteneffizienz des Spektrographen-Gitters (Abschnitt 3.5.5) korrigiert werden.

Die Aufnahme eines Absorptions-Emissions-Spektrums wird nachfolgend anhand des Spektrums einer H_2/O_2 -Flamme erklärt (siehe hierzu Abb. 4.4.7 in Abschnitt 4.4.6):

- 1) Zu Beginn des Experiments entspricht die Laserwellenlänge der Ausgangswellenlänge (hier 251,50 nm). Der Laserstrahl induziert im Messvolumen Streulicht.
- 2) Das Streusignal der Flamme wird über das Objektiv, den Eintrittsspalt, den Spektrographen und den Bildverstärker auf den CCD-Chip der Kamera abgebildet. Das Bild ist eindimensional orts aufgelöst und eindimensional spektral aufgelöst. Je nach Intensität der Signale wird über 20 bis 100 Laserpulse gemittelt (siehe Abb. 4.2.1, unten).
- 3) Es erfolgt eine Mittelung der Signale längs eines Ortsabschnitts (in Abb. 4.2.1 im Bereich ± 3 mm Flammenradius, Flammenmitte). Das daraus resultierende Intensitätsprofil (siehe Abb. 4.2.1, oben) ergibt eine neue Datenzeile in einem separaten Bild, dem so genannten Absorptions-Emissions-Spektrum (hier Zeile 1 in Abb. 4.4.7).
Je nach Wahl des Ortsabschnitts in den untersuchten Flammen (z.B. Flammenkegel, Flammenfront, Reaktionszone, Produktzone, etc.), ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen LIF-Signale auch unterschiedliche Intensitätsprofile.
- 4) Anschließend wird die Laserwellenlänge verringert (hier um 0,015 nm), ein neues Bild aufgenommen und das Intensitätsprofil aus der Mittelung der Signale in die nächste Zeile

im AES geschrieben (Zeile 2, in Abb. 4.4.7 nicht gekennzeichnet). Dieser Vorgang wird schrittweise bis zu einer gewählten End-Laserwellenlänge wiederholt (241,00 nm in Abb. 4.4.7).

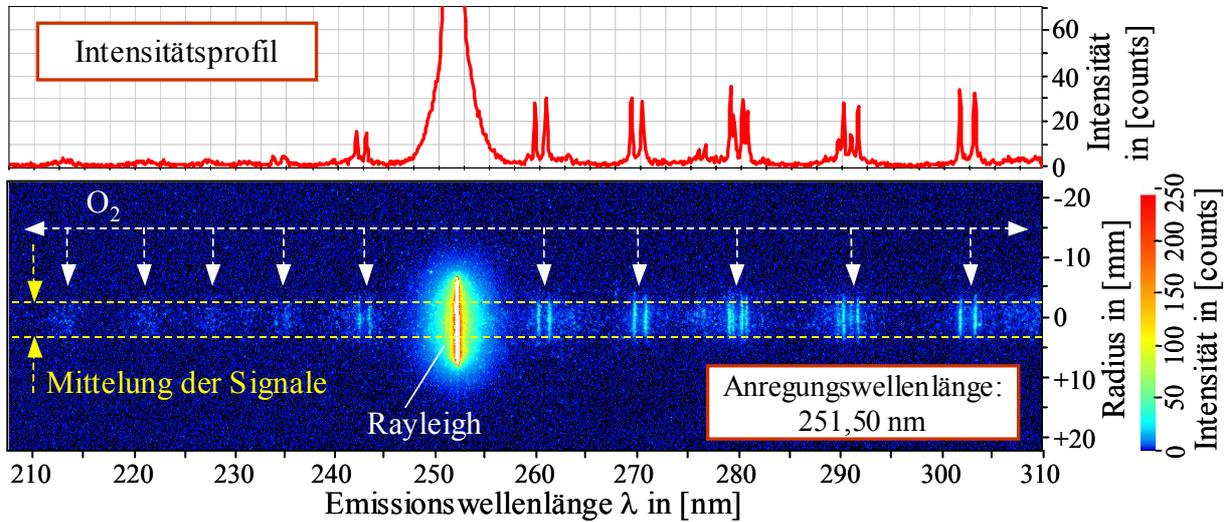


Abb. 4.2.1: Unten: eindimensional orts- und spektral aufgelöste Aufnahme in einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 251,50 nm. Emissionen: Rayleigh-Streuung und O_2 -LIF. Oben: Intensitätsprofil, gemittelte Signale längs eines Ortsabschnitts.

Im Absorptions-Emissions-Spektrum ist auf der Ordinate die Laserwellenlänge (Anregungswellenlänge, Wellenlänge der Absorption) in nm und auf der Abszisse die Emissionswellenlänge in nm aufgetragen. Das Spektrum beschreibt zeilenweise das Dispersionsspektrum in einem ausgewählten Ortsabschnitt unter schrittweiser Veränderung der Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts. Die gemessene Signalintensität wird mit einer Falschfarbendarstellung visualisiert.

Messgenauigkeit der Spektren

Die Laser-Anregungswellenlänge wird in den gemessenen Spektren mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ nm angegeben. Für die Emissionswellenlänge mit dem 1200 l/mm Gitter beträgt die Messgenauigkeit $\pm 0,2$ nm, mit dem 100 l/mm Gitter $\pm 2,3$ nm (siehe auch Abschnitt 3.5.5). Diese Messgenauigkeit gilt auch für die angegebenen Wellenlängen, bei denen eine selektive Anregung möglich ist. Die Lage der Bandenköpfe (siehe z.B. Abb. 4.4.3) in den Spektren sowie die Lage der Emissionswellenlängen ist mit Lifbase [111] oder nach [78] berechnet.

4.3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung entsprechen im wesentlichen der Beschreibung in Abschnitt 3.5. Die Fokussierung des Laserstrahls erfolgt mit einer bikonvexen Linse ($f = 300$ mm, Suprasil 1). Der Fokus befindet sich bei den Messungen ca. 30 bis 40 mm außerhalb der Flammenmitte, um Ionisationseffekte in der Flamme [163] und Photo-Dissoziation von H_2O [50] zu vermeiden. Nur bei den CO-2PLIF Messungen liegt der

Fokus in der Mitte der Flamme, da es sich um einen 2-Photonen-Prozess handelt und eine hohe Energiedichte erforderlich ist.

Die Änderung der Laserintensität über der Wellenlänge, die Quanteneffizienz des Spektrographen-Gitters und der ICCD-Kamera sind in den Spektren nicht korrigiert.

Bei eingebauter SHG-Einheit ist ein simultanes Messen mit der Signalwellenlänge (sichtbarer Bereich, VIS) und dazu frequenzverdoppeltem Laserlicht (ultravioletter Bereich, UV) möglich. In den Flammen wurden Spektren mit einer Anregung nur im VIS-Bereich, nur im UV-Bereich und mit simultaner Anregung im VIS- und UV-Wellenlängenbereich aufgenommen (siehe auch [168]).

4.4 NO-Radikal

4.4.1 Grundlagen und Überblick NO-Radikal

Wie in der Einleitung erwähnt, sind die aus Verbrennungsprozessen resultierenden Stickstoffoxide NO_x hinsichtlich der Umweltbelastung von großer Bedeutung. Das zunächst in der Flamme entstehende chemische Radikal NO wird in der Atmosphäre durch Oxidation fast vollständig in den Schadstoff Stickstoffdioxid NO_2 umgewandelt. Genaue Kenntnisse über die Verteilung der NO-Radikale in der Flamme sind für eine Reduktion der Schadstoffemissionen hilfreich. Die NO-Verteilung kann mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz im UV-Wellenlängenbereich bestimmt werden.

In Abb. 4.4.1 ist das Potentialdiagramm des Stickstoffmonoxids wiedergegeben. Es zeigt die vier bindenden Potentialkurven der elektronischen Zustände $X^2\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$ und $D^2\Sigma^+$. Aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung des Grundzustands $X^2\Pi$ (hier nicht dargestellt, in den hochauflösenden AES erkennbar) existieren für diesen die beiden Zustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ (siehe Abschnitt 3.4, [27] und [66]). Beide Niveaus sind energetisch um $121,1 \text{ cm}^{-1}$ voneinander separiert. Exemplarisch eingetragen sind die Vibrationsübergänge (0,4), (0,3) und (0,2) im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Bandensystem sowie Emissionen ausgehend vom Zustand $v' = 0$. Im Folgenden sind die wichtigsten Banden mit Lage des Bandenkopfes beschrieben [78], [135]:

- **$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ γ -Banden**, Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen (siehe z.B. Abb. A 6 im Anhang, die LIF-Intensität ist in der Nähe des Bandenkopfes am stärksten und nimmt dann in Richtung kürzerer Wellenlängen ab):
(0,4) 272,3 nm, (0,3) 259,7 nm, (0,2) 248,0 nm, (0,1) 237,1 nm, (0,0) 227,0 nm,
(1,0) 215,6 nm, (2,0) 205,3 nm, (3,0) 196,2 nm, (4,0) 188,0 nm, nach Lifbase [111].
- **$B^2\Pi \leftarrow X^2\Pi$ β -Banden**, Abschwächung Richtung rot:
Sehr schwache Übergänge unterhalb von etwa 240 nm, ausgehend von $v'' = 0, 1$ und 2.
- **$D^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ ϵ -Banden**, Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen:
(0,4) 218,3 nm, (0,3) 210,1 nm, (0,2) 202,4 nm, (0,1) 195,1 nm, (0,0) 188,2 nm,
(1,0) 180,5 nm, (2,0) 173,5 nm, nach Lifbase [111].

Mit dem OPO-Lasersystem ist es möglich NO-Übergänge der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4), (0,3), (0,2), (0,1), (0,0) und (1,0) γ -Banden sowie der $D^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4) und (0,3) ϵ -Banden anzuregen. Für einen Nachweis der NO-Radikale in Verbrennungssystemen ist eine hohe LIF-Signalintensität in einem möglichst weiten Temperaturbereich wünschenswert. Dies ist in den

$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,1), (0,0) und (1,0) γ -Banden der Fall. Geeignet für einen Nachweis der NO-Verteilung in den heißen Zonen der Flamme ist noch die $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,2) γ -Bande. Die $v'' = 3$ und $v'' = 4$ Vibrationszustände sind nur bei sehr hohen Temperaturen ausreichend besetzt, daher eignen sich die $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4), (0,3) und $D^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4) und (0,3) Banden nur für Messungen in sehr heißen Flammzonen (> 2.500 K).

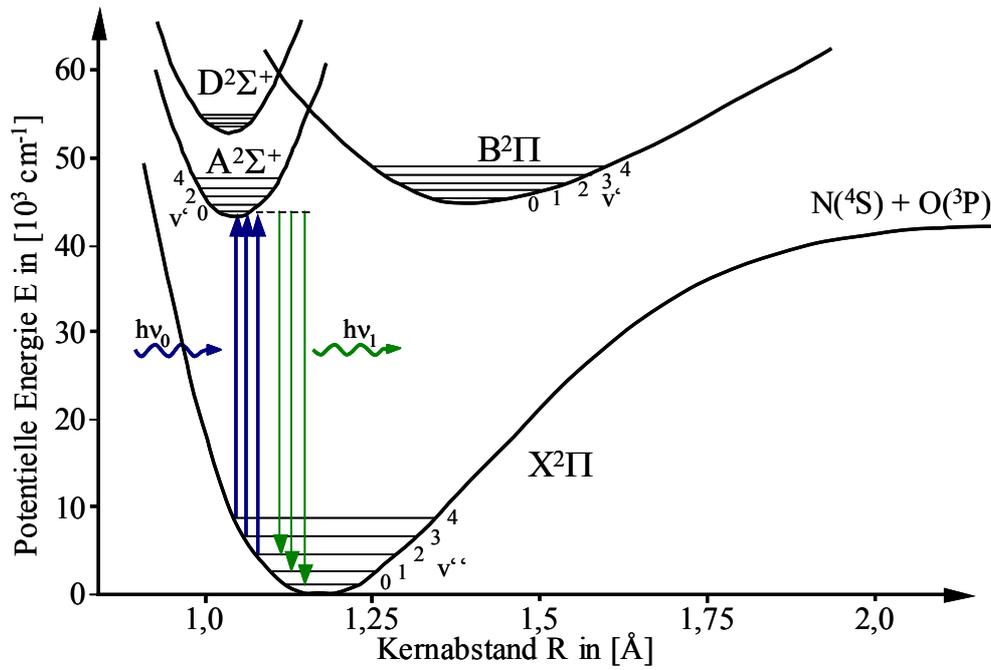


Abb. 4.4.1: Potentialdiagramm des NO-Radikals mit bindenden Potentialkurven. Eingetragen sind die Vibrationsübergänge (0,4), (0,3) und (0,2) im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Bandensystem sowie Emissionen ausgehend vom Vibrationszustand $v' = 0$.

Maximale NO-LIF-Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abb. 4.4.2 ist das Verhältnis der theoretisch erreichbaren maximalen NO-LIF-Signalintensitäten der einzelnen NO-Banden ($A \leftarrow X$) in Abhängigkeit von der Temperatur, jeweils bezogen auf das (0,0) Band, wiedergegeben. Die Intensitäts-Verhältnisse sind mit dem Programm Lifbase [111], mit einer Linienbreite des Lasers von 7 cm^{-1} , berechnet. Die zur Berechnung verwendeten Intensitätsmaxima innerhalb der Banden liegen wie folgt:

Im (1,0) Band bei 214,86 nm, im (0,0) Band bei 226,24 nm, im (0,1) Band bei 236,28 nm,
im (0,2) Band bei 247,06 nm, im (0,3) Band bei 258,64 nm, im (0,4) Band bei 271,25 nm.

Das Diagramm gibt einen schnellen Überblick über das Verhältnis der maximalen Signalintensitäten in Bezug auf das (0,0) Band. Im gesamten Temperaturbereich hat das (1,0) Band etwa die doppelte LIF-Signalintensität wie das (0,0) Band. Die Intensität im (0,1) Band erreicht erst ab einer Temperatur von ca. 950 K mehr als 10 Prozent des (0,0) Bandes und steigt auf 45 Prozent bei 2.000 K. Im Vergleich dazu liegt bei 2.000 K die Intensität im (0,2) Band bei 10 Prozent und im (0,3) Band bei nur 2 Prozent, bezogen auf das (0,0) Band.

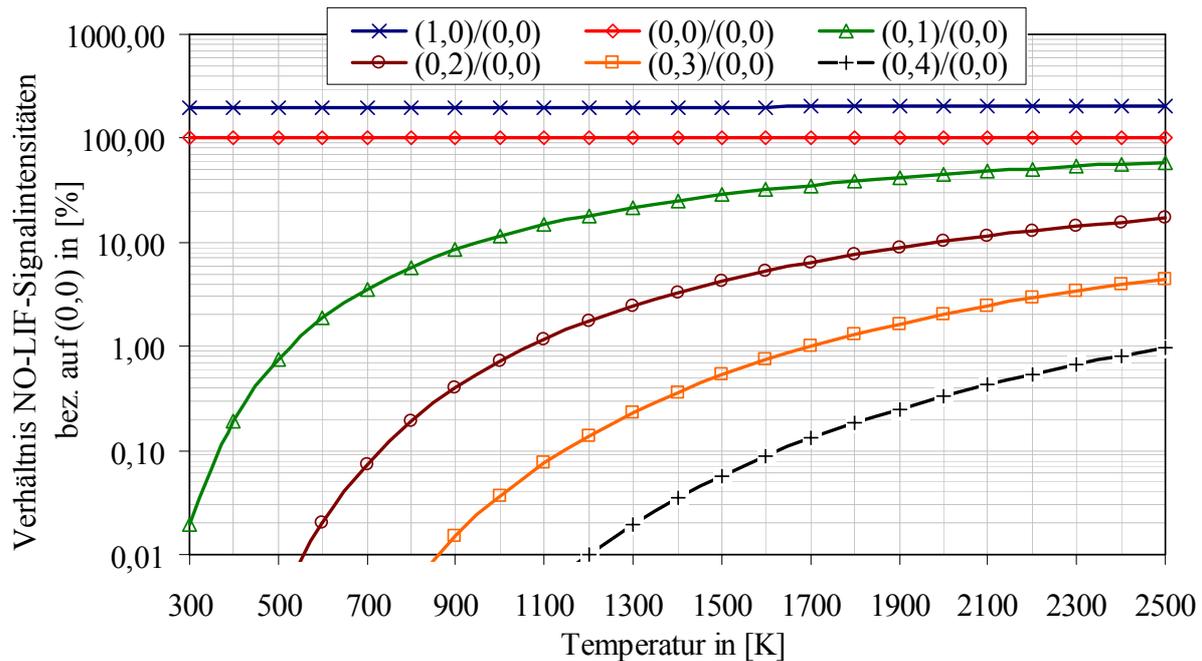


Abb. 4.4.2: Verhältnis der maximalen NO-LIF-Signalintensitäten der verschiedenen NO A-X Banden in Abhängigkeit der Temperatur, jeweils bezogen auf die (0,0) Bande. Berechnet mit Lifbase [111].

Aus dem Verhältnis der maximalen LIF-Signalintensitäten kann die Temperatur in der Flamme bestimmt werden. Dazu ist das gemittelte NO-LIF-Signal, z.B. im (0,0) Band bei 226,24 nm und im (0,1) Band bei 236,28 nm, zu messen. Dies ist mit dem OPO-Lasersystem innerhalb kurzer Zeit möglich. Die Quenchrates Q_{21} ist für beide Vibrationsbänder nach [170] gleich (gleiche Temperatur T und Molenbrüche X_i an einem Ort x) und kann somit in Gleichung (3.64) gekürzt werden. Nach einer Korrektur der unterschiedlichen Laserpulsenergien und der Quanteneffizienz von Bildverstärker und Spektrographengitter kann die mittlere Temperatur der Flamme aus dem Intensitätsverhältnis in Abb. 4.4.2 berechnet werden.

Nachweis der NO-Verteilung mit dem OPO-Laser

Tab. 4.4.1 zeigt die verschiedenen Vibrationsbandensysteme und die dazugehörigen Wellenlängenbereiche, in denen das NO-Radikal mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem nachweisbar ist. In der rechten Spalte sind Beurteilungen zu den jeweiligen Übergängen aufgeführt.

Folgende Kriterien wurden beurteilt:

- 1) Höhe der NO-LIF-Signalintensität bei mittleren Flammentemperaturen (1.500 K).
Genügend hohe Signalintensitäten liegen im Bereich der $A \leftarrow X$ (0,1), (0,0) und (1,0) Banden vor.
- 2) Überlagerung der NO-LIF-Signale mit Fluoreszenzen anderer Spezies, wie z.B. OH-LIF, O_2 -LIF, C_2 -LIF oder breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle.
Teilweise überlagern sich OH-Fluoreszenzen. In allen Wellenlängenbereichen sind LIF-Signale von „heißen“ O_2 -Molekülen zu finden (Schumann-Runge-Bänder, Abschnitt 4.7).

In den brennstoffreichen Zonen (Flammenkegel, C₂H₂/O₂-Flamme) oder in rußenden Bereichen einer Flamme tritt LIF kohlenstoffhaltiger Moleküle auf.

3) Laserstrahlabsorption durch CO₂ und H₂O.

Je kürzer die Wellenlängen, desto mehr macht sich die Absorption des Laserstrahls und der Fluoreszenzsignale in der Flamme bemerkbar (siehe dazu Abschnitt 3.7.4).

Eine Bewertung in Tab. 4.4.1 erfolgt nach dem Schema: „-“ für Nachteile, „o“ für neutrale Bewertungen und „+“ für Vorteile im Vergleich zu den anderen Banden in der Tabelle.

Übergang	Wellenlänge in [nm]	Beurteilung
A ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,4) Bande	ab 272,3 bis ca. 260	- sehr geringe LIF-Signalintensität - Überlagerung mit OH-LIF, teilweise mit O ₂ -LIF + keine Überlagerung mit C ₂ -LIF + sehr geringe Laserstrahlabsorption
A ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,3) Bande	ab 259,7 bis ca. 249	- sehr geringe LIF-Signalintensität o teilweise Überlagerung mit OH-LIF und O ₂ -LIF + keine Überlagerung mit C ₂ -LIF + sehr geringe Laserstrahlabsorption
A ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,2) Bande	ab 248,0 bis ca. 238	o geringe LIF-Signalintensität o teilweise Überlagerung mit OH-LI(P)F und O ₂ -LIF + teilweise (geringe) Überlagerung mit C ₂ -LIF + geringe Laserstrahlabsorption
A ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,1) Bande	ab 237,1 bis ca. 228	o mäßige LIF-Signalintensität o teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF o teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF o geringe Laserstrahlabsorption
A ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,0) Bande	ab 227,0 bis ca. 216	+ hohe LIF-Signalintensität o teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF o teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF o geringe bis mäßige Laserstrahlabsorption
A ² Σ ⁺ ← X ² Π (1,0) Bande	ab 215,6 bis ca. 206 <i>Abstimmbereich des Lasers bis 210 nm</i>	+ hohe LIF-Signalintensität o teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF o teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF - stärkere Laserstrahlabsorption
D ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,4) Bande	ab 218,3 bis ca. 211	- sehr geringe LIF-Signalintensität o teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF o teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF - stärkere Laserstrahlabsorption
D ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,3) Bande	ab 210,1 bis ca. 203 <i>Abstimmbereich des Lasers bis 210 nm</i>	- sehr geringe LIF-Signalintensität o teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF o teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF - stärkere Laserstrahlabsorption

Tab. 4.4.1: Übersicht der elektronischen Übergänge des NO-Radikals im Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasersystems.

Für die Übergänge im NO $A \leftarrow X$ System gilt, dass sich die LIF-Signale Richtung kürzerer Anregungswellenlängen abschwächen. In den Abschnitten 4.4.4 bis 4.4.9 sind die elektronischen Übergänge in den $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4), (0,3), (0,2), (0,1), (0,0) und (1,0) γ -Banden beschrieben. Eine weitere Auswahl an Absorptions-Emissions-Spektren der NO γ -Banden sowie die NO $D^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4) und (0,3) ϵ -Banden sind in der Datenbank [168] zu finden. Für die Genauigkeit der gemessenen Spektren gelten die Angaben in Abschnitt 4.2.

4.4.2 Überlagerung von NO-LIF und O₂-LIF der Schumann-Runge-Bänder

Im gesamten Anregungswellenlängenbereich der gemessenen NO $A \leftarrow X$ γ -Banden existieren Übergänge im O₂ $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-System (siehe Abschnitt 4.7). Abb. 4.4.3 zeigt beispielhaft ein Anregungsspektrum des molekularen Sauerstoffs innerhalb des O₂ $B \leftarrow X$ (2,7), (0,6), (3,7) und (1,6) Schumann-Runge-Systems, berechnet aus dem AES der Abb. 4.4.7. Die Anregungswellenlänge reicht von 251,5 nm bis 245,0 nm. Aufsummiert wurden die O₂-Fluoreszenzen im $B \rightarrow X$ (2,9) und (1,8) Band (ein Teil der aufsummierten Fluoreszenzen stammt auch von $B \rightarrow X$ (0,8) und (3,9)). Im Anregungsspektrum ist der Bandenkopf der $B \leftarrow X$ (2,7) Anregung bei 247,72 nm ($\pm 0,2$ nm Messgenauigkeit) markiert. Die O₂-LIF-Signale werden in Richtung längerer Anregungswellenlängen schwächer.

Eine selektive Anregung des NO-Radikals ist nur bei Anregungswellenlängen möglich, bei denen keine Fluoreszenzen des O₂-Moleküls nachweisbar sind oder diese gegenüber dem NO-LIF-Signal vernachlässigt werden können. Dies ist bei Anregungswellenlängen der Fall, bei denen die O₂-LIF-Signalintensität gegen Null geht.

Im Anregungsspektrum der Abb. 4.4.3 sind die O₂-LIF-Signalintensitäten über der Anregungswellenlänge aufgetragen. Beispielhaft sind zwei Intensitätsminima bei verschiedenen Anregungswellenlängen gekennzeichnet. Wie zu erkennen ist, geht auch bei den Intensitätsminima die Signalintensität nicht auf Null zurück. Für den gesamten Anregungswellenlängenbereich im O₂ $B \leftarrow X$ System gilt allgemein:

- Aufgrund der Linienbreite des OPO-Laserlichts (ca. 5 bis 8 cm^{-1} FWHM) wird auch bei vielen O₂-Intensitätsminima der Sauerstoff geringfügig angeregt. Der daraus resultierende Fehler bei der NO-Messung kann anhand des Spektrums abgeschätzt und bei ausreichend hoher NO-LIF-Intensität vernachlässigt werden.

Beispiel: Das O₂-Molekül hat bei einer Anregungswellenlänge von 250,05 nm (gekennzeichnet in Abb. 4.4.3) ein Intensitätsminimum. Die Maxima der beiden benachbarten O₂-Rotationslinien liegen bei 250,12 nm und 249,98 nm (Abstand 0,14 nm, entspricht 22 cm^{-1}). Infolge der Linienbreite des Lasers werden beide Rotationslinien mit 1 Prozent der Maximalleistung bei 250,05 nm angeregt (Profil der Rotationslinie für die grobe Abschätzung vernachlässigt). Am Intensitätsminimum verbleibt eine Restintensität von 60 counts.

Die Restintensität von 60 counts lässt sich nicht alleine mit der Linienbreite des Lasers erklären. Folgende weitere Ursachen sind möglich:

- a) Es werden schwache Übergänge aus anderen O₂-Banden, die nur eine untergeordnete Rolle spielen, angeregt.
- b) Untergrundstreuung wie z.B. Dunkelrauschen des CCD-Chips, geringe NO-LIF, LIF anderer Moleküle oder Eigenemissionen der Flamme. Werden die Signale aufsum-

miert, machen sich bereits geringe Intensitäten bemerkbar, z.B. ergeben 2 counts Untergrundstreuung beim Aufsummieren über 15 Zeilen bereits 30 counts Intensität.

- An den O_2 -Bandenköpfen liegen die Anregungswellenlängen der verschiedenen Rotationslinien sehr dicht beieinander. Die Rotationslinien können zum Teil nicht voneinander unterschieden werden. Auch bei den Intensitätsminima verschwinden die O_2 -Emissionen nicht vollständig, es verbleibt ein Rest an O_2 -LIF. Eine selektive Anregung des Stickstoffmonoxids mit dem OPO-Laser ist in diesen Bereichen nicht möglich (siehe Intensitätsminimum am Bandenkopf der O_2 $B \leftarrow X$ (2,7) Bande mit einer Restintensität von 280 counts in Abb. 4.4.3).

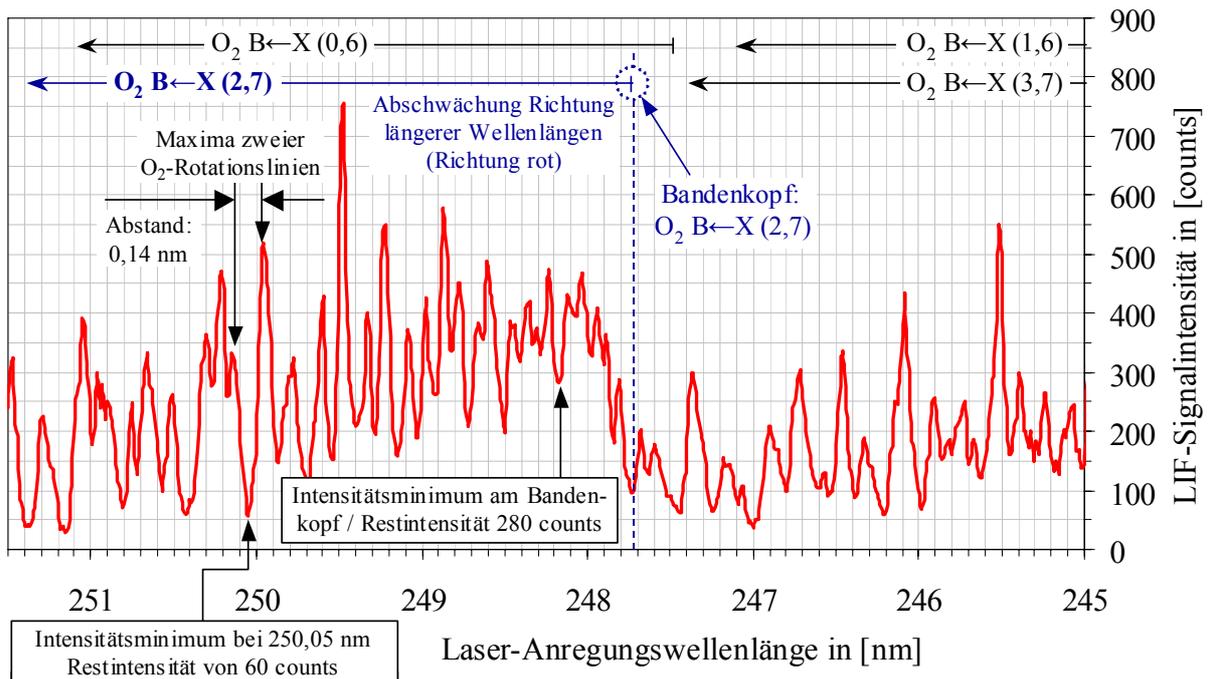


Abb. 4.4.3: Anregungsspektrum des molekularen Sauerstoffs innerhalb des $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-Systems: O_2 $B \leftarrow X$ (2,7), (0,6), (3,7) und (1,6). Anregungswellenlänge: 251,5 nm bis 245,0 nm. O_2 -Emissionen aufsummiert im $B \rightarrow X$ (2,9) und (1,8) Band. Messgenauigkeit der Anregungswellenlänge: $\pm 0,2$ nm.

Falls O_2 -LIF und NO -LIF bei einer Anregungswellenlänge gemeinsam auftreten und die Signale zueinander spektral verschoben sind, so ist ein Trennen der Signale mit dem Spektrographen möglich. In den nachfolgenden Abschnitten über die Anregung des NO wird aufgezeigt, in welchen Vibrationsbändern die NO - und O_2 -Emissionen getrennt werden können.

4.4.3 Überlagerung von NO -LIF mit Fluoreszenz kohlenstoffhaltiger Moleküle

In Flammen kohlenstoffhaltiger Brennstoffe wird laserinduzierte Fluoreszenz von kohlenstoffhaltigen Substanzen beobachtet. Beispielhaft ist hierfür in Abb. 4.4.4 ein Emissionsspektrum gezeigt, das im Flammenkegel einer C_2H_2/O_2 -Flamme aufgezeichnet wurde (Anregungswellenlänge: 221,50 nm).

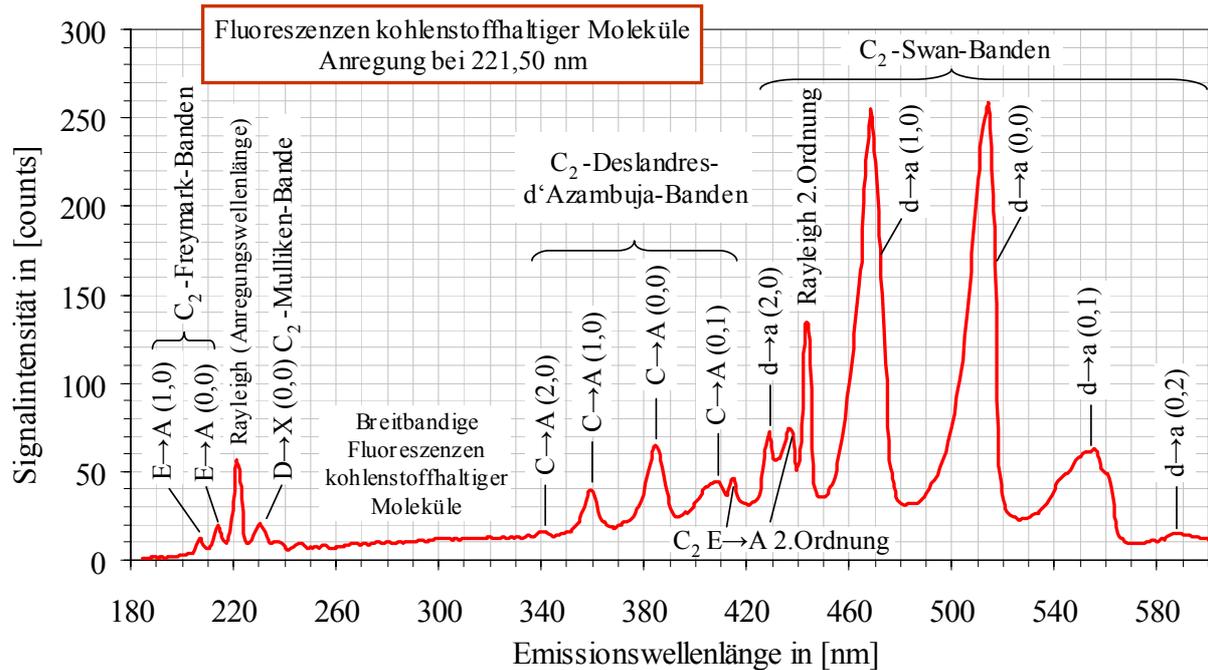


Abb. 4.4.4: Emissionsspektrum einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Signale innerhalb des gelblich leuchtenden Flammenkegels gemittelt. Anregungswellenlänge: 221,50 nm.

Die Fluoreszenzen treten nur in bestimmten Bereichen der Flamme auf, z.B. in den brennstoffreichen Zonen oder in Zonen, in denen sich Ruß bildet oder bereits vorhanden ist. Für die Fluoreszenzen gilt im allgemeinen:

- Breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle sind im gesamten UV-Wellenlängenbereich des OPO-Lasers zu finden. Die Fluoreszenzen liegen jeweils vom Rayleigh-Peak ausgehend in Richtung längerer Wellenlängen (Stokes-Seite). In Richtung kürzerer Wellenlängen (anti-Stokes-Seite) nehmen die breitbandigen Fluoreszenzen sofort stark ab (siehe Abb. 4.4.4).

Vor einem Nachweis des NO ist zu überprüfen, ob sich in der untersuchten Flammenzone breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle mit den NO-Emissionen überlagern. Die breitbandigen Fluoreszenzen sind, wie bereits beschrieben, vom Rayleigh-Peak ausgehend in Richtung längerer Wellenlängen zu finden. Daher kann NO in den Emissionsbanden, die in Richtung kürzerer Wellenlängen liegen (anti-Stokes-Seite), gemessen werden, auch wenn breitbandige Fluoreszenzen vorhanden sind.

- Emissionen des C_2 -Radikals in den C→A Deslandres-d'Azambuja-Banden und d→a Swan-Banden werden im gesamten UV-Abstimmbereich des OPO-Lasers detektiert. Die Emissionen sind ab einer Wellenlänge von etwa 339 nm in Richtung des sichtbaren Wellenlängenbereichs (VIS) zu finden (siehe Abb. 4.4.4). Die Experimente haben gezeigt, dass es sich hierbei nicht um Eigenemissionen aus der Flamme, sondern um laserinduzierte Emissionen des C_2 -Radikals handelt.

Die Fluoreszenzen des C_2 -Radikals in den C→A und d→a Banden sind zu den NO-LIF Banden spektral verschoben und daher mit Filtern leicht zu trennen.

Die Schwankungen der C_2 -Intensitäten über der UV-Anregungswellenlänge sind auf geringe Änderungen der Flammenkegelposition oder auf Schwankungen der Laserpulsenergie zurückzuführen (siehe z.B. AES in Abb. 4.4.5, rechts).

- Im Bereich der untersuchten NO $A \leftarrow X$ Banden überlagern sich zum Teil C_2 -LIF der $D \leftarrow X$ Mulliken-Banden und der $E \leftarrow A$ Freymark-Banden (siehe Abschnitt 4.9 und Abb. 4.4.4). Die C_2 -Emissionen werden in den Absorptions-Emissions-Spektren hauptsächlich vom Rayleigh-Peak aus in Richtung kürzerer Wellenlängen detektiert (anti-Stokes-Seite).

Vor einer NO-LIF-Messung muss überprüft werden, ob in der Flamme C_2 -LIF der $D \leftarrow X$ oder $E \leftarrow A$ Übergänge auftritt. Anhand der AES in der Datenbank [168] kann überprüft werden, inwieweit sich die C_2 -Fluoreszenzen mit NO-LIF überlagern.

Absorptions-Emissions-Spektren und Informationen zu den Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle sind im Abschnitt 4.9 aufgeführt und unter den C_2H_2/O_2 -Flammen in der Datenbank [168] abrufbar.

4.4.4 NO $A \leftarrow X$ (0,4) Anregung

Absorptions-Emissions-Spektrum des (0,4) γ -Bandes

Abb. 4.4.5 zeigt zwei Absorptions-Emissions-Spektren in unterschiedlichen Bereichen einer C_2H_2/O_2 -Schweißbrennerflamme (Messbereich: 75 mm über Brennermund). Im linken AES sind die Signale im bläulich leuchtenden Bereich der Reaktionszone, außerhalb des Flammenkegels, gemittelt. Das AES rechts gibt die im Bereich innerhalb des gelblich leuchtenden Flammenkegels gemittelten Signale wieder (Höhe Flammenkegel: 100 mm). Die Anregungswellenlänge des Lasers (Ordinate) reicht von 273,0 nm bis 259,7 nm (0,02 nm Schritte). An der Abszisse sind die gemessenen Emissionen jeweils im Wellenlängenbereich von 195 nm bis 605 nm aufgetragen (100 l/mm Gitter des Spektrographen, Messgenauigkeit der AES siehe Abschnitt 4.2).

Aus der Umgebungsluft wird molekularer Stickstoff in die Reaktionszone der Flamme eingemischt. Es bildet sich mit dem Sauerstoff Stickstoffmonoxid. Im AES der Reaktionszone (linkes Bild) sind schwache NO-LIF-Signale der $A \leftarrow X$ (0,4) Vibrationsbande ab einer Anregungswellenlänge von 272,3 nm erkennbar. Die Anregung in der (1,5) Bande beginnt bei 268,1 nm (nach [111]). Die Emissionen in den verschiedenen Banden ($A \rightarrow X$) sind am Bandenkopf bei den folgenden Wellenlängen zu finden:

(0,4) bei 272 nm, (0,3) bei 260 nm, (0,2) bei 248 nm, (0,1) bei 237 nm und
(0,0) bei 227 nm.

Weitere Signale im AES der Reaktionszone sind das Rayleigh-Streulicht, starke LIF-Signale der OH $A \leftarrow X$ (2,0) und (3,1) Bänder (Abschnitt 4.6.7) sowie NO-LIF, OH-LIF und Rayleigh-Streulicht in 2. Ordnung.

Werden die Signale im brennstoffreichen Flammenkegel gemittelt (AES rechts, Abb. 4.4.5), so ergeben sich außer dem Rayleigh- und OH-LIF-Streulicht noch Emissionen kohlenstoffhaltiger Moleküle. Im gesamten Anregungs-Wellenlängenbereich liegen Fluoreszenzen des C_2 -Radikals in den $C \rightarrow A$ und $d \rightarrow a$ Banden sowie breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle. Für die gemessenen Signale gelten die in Abschnitt 4.4.2 getroffenen Aussagen.

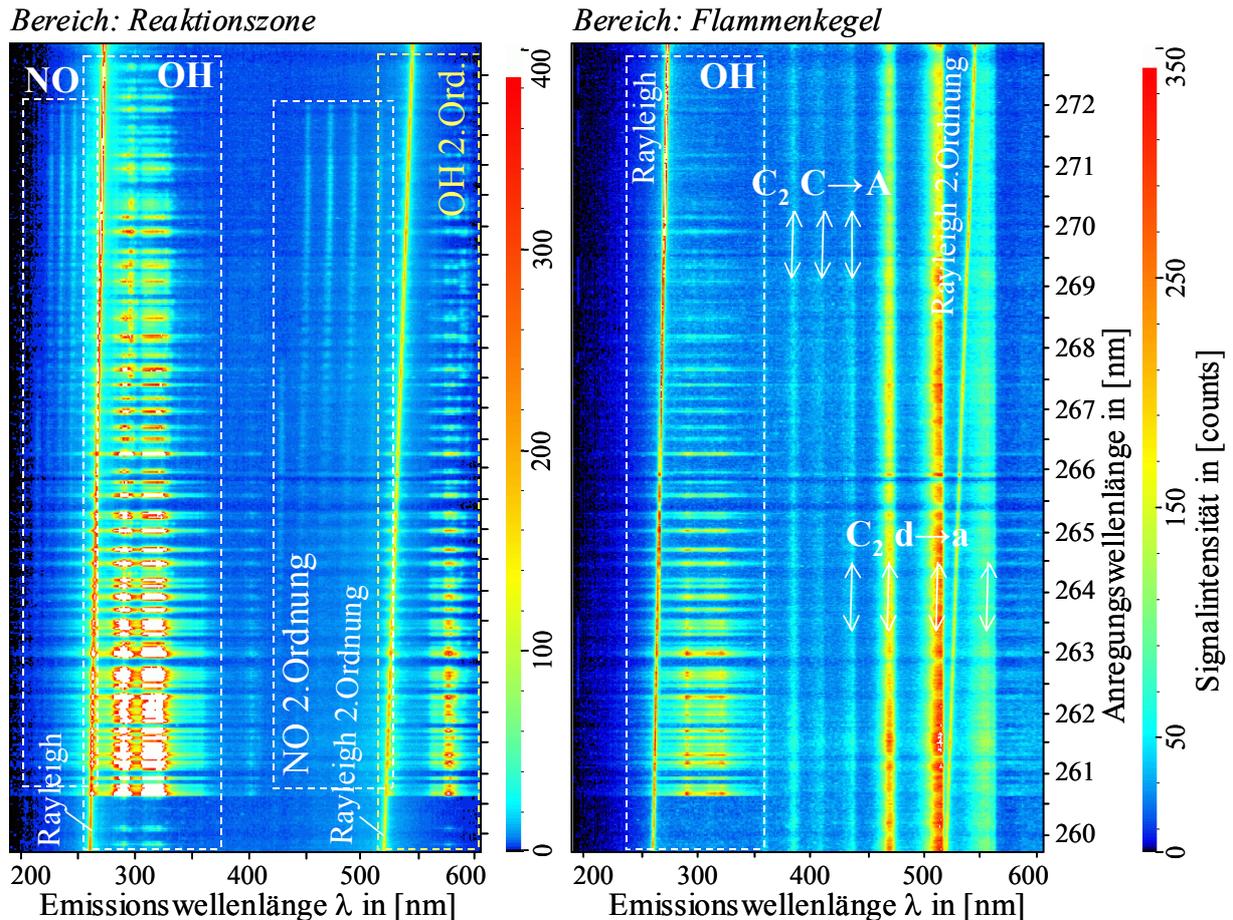


Abb. 4.4.5: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme in der Reaktionszone und im Flammenkegel. Anregungswellenlänge: 273,0 nm bis 259,7 nm. Emissionswellenlänge: 195 nm bis 605 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, NO-LIF $A \rightarrow X$, OH-LIF $A \rightarrow X$ und C_2 -LIF $C \rightarrow A$ und $d \rightarrow a$.

Im untersuchten Anregungs-Wellenlängenbereich sind zusätzlich O_2 -Fluoreszenzen der $B \leftarrow X$ Schumann-Runge Bänder zu erwarten. Die Bandenköpfe liegen wie folgt:

(1,8) ab 261,5 nm, (3,9) ab 261,9 nm, (0,8) ab 266,3 nm, (2,9) ab 266,4 nm und (1,9) ab 271,2 nm.

Die O_2 -Signale sind in den heißen Flammenzonen bei genügend hoher O_2 -Konzentration nachweisbar. In den Spektren der C_2H_2/O_2 -Flamme in Abb. 4.4.5 sind allerdings keine O_2 -LIF-Signale zu erkennen (siehe dazu H_2/O_2 -Flammen in [168] und Abschnitt 4.7 sowie Abb. 4.6.6).

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale im (0,4) γ -Band

Die starken LIF-Signale der OH $A \leftarrow X$ (2,0) und (3,1) Anregungen sind zu den NO-Emissionen in den $A \rightarrow X$ (0,0), (0,1), (0,2) und (0,3) Banden spektral verschoben. Ein Trennen der NO- und OH-Signale ist im gesamten Anregungs-Wellenlängenbereich möglich.

Abb. A 1 im Anhang zeigt ein Anregungsspektrum der $A \leftarrow X$ (0,4) und (1,5) Banden des NO-Radikals und der $B \leftarrow X$ (2,9) Bande des O_2 -Moleküls in einer H_2/O_2 -Flamme. Das gemessene

NO-LIF-Intensitätsmaximum liegt bei etwa 271,0 nm. Die Anregungswellenlängen von NO und O₂ überlagern sich zum Teil. Ein selektiver Nachweis des Stickstoffmonoxids ist bei den Anregungswellenlängen der O₂-Intensitätsminima in Abb. A 1 möglich. Dies gilt im Anregungswellenlängenbereich von 272,1 nm bis etwa 268,5 nm. Weiter im UV liegen die O₂-Anregungswellenlängen zu dicht beieinander. Eine selektive Anregung des Stickstoffmonoxids ist dort nur eingeschränkt möglich (siehe Abschnitt 4.4.2).

Im Anregungs-Wellenlängenbereich der NO A←X (0,4) Vibrationsbande gilt in Bezug auf die Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle folgendes:

- Sind breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle vorhanden, so ist ein Nachweis der NO-Emissionen in den A→X (0,0), (0,1), (0,2) und (0,3) Banden möglich (anti-Stokes-Seite, siehe Aussagen in Abschnitt 4.4.2).
- Es wurden keine C₂-Fluoreszenzen in den D→X und E→A Banden gemessen, es kommt zu keiner Überlagerung.

Die NO-LIF-Intensität ist infolge der geringen Besetzungsdichte des Vibrationszustands $v'' = 4$ selbst bei hohen Temperaturen niedrig. Ein Nachweis des Stickstoffmonoxids in der A←X (0,4) Bande erscheint aufgrund der geringen Signalintensitäten, die mit dem OPO-Lasersystem erreicht werden, nicht empfehlenswert.

4.4.5 NO A←X (0,3) Anregung

Absorptions-Emissions-Spektrum des (0,3) γ -Bandes

In Abb. 4.4.6 sind zwei Absorptions-Emissions-Spektren einer C₂H₂/O₂-Schweißbrennerflamme dargestellt (Messbereich: 75 mm über Brenner). Die Streulichtsignale sind im linken Spektrum im bläulich leuchtenden Bereich der Reaktionszone gemittelt, im Spektrum rechts innerhalb des gelblich leuchtenden Flammenkegels (Höhe Flammenkegel: 100 mm). Die Anregungswellenlänge reicht von 260,5 nm bis 248,0 nm (0,02 nm Schritte). Die detektierten Emissionen sind im Bereich von 195 nm bis 605 nm aufgetragen (100 l/mm Gitter).

Das Absorptions-Emissions-Spektrum der Reaktionszone (Abb. 4.4.6 links) zeigt NO-LIF im A←X (0,3) und (4,1) Band. Der Bandenkopf der (0,3) Bande liegt bei 259,7 nm, der der (1,4) Bande bei 256,0 nm (nach [111]). Emissionen wurden in den folgenden Bändern detektiert (A→X):

(0,6) bei 301 nm, (0,5) bei 286 nm, (0,4) bei 272 nm, (0,3) bei 260 nm,
 (0,2) bei 248 nm, (0,1) bei 237 nm, (0,0) bei 227 nm und (1,0) bei 215 nm
 (Beginn des Emissionswellenlängenbereichs, jeweils am Bandenkopf).

Die Emissionen am Bandenkopf von NO A←X (0,3) überlagern sich zum Teil mit OH-LIF der A←X (2,0) Bande. Bei kürzeren Anregungswellenlängen, im Bereich in dem die NO-LIF-Signale schwächer werden, liegen Rotationslinien des OH A←X (3,0) Systems.

Im gesamten Anregungswellenlängenbereich befinden sich elektronische Übergänge des Sauerstoffs (Schumann-Runge-Bänder). Die intensivsten B←X Vibrationsübergänge sind:

(0,6) ab 247,7 nm, (2,7) ab 248,1 nm, (1,7) ab 252,3 nm, (3,8) ab 252,8 nm,
 (0,7) ab 256,7 nm und (2,8) ab 257,0 nm.

Die Emissionen schwächen sich Richtung längerer Anregungswellenlängen ab. Über die genaue Lage der O₂-Emissionen sind zusätzliche Informationen bei den H₂/O₂-Flammen in

der Datenbank [168] und in Abschnitt 4.7 zu finden (siehe auch Abb. 4.6.6). Im AES der Reaktionszone wurden noch das Rayleigh-Streulicht sowie die Signale in 2. Ordnung detektiert.

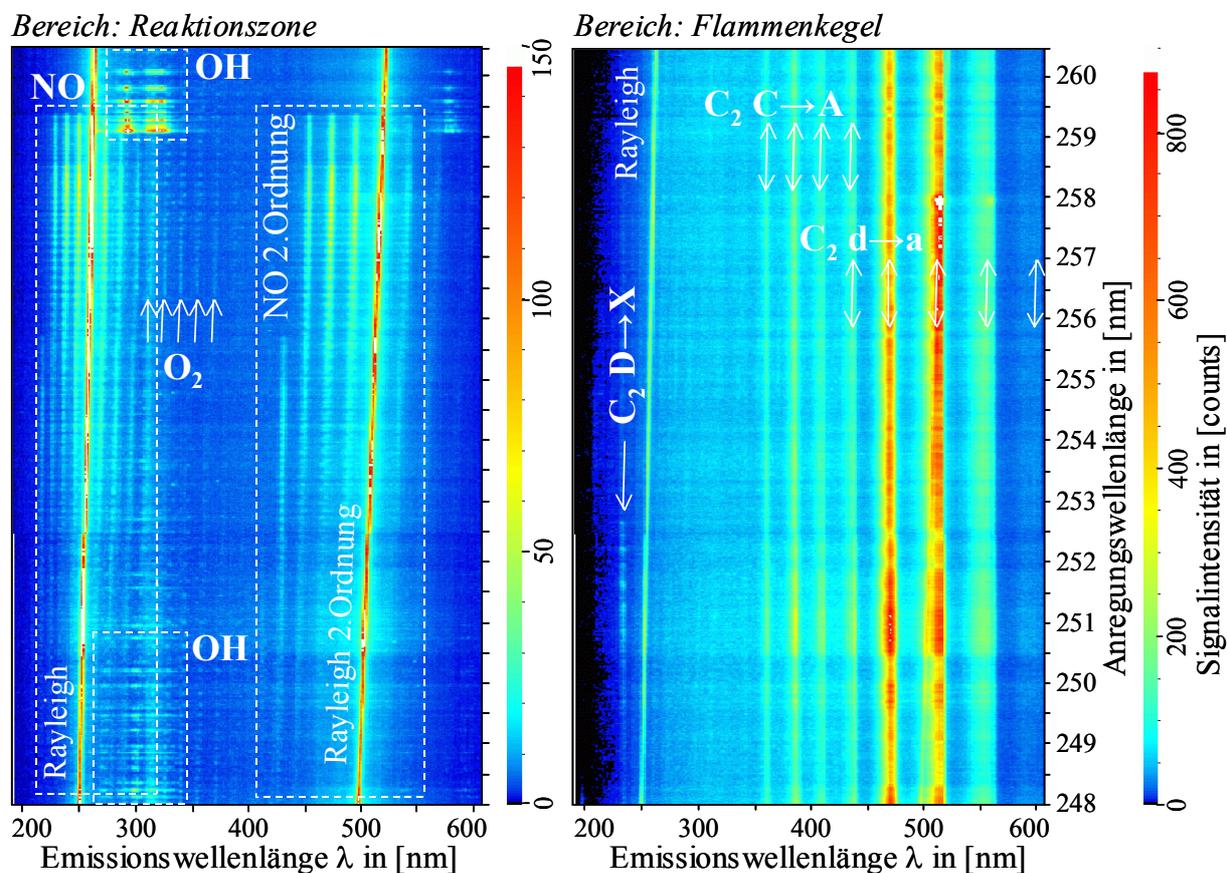


Abb. 4.4.6: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme in der Reaktionszone und im Flammenkegel. Anregungswellenlänge: 260,5 nm bis 248,0 nm. Emissionswellenlänge: 195 nm bis 605 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, NO-LIF $A \rightarrow X$, OH-LIF $A \rightarrow X$, O_2 -LIF $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder und C_2 -LIF.

Für das Absorptions-Emissions-Spektrum, gemessen im gelblich leuchtenden Flammenkegel der C_2H_2/O_2 -Flamme (Abb. 4.4.6 rechts), gilt folgendes:

- Es treten Emissionen des C_2 -Radikals in den $C \rightarrow A$ und $d \rightarrow a$ Banden und breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle auf. Für die gemessenen Signale gelten die Aussagen in Abschnitt 4.4.2.
- Im Spektrum sind C_2 -Übergänge der Anregung in den $D \leftarrow X$ (0,2) und (1,3) Mulliken-Banden zu beobachten (Beginn bei etwa 253 nm; Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 242 nm und 231 nm.

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale im (0,3) γ -Band

Die LIF-Signale der OH $A \leftarrow X$ (2,0) und (3,0) Anregung sind auf der Stokes-Seite des Rayleigh-Peaks zu finden. Die NO-Emissionen in den $A \rightarrow X$ (0,0), (0,1) und (0,2) Banden auf

der anti-Stokes-Seite sind somit sowohl mit Filtern, als auch mit dem Spektrographen zu trennen.

Im Bereich der NO-Emissionen in den $A \rightarrow X$ (0,0), (0,1) und (0,2) Banden liegen Fluoreszenzen der O_2 $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder. Diese sind zu den NO-Emissionen geringfügig spektral verschoben (etwa 2 bis 5 nm) und können somit mit dem Spektrographen getrennt werden (siehe Abb. 4.6.6).

Abb. A 2 (im Anhang) zeigt Anregungsspektren des NO $A \leftarrow X$ (0,3) Bandes und des O_2 $B \leftarrow X$ (2,8) Bandes einer H_2/O_2 -Flamme. Eine selektive Anregung des NO im $A \leftarrow X$ (0,3) Band ist mit dem OPO-Lasersystem bei den O_2 -Intensitätsminima eingeschränkt möglich, siehe dazu Abschnitt 4.4.2. Am Bandenkopf liegen die O_2 -Rotationslinien zu dicht beisammen; eine selektive Anregung ist in diesem Bereich nicht durchführbar.

In den Flammenzonen, in denen Fluoreszenzen von kohlenstoffhaltigen Molekülen auftreten, gilt folgendes:

- Die NO-Emissionen in den $A \rightarrow X$ (0,0), (0,1) und (0,2) Banden sind zu den breitbandigen Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle spektral verschoben und somit trennbar (siehe Aussagen in Abschnitt 4.4.2).
- Die Anregungswellenlängen der C_2 $D \leftarrow X$ (0,2) und (1,3) Übergänge liegen nicht im Bereich der maximalen Intensitäten der NO $A \leftarrow X$ (0,3) Übergänge, die für NO-Messungen geeignet sind.

Die maximale NO-LIF-Signalintensität ist bei der Anregung im NO $A \leftarrow X$ (0,3) Band um etwa den Faktor drei bis vier höher als im (0,4) Band (theoretisch, bei 2.500 K, gerechnet mit Lifbase [111], Abb. 4.4.2). Ähnlich wie bei der Anregung im (0,4) Band ist die Signalausbeute im (0,3) Band auch bei hohen Temperaturen gering. Ein Nachweis dieser NO-Fluoreszenzen mit dem OPO-Lasersystem ist nur in den heißen Flammenzonen (> 2.500 K) sinnvoll.

4.4.6 NO $A \leftarrow X$ (0,2) Anregung

Absorptions-Emissions-Spektrum des (0,2) γ -Bandes

In der Abb. 4.4.7 ist das Absorptions-Emissions-Spektrum einer Wasserstoff-Sauerstoff-Schweißbrennerflamme dargestellt. Das Streulicht aus dem bläulich leuchtenden Bereich der Reaktionszone wurde ca. 125 mm über dem Brennermund aufgezeichnet. Die Anregungswellenlänge des Lasers reicht von 251,5 nm bis 241,0 nm, durchgestimmt in 0,015 nm Schritten. Die detektierten Streulichtsignale sind im Emissionswellenlängenbereich von 205 nm bis 310 nm aufgezeichnet. Das Spektrum ist aus drei Einzelspektren, jeweils mit dem 1200 l/mm Gitter des Spektrographen gemessen, zusammengesetzt.

Die gemessenen Signale im AES der H_2/O_2 -Flamme sind NO-LIF, OH-LI(P)F, O_2 -LIF sowie Rayleigh-Streulicht, entsprechend der Laser-Anregungswellenlänge. Stickstoffmonoxid wird im untersuchten Wellenlängenbereich im $A \leftarrow X$ (0,2) Vibrationsband ab 248,0 nm und im (1,3) Vibrationsband ab 244,8 nm angeregt (nach Lifbase [111]). Die NO-Emissionswellenlängenbereiche in den verschiedenen $A \rightarrow X$ Vibrationsbanden beginnen am Bandenkopf bei folgenden Wellenlängen:

(0,5) bei 286 nm, (0,4) bei 272 nm, (0,3) bei 260 nm, (0,2) bei 248 nm,
 (0,1) bei 237 nm, (0,0) bei 227 nm und (1,0) bei 215 nm
 (im Spektrum gekennzeichnet).

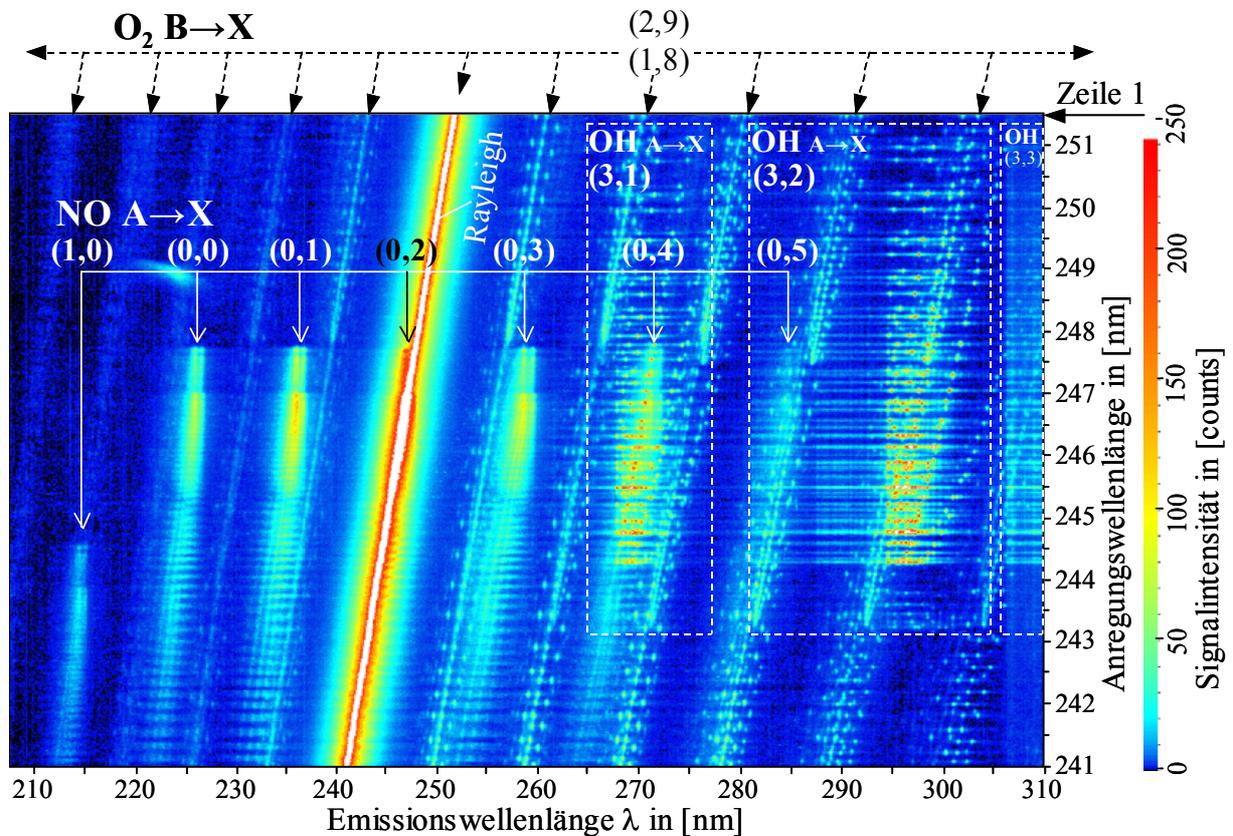


Abb. 4.4.7: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 251,5 nm bis 241,0 nm. Emissionswellenlänge: 205 nm bis 310 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, NO-LIF A→X, OH-LI(P)F A→X und O_2 -LIF B→X Schumann-Runge-Bänder.

Die prädissoziierenden Übergänge in der OH-LI(P)F A←X (3,0) Bande beginnen bei einer Anregungswellenlänge von 243,4 nm (Abschwächung in Richtung rot, siehe auch Abschnitt 4.6.8) [111]. In Abb. 4.4.7 ist zu erkennen, dass sich die OH-Emissionen der A→X (3,1) Bande mit den NO-LIF-Signalen der A→X (0,4) Bande bei einer Emissionswellenlänge von etwa 267 bis 272 nm überlagern.

Annähernd parallel zur Rayleigh-Linie verlaufen die Signale der O_2 -LIF im B←X Schumann-Runge-System. Besonders an den Bandenköpfen liegen die Rotationslinien so eng beisammen, dass diese nicht voneinander unterschieden werden können. Die Bandenköpfe der stärksten B←X Vibrationsübergänge liegen wie folgt:

(0,5) ab 239,2 nm, (2,6) ab 239,7 nm, (1,6) ab 243,6 nm, (3,7) ab 244,2 nm,
 (0,6) ab 247,7 nm und (2,7) ab 248,1 nm [78].

Im (0,5) und (2,6) Band beginnt die Anregung außerhalb des dargestellten Spektrums.

Für die Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle in einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme gelten die Ausführungen von Abschnitt 4.4.2. Die C_2 D←X Übergänge in den (0,2) und (1,3) Mulliken-Banden beginnen bei etwa 253 nm (Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 242 nm und 231 nm.

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale im (0,2) γ -Band

In Abb. 4.4.8 sind verschiedene Anregungsspektren wiedergegeben, die in der Reaktionszone einer H_2/O_2 -Flamme aufgezeichnet wurden. Die Spektren zeigen Fluoreszenz-Signale von NO-LIF, OH-LI(P)F und O_2 -LIF im Anregungswellenlängenbereich von 248,0 nm bis 243,0 nm, berechnet aus dem AES in Abb. 4.4.7.

Zur Berechnung der Anregungsspektren wurden für jedes Molekül die gesamten LIF-Signale innerhalb einer Bande aufsummiert. Die Fluoreszenzen aus dem NO $A \leftarrow X$ (0,2) Übergang sind im $A \rightarrow X$ (0,3) Band aufsummiert (Abb. 4.4.8, oben), O_2 $B \leftarrow X$ (2,7) und (1,6) im $B \rightarrow X$ (2,9) und (1,8) Band (mitte) und OH $A \leftarrow X$ (3,0) im $A \rightarrow X$ (3,2) Band (unten).

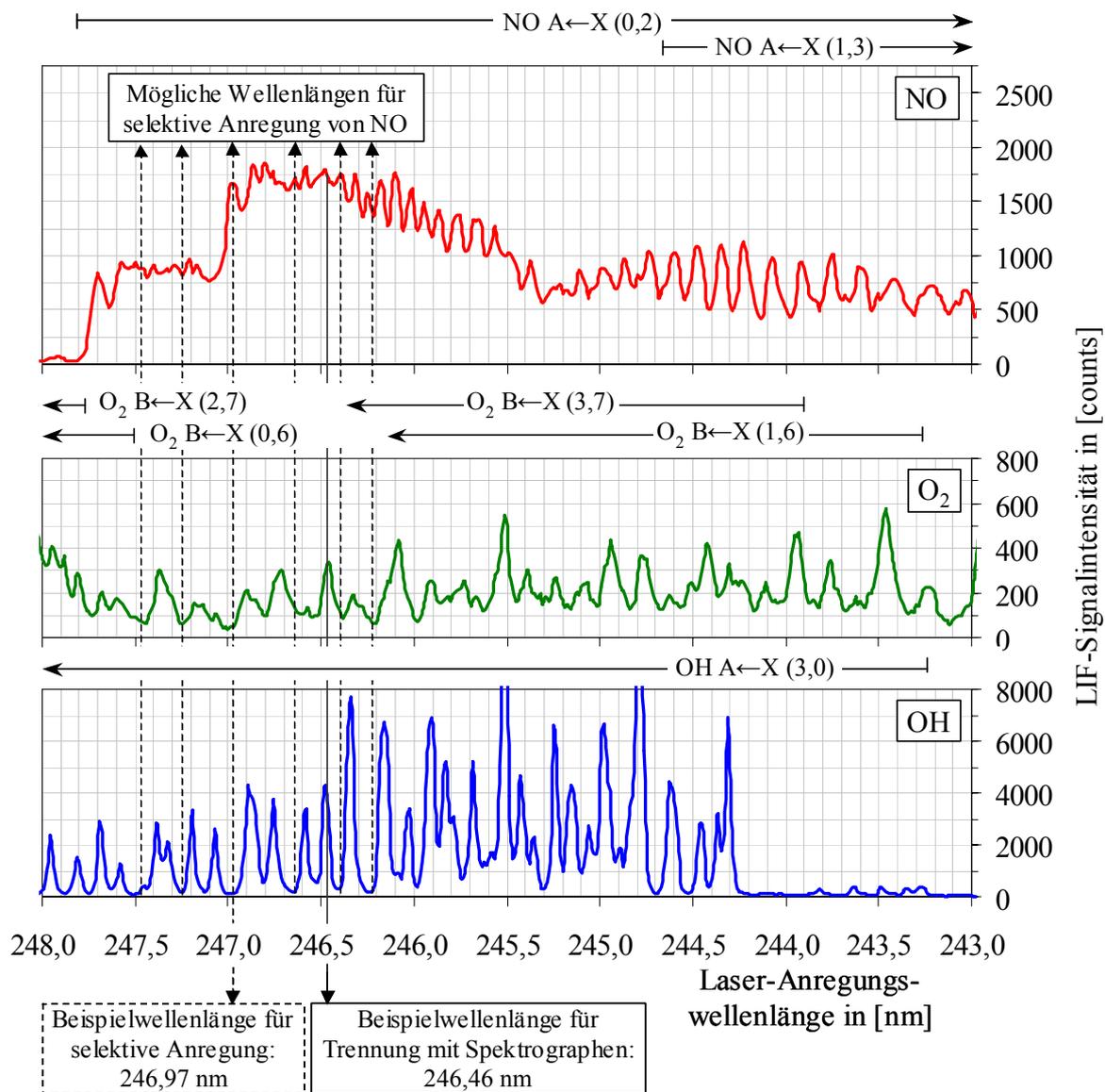


Abb. 4.4.8: Anregungsspektren in einer H_2/O_2 -Flamme. Mögliche Wellenlängen für eine selektive Anregung von NO für 2D-Messungen sind gekennzeichnet.

Oben: NO $A \leftarrow X$ (0,2), Emissionen aufsummiert im $A \rightarrow X$ (0,3) Band.

Mitte: O_2 $B \leftarrow X$ (2,7) und (1,6), Emissionen aufsummiert im $B \rightarrow X$ (2,9) und (1,8) Band.

Unten: OH $A \leftarrow X$ (3,0), Emissionen aufsummiert im $A \rightarrow X$ (3,2) Band.

Im gesamten Anregungsspektrum liegen Übergänge von NO, OH und O₂. Nur bei bestimmten Wellenlängen ist eine selektive Anregung des NO im A←X (0,2) Band möglich. Diese sind in Abb. 4.4.8 gekennzeichnet und liegen bei: 247,47 nm, 247,24 nm, 246,97 nm, 246,63 nm, 246,40 nm und 246,22 nm (gemessene Werte, Genauigkeit: ± 0,2 nm). Bei den angegebenen Wellenlängen sind 2D-orts aufgelöste Messungen mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem durchführbar. Zu beachten ist, dass die O₂-Emissionen bei den Intensitätsminima in Abb. 4.4.8 (mitte) nicht vollständig verschwinden (siehe dazu Abschnitt 4.4.2).

In Abb. 4.4.8 sind Beispielwellenlängen für die selektive Anregung des NO (bei 246,97 nm) und für die Trennung der Signale mit einem Spektrographen (bei 246,46 nm) gekennzeichnet. Die Abb. 4.4.9 zeigt die Emissionsspektren für die beiden Beispielwellenlängen im Emissionsswellenlängenbereich von 220 nm bis 305 nm.

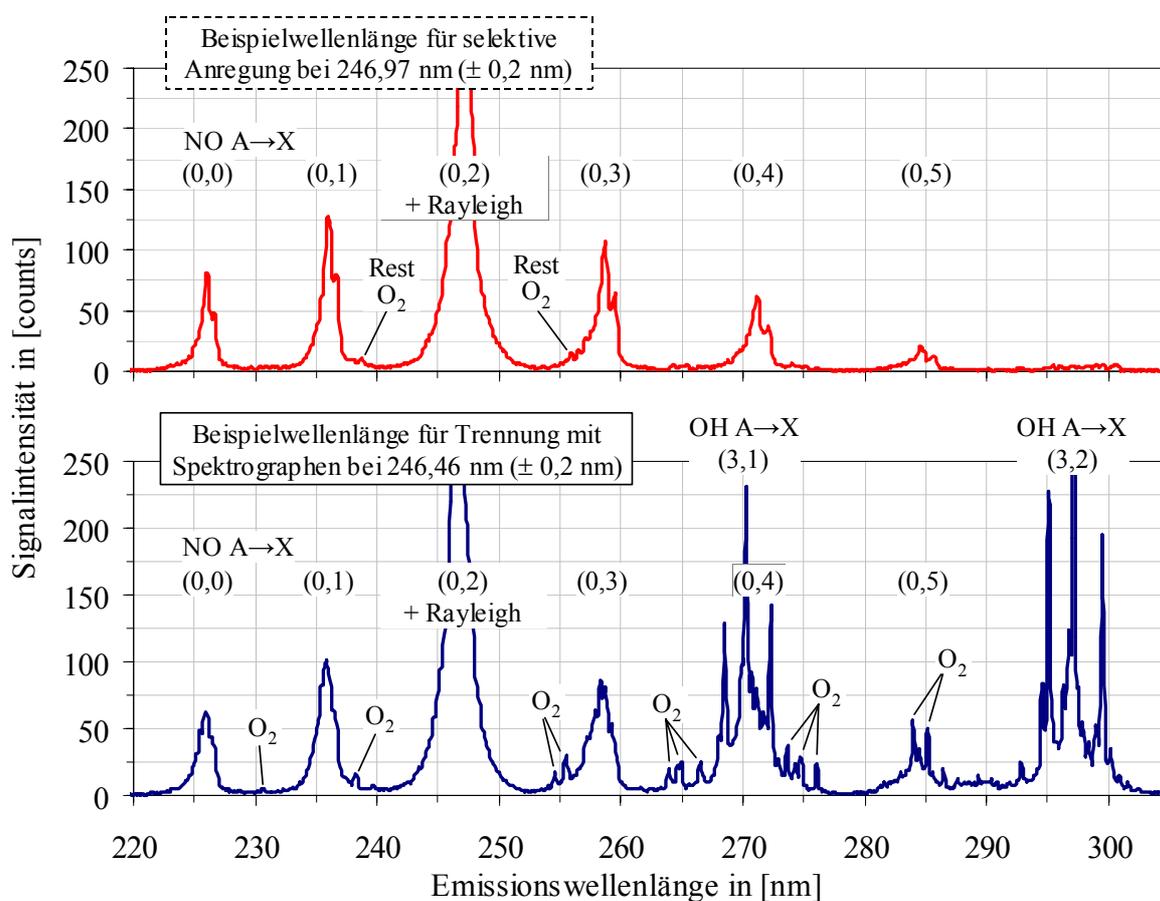


Abb. 4.4.9: Emissionsspektren - Intensitätsprofile bei verschiedenen Laser-Anregungswellen im NO A←X (0,2) Band. Beispielwellenlänge für selektive Anregung bei 246,97 nm (oben) und für Trennung der Signale mit einem Spektrographen bei 246,46 nm (unten). Messgenauigkeit: ± 0,2 nm.

Wird z.B. bei einer Wellenlänge von 246,97 nm (± 0,2 nm) selektiv angeregt, so verschwinden die OH-LI(P)F-Signale im Emissionsspektrum (Abb. 4.4.9, oben). Die O₂-Fluoreszenzen (Rest O₂) im Bereich der NO A←X (0,1) und (0,3) Bande müssen bei einer selektiven Anregung des NO zusammen mit dem Rayleigh-Streulicht mit passenden Filtern entfernt werden.

Im Abschnitt A.1.3 (Anhang) sind die bei einer selektiven Anregung des NO jeweils beteiligten Rotationslinien aufgeführt.

Löst man die Streusignale mit einem Spektrographen spektral auf, so können die NO-Fluoreszenzen in der $A \rightarrow X$ (0,0) (0,1) und (0,3) Bande von den O_2 -LIF und OH-LI(P)-Signalen getrennt werden. Beispielfhaft ist hierfür in Abb. 4.4.9 (unten) ein Emissionsspektrum bei einer Anregung mit einer Laserwellenlänge von 246,46 nm ($\pm 0,2$ nm) wiedergegeben.

Treten in einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme außer NO-LIF auch Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle auf, so gelten zum Trennen der Signale die Angaben in Abschnitt 4.4.2. Im Speziellen gilt:

- Die NO-Emissionen in den $A \rightarrow X$ (0,0) und (0,1) Banden sind von den breitbandigen Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle spektral trennbar (siehe Angaben in Abschnitt 4.4.2).
- Die Signalintensitäten der C_2 $D \leftarrow X$ (0,2) und (1,3) Mulliken-Banden sind gering. Sie lassen sich von den NO-Emissionen in der $A \rightarrow X$ (0,0) und (0,1) Bande und den Banden auf der Stokes-Seite mit einem Spektrographen trennen.

Die elektronischen Übergänge im NO $A \leftarrow X$ (0,2) Band eignen sich zum Nachweis der Stickstoffmonoxid-Verteilung in den heißen Flammenzonen (> 1.600 K).

4.4.7 NO $A \leftarrow X$ (0,1) Anregung

Absorptions-Emissions-Spektrum des (0,1) γ -Bandes

Abb. 4.4.10 zeigt das AES einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme (Laser-Anregungswellenlänge: 237,25 nm bis 232,75 nm, durchgestimmt in 0,01 nm Schritten. Emissionswellenlänge: 210 nm bis 300 nm). Das Spektrum ist aus drei Einzelspektren zusammengesetzt (1200 l/mm Gitter des Spektrographen).

Der Messbereich liegt in der Reaktionszone, 25 mm über dem Brennermund (Höhe des inneren Kegels: 10 mm). 25 mm über dem Brennermund sind die NO-LIF-Intensitäten noch gering, da sich erst wenig NO gebildet hat. Betreibt man den Schweißbrenner mit Sauerstoffüberschuss ($\lambda \approx 1,5$), so ergeben sich in etwa gleiche Intensitäten für NO-LIF und O_2 -LIF. Die Überlagerung der Emissionen lässt sich so besser untersuchen.

Im AES der H_2/O_2 -Flamme sind NO-LIF, O_2 -LIF und Rayleigh-Streulicht zu erkennen. Die Anregung von NO im $A \leftarrow X$ (0,1) Vibrationsband beginnt bei einer Wellenlänge von 237,1 nm (nach Lifbase [111]). Die NO-Fluoreszenzen in den verschiedenen $A \rightarrow X$ Vibrationsbanden sind in Abb. 4.4.10 gekennzeichnet:

(0,5) bei 286 nm, (0,4) bei 272 nm, (0,3) bei 260 nm, (0,2) bei 248 nm,
(0,1) bei 237 nm und (0,0) bei 227 nm).

Die O_2 -Fluoreszenzen des $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-Systems verlaufen nahezu parallel zur Rayleigh-Linie. Bei den folgenden Wellenlängen beginnen die intensivsten $B \leftarrow X$ Vibrationsübergänge (Abschwächung Richtung rot):

(3,5) ab 228,3 nm, (0,4) ab 231,1 nm, (2,5) ab 231,7 nm, (1,5) ab 235,3 nm und
(3,6) ab 236,1 nm (nach [78]). Die Anregung in den (3,5), (0,4) und (2,5) Bändern beginnt bereits außerhalb des gezeigten Spektrums.

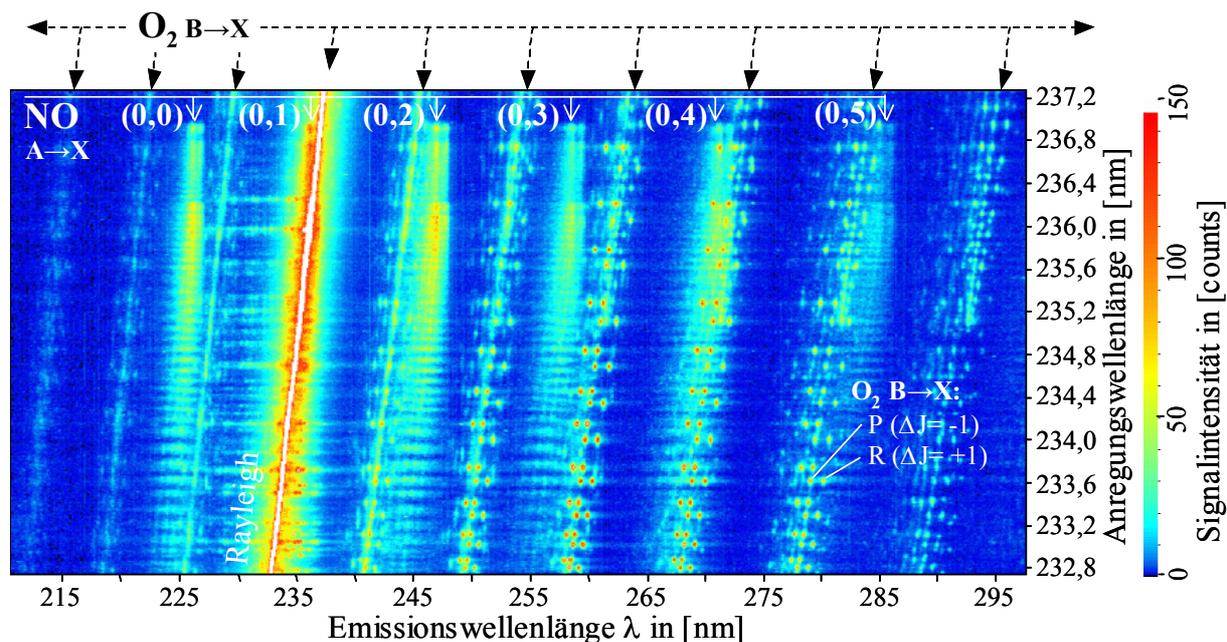


Abb. 4.4.10: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 237,25 nm bis 232,75 nm. Emissionswellenlänge: 210 nm bis 300 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, NO-LIF $A \leftarrow X$ und O_2 -LIF $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder.

Für die untersuchten brennstoffreichen Zonen einer C_2H_2/O_2 -Flamme gelten die Ausführungen von Abschnitt 4.4.2 (siehe dazu auch Abb. 4.10.2, Datenbank [168] und Abschnitt 4.9). Im Weiteren gilt für die Anregung im NO $A \leftarrow X$ (0,1) Band:

- C_2 -LIF in den $D \leftarrow X$ (0,1) und (1,2) Mulliken-Banden beginnt bei etwa 242 nm (Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen). Die Emissionen liegen bei 231 nm.
- C_2 -LIF in den $E \leftarrow A$ (0,3) und (1,4) Freymark-Banden beginnt bei etwa 239 nm (Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 238 nm und 230 nm.
- C_2 -LIF in den $E \leftarrow A$ (0,2) und (1,3) Freymark-Banden beginnt bei etwa 230 nm (Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 230 nm, 222 nm, 214 nm und 207 nm.

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale im (0,1) γ -Band

Abb. 4.4.11 zeigt zwei Anregungsspektren einer H_2/O_2 -Flamme. In den Spektren sind die Fluoreszenz-Signale von NO-LIF und O_2 -LIF im Anregungswellenlängenbereich von 237,2 nm bis 233,0 nm dargestellt (berechnet aus dem AES in Abb. 4.4.10). Die Signale der beiden Anregungsspektren sind in unterschiedlichen Emissionswellenlängenbereichen aufsummiert. Die Fluoreszenzen aus dem NO $A \leftarrow X$ (0,1) Übergang sind im $A \rightarrow X$ (0,2) Band aufsummiert (Abb. 4.4.11, oben) und die Signale von O_2 $B \leftarrow X$ (1,5) und (2,5) im $B \rightarrow X$ (1,7) und (2,7) Band (Abb. 4.4.11, unten).

Eine selektive Anregung des NO im $A \leftarrow X$ (0,1) Band ist bei den in Abb. 4.4.11 gekennzeichneten Wellenlängen realisierbar. Die Laser-Anregungswellenlängen lauten: 236,42 nm, 235,72 nm, 235,39 nm, 234,96 nm und 234,57 nm (gemessene Werte, Messgenauigkeit der

Anregungswellenlänge: $\pm 0,2$ nm). Im Anhang, Abschnitt A.1.4, sind die bei einer selektiven Anregung des NO jeweils beteiligten Rotationslinien aufgeführt.

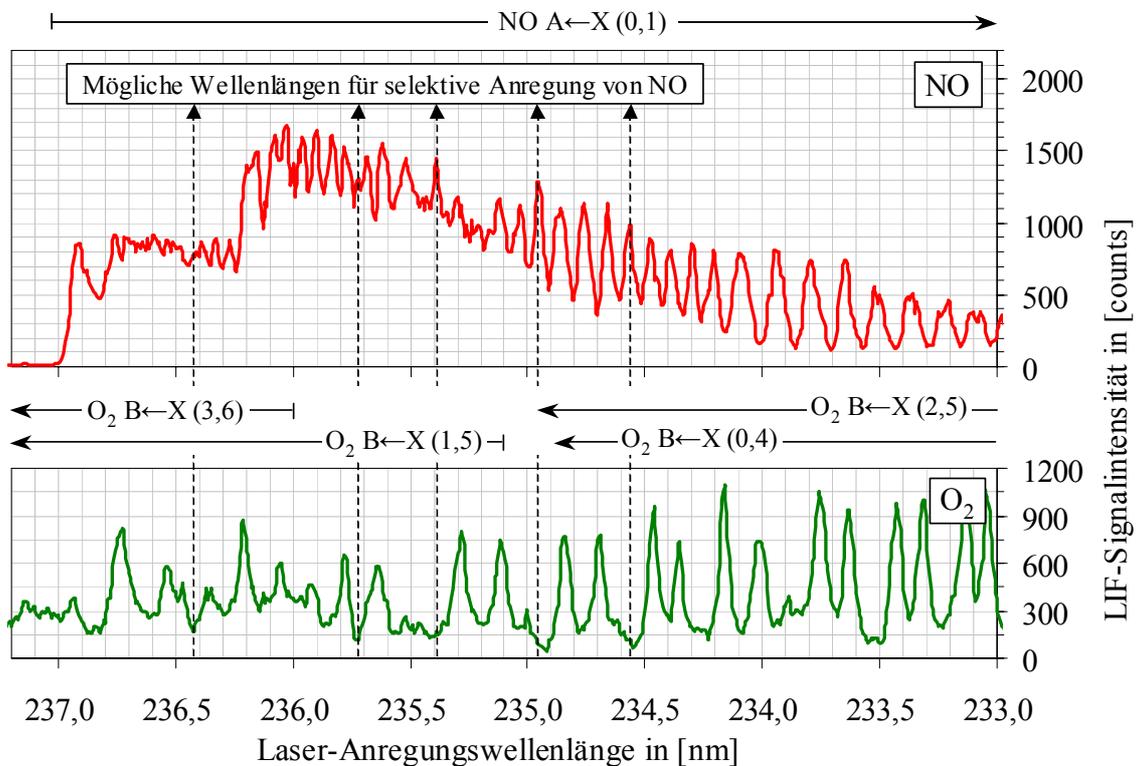


Abb. 4.4.11: Anregungsspektren im Bereich der NO $A \leftarrow X(0,1)$ Übergänge einer H_2/O_2 -Flamme. Mögliche Wellenlängen für eine selektive Anregung von NO für 2D-Messungen sind gekennzeichnet.

Oben: NO $A \leftarrow X(0,1)$, Emissionen aufsummiert im $A \rightarrow X(0,2)$ Band.

Unten: $O_2 B \leftarrow X(1,5)$ und $(2,5)$, Emissionen aufsummiert im $B \rightarrow X(1,7)$ und $(2,7)$ Band.

Bei den O_2 -Intensitätsminima in Abb. 4.4.11 (unten) verbleibt ein Rest an O_2 -LIF (siehe Abschnitt 4.4.2). Der daraus resultierende Fehler kann anhand des Spektrums abgeschätzt und bei ausreichend hoher NO-LIF-Intensität vernachlässigt werden. Die O_2 -Fluoreszenzen im Bereich der NO-Signale im $A \rightarrow X(0,0)$ und $(0,2)$ Band (siehe AES in Abb. 4.4.10) müssen bei einer selektiven Anregung des NO zusammen mit dem Rayleigh-Streulicht mit Filtern entfernt werden.

Ein Trennen von NO-LIF und O_2 -LIF mit dem Spektrographen ist in den NO $A \rightarrow X(0,0)$, $(0,2)$ und $(0,3)$ Banden möglich. Wie im Spektrum in Abb. 4.4.10 zu erkennen ist, sind die NO-Fluoreszenzen in den angegebenen Vibrationsbänder zu O_2 -LIF spektral verschoben.

Treten in einer C_2H_2/O_2 -Flamme Fluoreszenzen von kohlenstoffhaltigen Moleküle auf, so gelten zum Trennen der Signale die Angaben in Abschnitt 4.4.2. Im Speziellen gilt im NO $A \leftarrow X(0,1)$ Band folgendes:

- Die NO-Fluoreszenzen in der $A \rightarrow X(0,0)$ Bande sind von den breitbandigen Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle spektral trennbar (siehe Angaben in Abschnitt 4.4.2).

- Die Signalintensitäten der C_2 $D \leftarrow X$ (0,1) und (1,2) Mulliken-Banden sind gering. Sie sind von den NO-Emissionen in der $A \rightarrow X$ (0,0) Bande und den Banden auf der Stokes-Seite spektral verschoben und somit mit einem Spektrographen trennbar.
- Für die C_2 -Fluoreszenzen der $E \leftarrow A$ (0,3) und (1,4) Freymark-Banden gilt gleiches wie für die C_2 $D \leftarrow X$ (0,1) und (1,2) Mulliken-Banden (vorheriger Punkt).
- C_2 -LIF in den $E \leftarrow A$ (0,2) und (1,3) Freymark-Banden beginnt erst bei Anregungswellenlängen von etwa 230 nm (Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen). Die starken NO-LIF-Signale am Bandenkopf (237,1 nm bis etwa 234 nm) sind davon nicht betroffen.

Die elektronischen Übergänge im NO $A \leftarrow X$ (0,1) Band eignen sich zum Nachweis der Stickstoffmonoxid-Verteilung mit dem OPO-Lasersystem bereits in Flammzonen mit mäßigen Temperaturen (> 800 K).

4.4.8 NO $A \leftarrow X$ (0,0) Anregung

Absorptions-Emissions-Spektrum des (0,0) γ -Bandes

In Abb. 4.4.12 ist das AES einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme dargestellt (Laser-Anregungswellenlänge: 227,0 nm bis 222,5 nm, durchgestimmt in 0,01 nm Schritten; Emissionswellenlänge: 185 nm bis 298 nm). Das Spektrum ist aus drei Einzelspektren zusammengesetzt (1200 l/mm Gitter des Spektrographen). Der Messbereich der Streusignale und die Betriebsart des Brenners sind wie bei den Messungen im NO $A \leftarrow X$ (0,1) Band in Abschnitt 4.4.7 gewählt.

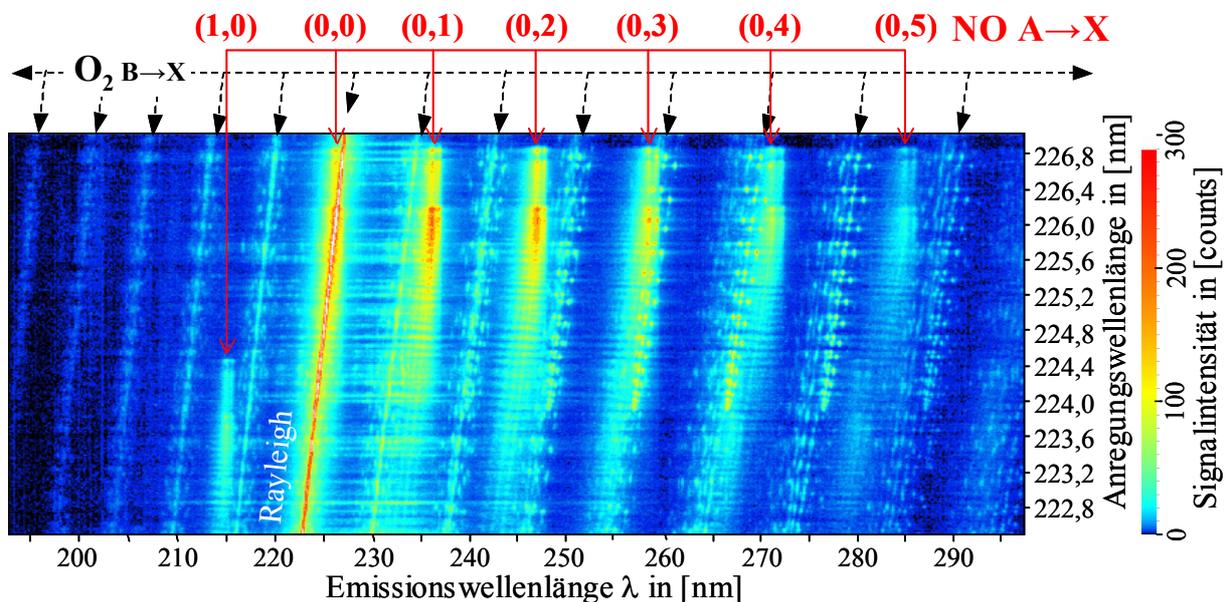


Abb. 4.4.12: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 227,0 nm bis 222,6 nm. Emissionswellenlänge: 185 nm bis 298 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, NO-LIF $A \rightarrow X$ und O_2 -LIF $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder.

In der H_2/O_2 -Flamme werden NO-LIF, O_2 -LIF und Rayleigh-Streulicht gemessen. Die Anregung von NO im $\text{A}\leftarrow\text{X}$ (0,0) Vibrationsband beginnt bei einer Wellenlänge von 227,0 nm (nach Lifbase [111]). Die NO-Fluoreszenzen in den verschiedenen $\text{A}\rightarrow\text{X}$ Vibrationsbanden sind im AES gekennzeichnet und liegen wie folgt:

(0,5) bei 286 nm, (0,4) bei 272 nm, (0,3) bei 260 nm, (0,2) bei 248 nm,
(0,1) bei 237 nm, (0,0) bei 227 nm und (1,0) bei 215 nm.

Die intensivsten Vibrationsübergänge im O_2 -LIF $\text{B}\leftarrow\text{X}$ Schumann-Runge-System sind:

(1,3) ab 220,0 nm, (3,4) ab 220,9 nm, (0,3) ab 223,4 nm und (2,4) ab 224,1 nm
(nach [78]). Anregung in den O_2 -LIF (3,4) und (1,3) Vibrationsbanden beginnt außerhalb des gezeigten Spektrums.

In den brennstoffreichen Zonen einer $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme gelten die Angaben von Abschnitt 4.4.2 (siehe dazu Datenbank [168] und Abschnitt 4.9). Im Weiteren gilt im Anregungswellenlängenbereich des NO $\text{A}\leftarrow\text{X}$ (0,0) Bandes für die Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle:

- C_2 -LIF in den $\text{D}\leftarrow\text{X}$ (0,0) und (1,1) Mulliken-Banden beginnt bei etwa 233 nm (Zentrum der Anregung liegt bei 231,3 nm [78]; hohe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 231 nm und 242 nm.
- C_2 -LIF in den $\text{D}\leftarrow\text{X}$ (1,0) und (2,1) Mulliken-Banden beginnt bei etwa 224 nm (Zentrum der Anregung liegt bei 222,1 nm [78]; mittlere Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 222 nm und 231 nm.
- C_2 -LIF in den $\text{E}\leftarrow\text{A}$ (0,2) und (1,3) Freymark-Banden beginnt bei etwa 230 nm (Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen). Die Emissionen liegen bei 230 nm, 222 nm, 214 nm und 207 nm.

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale im (0,0) γ -Band

In Abb. 4.4.13 sind zwei Anregungsspektren für NO und O_2 , berechnet aus dem AES in Abb. 4.4.12, wiedergegeben. Zur Berechnung der Anregungsspektren wurden die LIF-Signale im Anregungswellenlängenbereich von 227,0 nm bis 222,5 nm in unterschiedlichen Emissionswellenlängenbereichen aufsummiert. Die NO-Fluoreszenzen des NO $\text{A}\leftarrow\text{X}$ (0,0) Übergangs sind im $\text{A}\rightarrow\text{X}$ (0,2) Band aufsummiert (Abb. 4.4.13, oben) und die O_2 -Signale der $\text{B}\leftarrow\text{X}$ (2,4) und (3,4) Übergänge im $\text{B}\rightarrow\text{X}$ (2,6) und (3,6) Band (unten).

Im gesamten Anregungsspektrum liegen Übergänge von NO und O_2 . Die Anregungswellenlängen, die für eine selektive Anregung des NO-Radikals im $\text{A}\leftarrow\text{X}$ (0,0) Band geeignet sind, sind in Abb. 4.4.13 gekennzeichnet: 226,32 nm, 225,87 nm, 225,50 nm und 224,61 nm (gemessene Werte, Messgenauigkeit der Anregungswellenlänge: $\pm 0,2$ nm). In Abschnitt A.1.5 im Anhang sind die bei der selektiven Anregung des NO jeweils beteiligten Rotationslinien aufgeführt.

Wie in Abb. 4.4.13 (unten) zu erkennen ist, verbleibt bei den O_2 -Intensitätsminima eine hohe Rest-Intensität (z.B. 180 counts bei 225,87 nm). Bevor 2D-ortsaufgelöste Messungen durchgeführt werden, ist anhand eines Emissionsspektrums zu überprüfen, ob der Fehler, der infolge der Rest-Intensität an O_2 entsteht, vernachlässigt werden kann (siehe dazu Abschnitt 4.4.2).

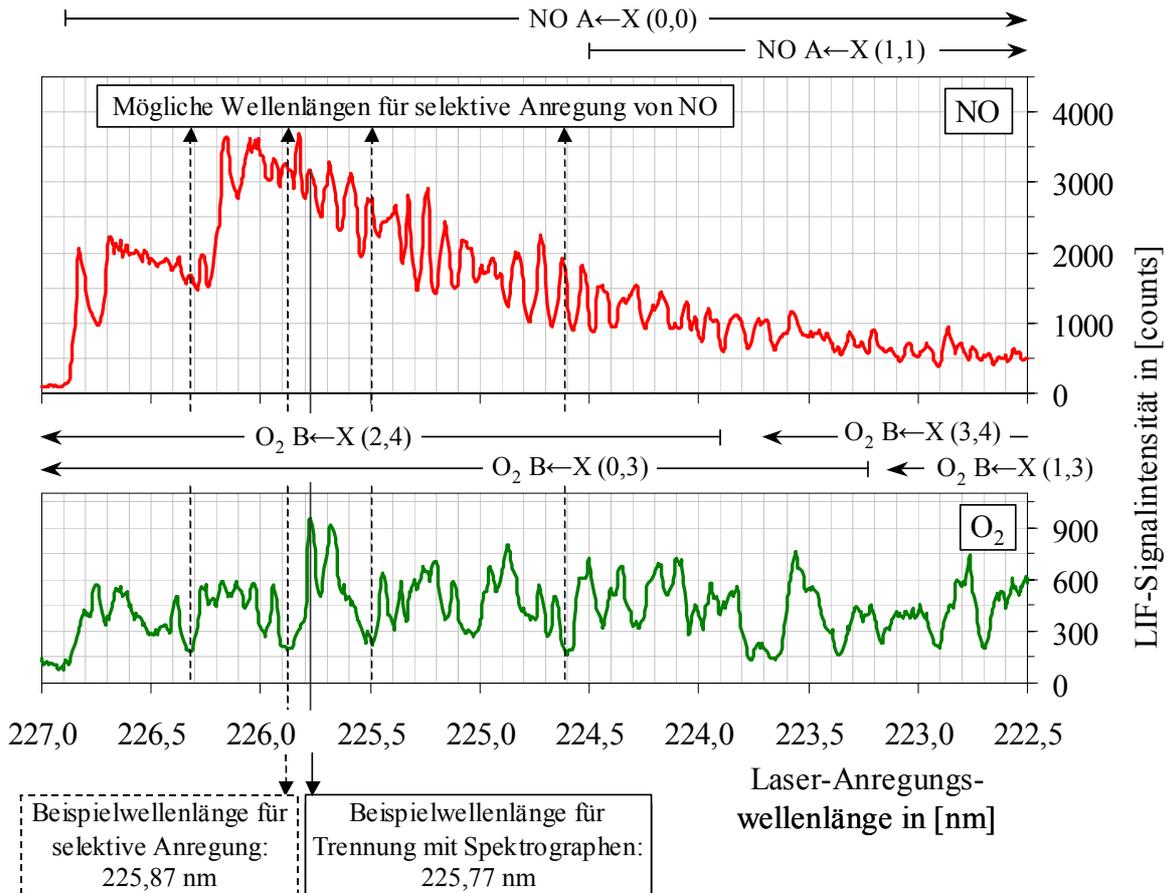


Abb. 4.4.13: Anregungsspektren einer H_2/O_2 -Flamme. Mögliche Wellenlängen für eine selektive Anregung von NO für 2D-Messungen sind gekennzeichnet.

Oben: NO $A \leftarrow X$ (0,0), Emissionen aufsummiert im $A \rightarrow X$ (0,2) Band.

Unten: O₂ $B \leftarrow X$ (2,4) und (3,4), Emissionen aufsummiert im $B \rightarrow X$ (2,6) und (3,6) Band.

In Abb. 4.4.13 sind zwei Beispielwellenlängen für die selektive Anregung des NO (bei 225,87 nm) und für die Trennung der Signale mit einem Spektrographen (bei 225,77 nm) gekennzeichnet. Für die beiden Beispielwellenlängen sind in Abb. 4.4.14 die Emissionsspektren im Emissionswellenlängenbereich von 195 nm bis 295 nm abgebildet.

Bei der Anregungswellenlänge von 225,87 nm (selektive Anregung, Abb. 4.4.14 oben) sind die restlichen O₂-Fluoreszenzen, die die Messergebnisse verfälschen können, deutlich erkennbar. Ist die Rest-Intensität des O₂-LIF im Vergleich zu NO-LIF vernachlässigbar, werden zum selektiven Nachweis des Stickstoffmonoxids die NO-Fluoreszenzen in den $A \rightarrow X$ (0,1), (0,2), (0,3) und (0,4) Bändern mit einem Filter vom Rayleigh-Peak getrennt.

Falls die Rest-Intensität an O₂-LIF im Vergleich zu NO-LIF nicht vernachlässigbar ist, oder die Anregung des NO bei einem O₂-LIF-Intensitätsmaximum erfolgt, ist ein Trennen der LIF-Signale mit einem Spektrographen möglich. In Abb. 4.4.14 (unten) ist beispielhaft ein Emissionsspektrum bei simultaner Anregung von O₂ und NO gezeigt (Anregungswellenlänge: 225,77 nm \pm 0,2 nm). Die NO-Fluoreszenzen lassen sich in der NO $A \rightarrow X$ (0,2), (0,5) und zum Teil in der (0,1) Bande von den O₂-Signalen trennen. In den anderen NO-Banden ist ein Trennen nicht möglich.

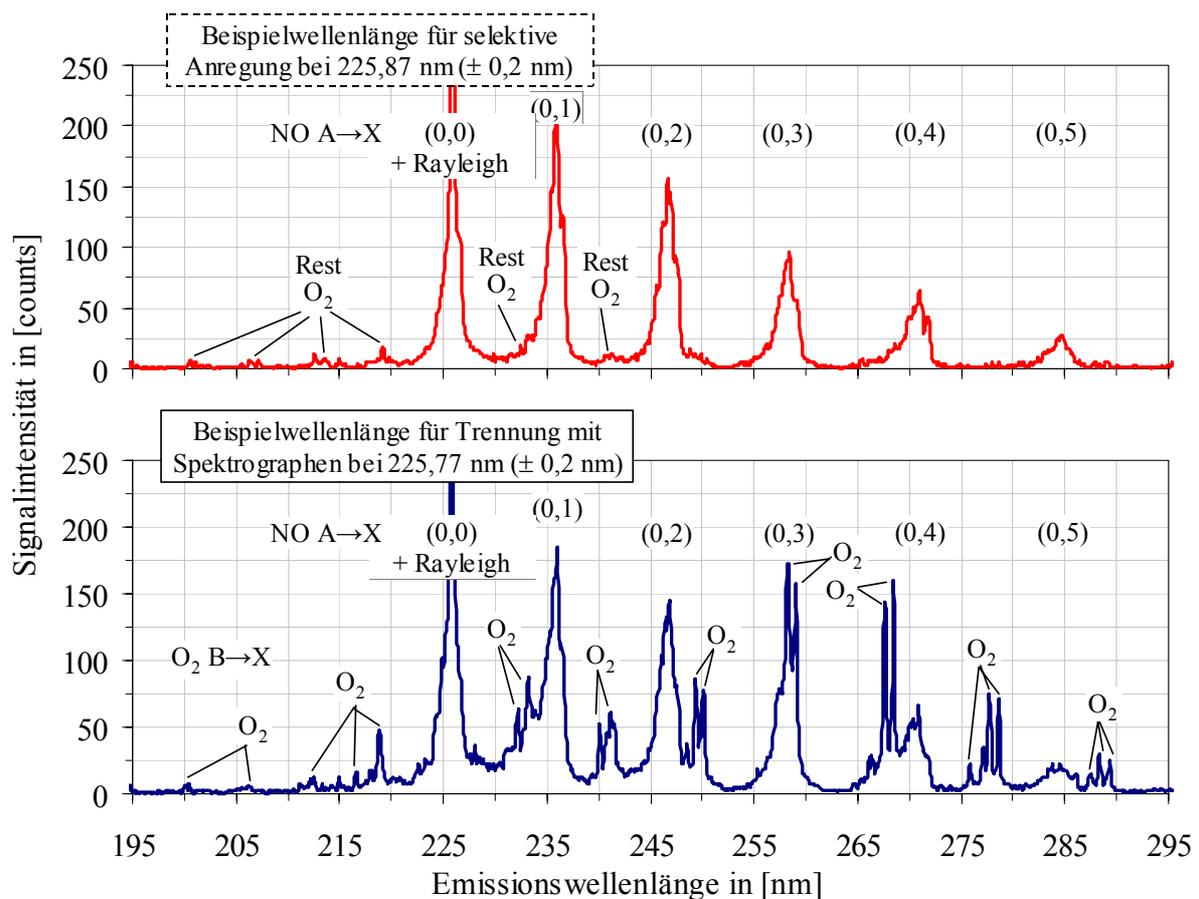


Abb. 4.4.14: Emissionsspektren - Intensitätsprofile bei verschiedenen Laser-Anregungswellenlängen im NO $A \leftarrow X$ (0,0) Band. Beispielwellenlänge für selektive Anregung bei 225,87 nm (oben) und für Trennung der Signale mit einem Spektrographen bei 225,77 nm (unten). Messgenauigkeit der Anregungs- und Emissionswellenlänge: $\pm 0,2$ nm.

Für die Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle einer C_2H_2/O_2 -Flamme gelten die Ausführungen in Abschnitt 4.4.2. Im Speziellen gilt hier im NO $A \leftarrow X$ (0,0) Band:

- Die NO-Fluoreszenzen in den $A \rightarrow X$ Bändern sind von den breitbandigen Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle spektral nicht trennbar (siehe Angaben in Abschnitt 4.4.2).
- Die C_2 -Fluoreszenzen in der $D \rightarrow X$ (0,0) Mulliken-Bande sind die einzigen gemessenen Emissionen infolge der $D \leftarrow X$ (0,1) und (1,2) Anregung. Sie sind zu den NO-Emissionen spektral verschoben und mit einem Spektrographen trennbar.
- Die C_2 -Fluoreszenzen in den $E \rightarrow A$ Freymark-Banden liegen vom Rayleigh-Peak aus in Richtung kürzerer Wellenlängen (anti-Stokes-Seite) und überlagern sich somit nicht mit den NO-Fluoreszenzen.

Die Besetzungsdichte des Vibrationszustands $v'' = 0$ (Ausgangszustand) beträgt bei Raumtemperatur nahezu 100 Prozent. Bei steigenden Temperaturen wird der Vibrationszustand $v'' = 0$ entvölkert (siehe Abb. 3.4.2), die Summe der Fluoreszenzen im $A \leftarrow X$ (0,0) Band

nimmt daher bei höheren Temperaturen etwas ab. Infolge der hohen Besetzungsdichte des Ausgangszustands bei allen verbrennungsrelevanten Temperaturen ist der Nachweis des NO in der $A \leftarrow X$ (0,0) Bande in allen Temperaturbereichen möglich.

4.4.9 NO $A \leftarrow X$ (1,0) Anregung

Absorptions-Emissions-Spektrum des (1,0) γ -Bandes

Die Abb. 4.4.15 zeigt das Absorptions-Emissionsspektrum einer H_2/O_2 -Flamme (Laser-Anregungswellenlänge: 215,70 nm bis 209,70 nm \pm 0,2 nm, durchgestimmt in 0,01 nm Schritten. Emissionswellenlänge: 195 nm bis 295 nm). Das Spektrum ist aus drei Einzelspektren zusammengesetzt, jeweils mit dem 1200 l/mm Gitter des Spektrographen aufgezeichnet. Der Messbereich liegt in der Reaktionszone, ca. 60 mm über dem Brennermund (Höhe des inneren Kegels: 10 mm; Luftzahl $\lambda \approx 1,2$).

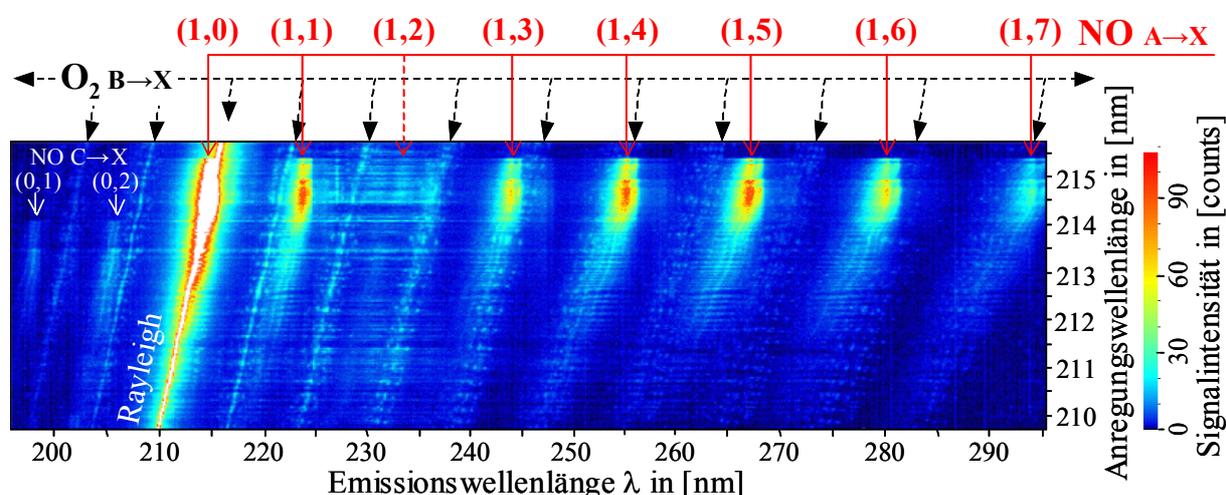


Abb. 4.4.15: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 215,7 nm bis 209,7 nm. Emissionswellenlänge: 195 nm bis 295 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, NO-LIF $A \rightarrow X$, NO-LIF $C \rightarrow X$ und O_2 -LIF $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder.

Die in der H_2/O_2 -Flamme gemessenen Signale sind: NO-LIF $A \rightarrow X$ und $C \rightarrow X$, O_2 -LIF $B \rightarrow X$ und Rayleigh-Streulicht. Stickstoffmonoxid wird im untersuchten Wellenlängenbereich im $A \leftarrow X$ (1,0) Vibrationsband ab 215,6 nm angeregt (nach Lifbase [111]). Die NO-Emissionswellenlängenbereiche beginnen am Bandenkopf bei folgenden Wellenlängen ($A \rightarrow X$):

(1,7) bei 295 nm, (1,6) bei 281 nm, (1,5) bei 268 nm, (1,4) bei 256 nm,
 (1,3) bei 246 nm, (1,2) bei 234 nm (nahezu kein Signal), (1,1) bei 225 nm und
 (1,0) bei 216 nm.

Des Weiteren wird NO im $C \leftarrow X$ (0,3) Band ab 214,2 nm angeregt. Die Emissionen im $C \rightarrow X$ (0,2) Band liegen bei 206 nm und im (0,1) Band bei 199 nm. Der NO $C \leftarrow X$ Übergang spielt bei der Anregung mit dem OPO-System nur eine untergeordnete Rolle.

Im Absorptions-Emissions-Spektrum sind die Bandenköpfe der O_2 $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-Bänder nicht eindeutig identifizierbar. Theoretisch beginnen die intensivsten Vibrationsübergänge im O_2 $B \leftarrow X$ System bei den folgenden Anregungswellenlängen:

(3,2) ab 207,2 nm, (0,1) ab 209,2 nm, (2,2) ab 210,0 nm, (4,3) ab 211,1 nm, (1,2) ab 213,0 nm und (3,3) ab 213,9 nm (Abschwächung Richtung rot; berechnet nach [78]). Die Anregung in den (3,2) und (0,1) Bändern beginnt außerhalb des gezeigten Spektrums.

Für die Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle einer C_2H_2/O_2 -Flamme gelten die Ausführungen von Abschnitt 4.4.2 (siehe auch Abb. 4.10.3, Datenbank [168] und Abschnitt 4.9). Im Weiteren gilt im Anregungswellenlängenbereich des NO $A \leftarrow X$ (1,0) Bandes folgendes:

- C_2 -LIF in den $D \leftarrow X$ (2,0) und (3,1) Mulliken-Banden beginnt bei etwa 213 nm (Abschwächung Richtung längerer Wellenlängen). Die Emissionen liegen bei 231 nm.
- C_2 -LIF in den $E \leftarrow A$ (0,1) und (1,2) Freymark-Banden beginnt bei etwa 221,8 nm (Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen). Die Emissionen liegen bei 222 nm, 214 nm und 207 nm.
- C_2 -LIF in den $E \leftarrow A$ (0,0) und (1,1) Freymark-Banden beginnt bei etwa 214,3 nm (hohe Signalintensität, Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen). Die Emissionen liegen bei 230 nm, 222 nm, 214 nm und 207 nm (siehe Abb. 4.9.4).

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale im (1,0) γ -Band

Die NO-Emissionen in der $A \rightarrow X$ (1,5) und zum Teil in der (1,1) Bande sind zu den O_2 -Fluoreszenzen im $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-System spektral verschoben (siehe Abb. 4.4.15). In diesen beiden NO-Bändern sind die Signale mit dem Spektrographen trennbar, in den anderen NO $A \rightarrow X$ Bändern überlagern sich NO-LIF und O_2 -LIF.

In der Abb. A 6 (im Anhang) ist zu erkennen, bei welcher Anregungswellenlänge ein selektiver Nachweis des NO-Radikals im $A \leftarrow X$ (1,0) Band durchführbar ist. Die Abbildung zeigt Anregungsspektren des NO-Radikals im $A \leftarrow X$ (1,0) und (2,1) Band und des O_2 -Moleküls im $B \leftarrow X$ (3,3) und (4,3) Band einer H_2/O_2 -Flamme. Die NO-Emissionen wurden im (0,3) Band aufsummiert, die O_2 -Fluoreszenzen der Schumann-Runge-Bänder im (3,5) und (4,5) Band. Eine selektive Anregung des NO im $A \leftarrow X$ (1,0) Band ist mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem bei den O_2 -Intensitätsminima eingeschränkt möglich. Im Anregungs-Wellenlängenbereich von 215,4 nm bis 214,4 nm liegen keine O_2 -Intensitätsminima. Erst bei 214,4 nm bis 214,25 nm ist ein selektiver Nachweis unter Berücksichtigung der Aussagen in Abschnitt 4.4.2 möglich.

In den Flammenzonen einer C_2H_2/O_2 -Flamme, in denen Fluoreszenzen von kohlenstoffhaltigen Moleküle auftreten, gelten die Ausführungen von Abschnitt 4.4.2. Im Speziellen gilt im NO $A \leftarrow X$ (1,0) Band:

- Die NO-Fluoreszenzen in den $A \rightarrow X$ Bändern sind von den breitbandigen Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle spektral nicht trennbar.
- Die C_2 -Fluoreszenzen infolge der $D \leftarrow X$ (2,0) und (3,1) Anregung sind nur in der $D \rightarrow X$ (0,0) Mulliken-Bande bei 231 nm messbar. Sie sind zu den NO-Emissionen spektral verschoben und mit einem Spektrographen trennbar (siehe Abb. 4.9.4).
- Die starken C_2 -Fluoreszenzen in den $E \rightarrow A$ Freymark-Banden bei 230 nm und 222 nm (Stokes-Seite) sind zu den NO-Emissionen spektral verschoben und trennbar (siehe Abb. 4.9.4).

Für die Besetzungsdichte des Vibrationszustands $v'' = 0$ (Ausgangszustand) gilt gleiches wie bereits in Abschnitt 4.4.8 beschrieben wurde. Wegen der hohen Besetzungsdichte des Vibra-

tionszustands $v'' = 0$ bei allen verbrennungsrelevanten Temperaturen ist der NO $A \leftarrow X$ (1,0) Übergang zum Messen des Stickstoffmonoxids in alle Temperaturbereiche geeignet.

4.4.10 Zusammenfassung NO-Radikal

Besonders geeignet für den Nachweis des NO-Radikals mit dem mittelbandigen OPO-Laser sind die NO-Übergänge in den $A \leftarrow X$ (0,1) und (0,0) Vibrationsbanden. Es werden hohe LIF-Signalintensitäten erreicht, die Absorption des Laserlichts in der Flamme ist gering ((0,1) Band) bis mäßig ((0,0) Band) und die NO-LIF-Signale lassen sich wie beschrieben selektieren.

Das Messen der NO-Verteilung in den $A \leftarrow X$ (0,2) und (1,0) Banden ist mit dem OPO-Laser noch bedingt möglich. Nachteile im Vergleich zu den (0,1) und (0,0) Vibrationsbanden sind die geringere NO-LIF-Ausbeute in der (0,2) Bande und die stärkere Laserstrahlabsorption im Bereich der (1,0) Bande (siehe auch Tab. 4.4.1).

Ein Nachweis der NO-Radikale in den $A \leftarrow X$ (0,3) und (0,4) Banden ist nur bei sehr hohen Flammentemperaturen möglich ($T > 2500$ K). Auch bei hohen Temperaturen werden nur geringe LIF-Signalintensitäten erreicht.

4.5 CO-Molekül

4.5.1 Grundlagen und Überblick CO-Molekül

Informationen über die CO-Konzentrationen werden benötigt, um Bereiche der CO-Bildung direkt in der Flamme identifizieren zu können. So ist durch Maßnahmen an der Flamme oder an der Brennraumgeometrie eine Reduktion der CO-Konzentrationen im Rauchgas zu erreichen. Da Kohlenmonoxid in Flammen maximal in Konzentrationen von wenigen Prozent vorliegt, stößt die Nachweisbarkeit mittels Raman-Spektroskopie aufgrund der geringen Signalintensität an ihre Grenzen. Höhere Signalintensitäten und somit eine höhere Messgenauigkeit erreicht man, wenn man die CO-Verteilung mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz bestimmt. In Abschnitt 4.5 wird beschrieben, wie sich das mittelbandige OPO-Lasersystem zum Nachweis des Kohlenmonoxids in Flammen anwenden lässt.

In Abb. 4.5.1 ist ein Energiediagramm des CO-Moleküls mit wichtigen elektronischen Singulett- und Triplett-Zuständen dargestellt. Für die spektroskopische Anwendungen wichtige Singulett-Zustände sind $X^1\Sigma^+$, $A^1\Pi_u$, $B^1\Sigma^+$ und $C^1\Sigma^+$. Die spektroskopisch wichtigen Triplett-Zustände lauten $a^3\Pi$, $b^3\Sigma^+$ und $c^3\Pi$. Die Triplett-Zustände beginnen erst bei Anregungsenergien ab 50.000 cm^{-1} und sind deshalb bei den in Flammen zu erwartenden Temperaturen kaum besetzt. Die elektronische Anregung erfolgt also aus dem Grundzustand $X^1\Sigma^+$ [78], [105], [107].

Beim CO-Molekül liegen die Anregungsbanden die vom Grundzustand ausgehen im Vakuum-UV (unterhalb von 210 nm). In Abb. 4.5.1 sind einige wichtige CO-Absorptionsbanden benannt (eingezeichnet jeweils in der (0,0) Bande). Die „4te Positive Gruppe“ $A^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma^+$, ab einer Anregungswellenlänge von etwa 130 nm bis 190 nm ist mit dem OPO-Laser nicht erreichbar. Auch die Hopfield-Birge Banden $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0) bei 115,08 nm, (1,1) bei 115,15 nm und $C^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0) bei 108,82 nm liegen außerhalb des Abstimmbereichs des OPO-Lasers.

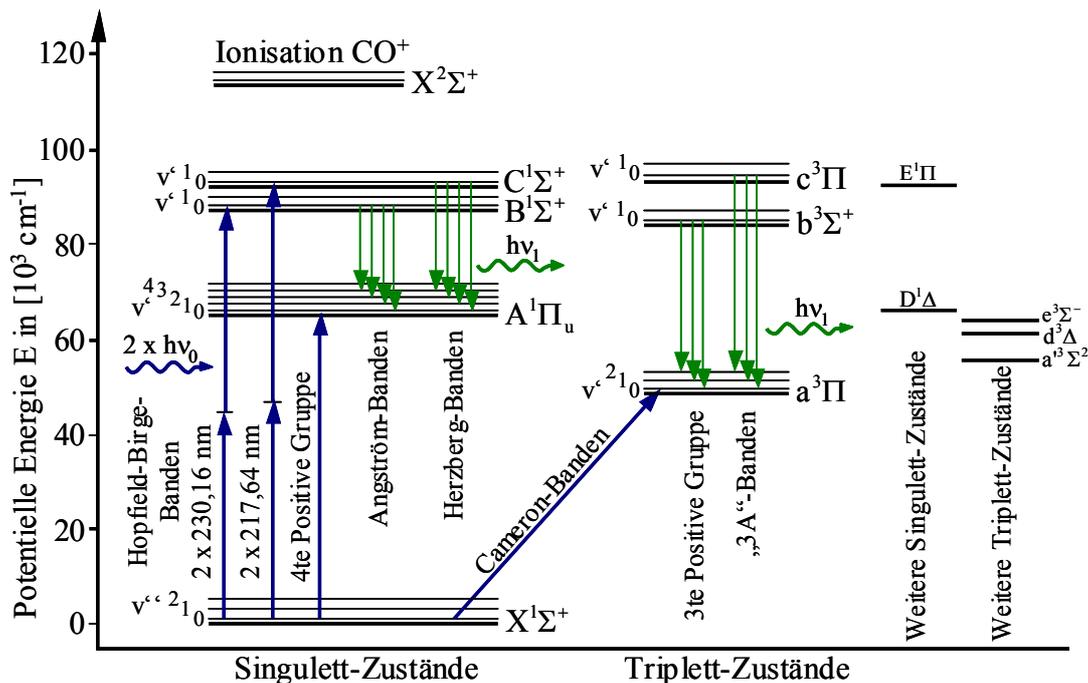


Abb. 4.5.1: Energiediagramm mit elektronischen und Vibrations-Zuständen des CO-Moleküls. Benennung einiger wichtiger CO-Banden. Elektronische Anregung jeweils in der (0,0) Bande gezeichnet, Emissionen ausgehend vom Zustand $v' = 0$ dargestellt.

Ein erfolgreich verwendetes Verfahren ist die Anregung der CO Hopfield-Birge Banden mit zwei Photonen gleicher Energie. Bei ausreichend hoher Strahlungsdichte des Lasers werden zwei oder mehrere Photonen vom CO-Molekül gleichzeitig absorbiert. Die Anregung des $B \leftarrow X$ (0,0) Übergangs bei 115,08 nm erfolgt also mit zwei Photonen bei 230,16 nm (Schreibweise $B \leftarrow \leftarrow X$ (0,0)). Gleiches gilt für die Anregung des $B \leftarrow \leftarrow X$ (1,1) Übergangs mit zwei Photonen bei 230,30 nm und für die Anregung des $C \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Übergangs mit zwei Photonen bei 217,64 nm.

Die Fluoreszenz tritt teilweise im angeregten Band auf, also im Vakuum-UV (z.B. bei 115,08 nm, 115,15 nm oder 108,82 nm). Mit dem hier verwendeten Detektorsystem sind die Fluoreszenzen unterhalb von 170 nm nicht messbar. Ein Teil der Strahlung wird jedoch in anderen Banden abgegeben und kann daher nachgewiesen werden. Je nach Anregung erfolgt die Fluoreszenz in folgenden Bändern:

Anregung in der CO $B \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Hopfield-Birge Bande (2 x 230,16 nm):

- $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi_u$ Angström Banden bei ca. 450 nm bis 735 nm
- $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ „3te Positive Gruppe“ bei ca. 282 nm bis 370 nm

Anregung in der CO $B \leftarrow \leftarrow X$ (1,1) Hopfield-Birge Bande (2 x 230,30 nm):

- $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi_u$ Angström Banden bei ca. 412 nm bis 635 nm
- $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$ „3te Positive Gruppe“ bei ca. 266 nm bis 361 nm

Anregung in der CO $C \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Hopfield-Birge Bande (2 x 217,64 nm):

- $C^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi_u$ Herzberg Banden bei ca. 341 nm bis 578 nm
- $c^3\Pi \rightarrow a^3\Pi$ „3A“-Banden bei ca. 229 nm bis 326 nm

Abb. 4.5.2 zeigt beispielhaft das Emissionsspektrum einer C_2H_2/O_2 -Flamme, aufgezeichnet in der Reaktionszone der Flamme, oberhalb des gelblich leuchtenden Flammenkegels. Angeregt wurde mit zwei Photonen der Wellenlänge 230,10 nm im $B\leftarrow\leftarrow X(0,0)$ System. Zum besseren Verständnis ist im unteren Teil der Abbildung das spektral- und orts aufgelöste Bild der ICCD-Kamera dargestellt. Es zeigt den Bereich (Ortsintervall) in dem die Signale für das Intensitätsprofil gemittelt wurden. Im Emissionsspektrum (Intensitätsprofil) sind folgende Signale gekennzeichnet:

Rayleigh-Streuung (in 1. und 2. Ordnung), CO $B\rightarrow A$ Angström Banden, CO $b\rightarrow a$ 3te Positive Gruppe sowie weitere CO-LIF-Signale, deren Banden nicht identifiziert werden konnten. Die Intensitäts-Peaks bei 219 nm und 242 nm im Bereich des Rayleigh-Peaks stammen nicht von CO-LIF. Es handelt sich hier wahrscheinlich um Fluoreszenzen des CO^+ -Ions. Vermutlich werden aufgrund der hohen Energiedichte im Laserstrahlfokus CO-Moleküle ionisiert. Nach der Ionisierung erfolgt die Anregung in der $B^2\Sigma^+\leftarrow X^2\Sigma^+(0,1)$ „1ten Negativen Gruppe“ des CO^+ -Ions.

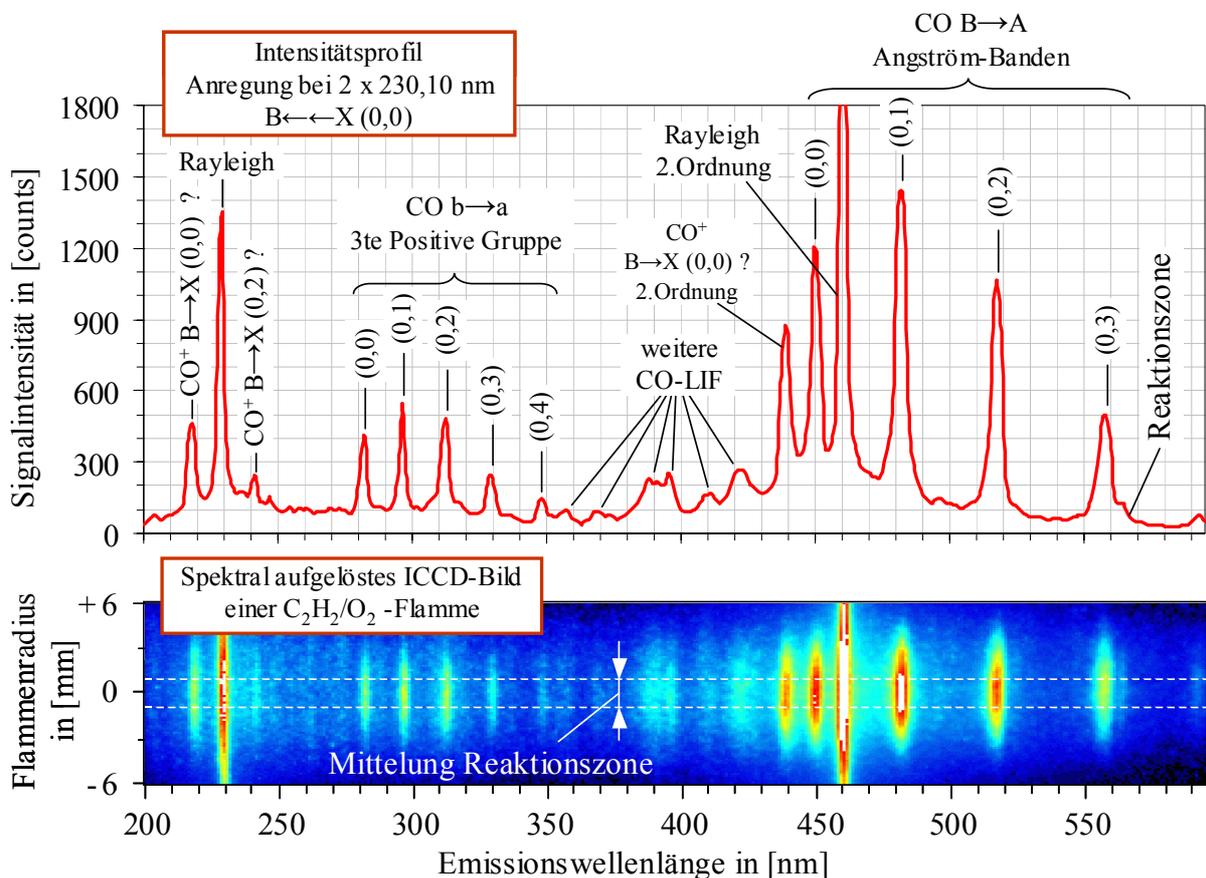


Abb. 4.5.2: Emissionsspektrum einer C_2H_2/O_2 -Flamme, aufgezeichnet in der Reaktionszone der Flamme, oberhalb des gelblich leuchtenden Flammenkegels. Angeregt wurde das CO-Molekül in der $B\leftarrow\leftarrow X(0,0)$ Bande mit $2 \times 230,10$ nm. Es sind die Banden beschriftet, in denen die CO-Fluoreszenz auftritt.

Tab. 4.5.1 zeigt eine Übersicht der elektronischen Übergänge des CO-Moleküls im Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasersystems. Zu jedem Übergang sind der

Anregungswellenlängenbereich sowie verschiedene Beurteilungen mit angegeben. Die Beurteilung erfolgt nach dem gleichen Schema wie es bereits für Tab. 4.4.1 verwendet wurde („-“ für Nachteile, „o“ für neutrale Bewertung und „+“ für Vorteile im Vergleich zu den anderen Banden in der Tabelle). Bewertet wurden wieder die Signalintensität des Übergangs, die Überlagerung von CO-LIF mit Fluoreszenzen anderer Spezies und die Laserstrahlabsorption aufgrund von CO₂ und H₂O im Messbereich.

Übergang CO	Wellenlänge in [nm]	Beurteilung
$B^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0) Bande	ab 230,18 bis ca. 229,98	+ hohe LIF-Signalintensität bei allen Temperaturen + teilweise Überlagerung mit NO-LIF (trennbar) + teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF (trennbar) o teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF (zum Teil trennbar) o geringe bis mäßige Laserstrahlabsorption
$B^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$ (1,1) Bande	ab 230,32 bis ca. 230,20	o hohe LIF-Signalintensität bei höheren Temperaturen + teilweise Überlagerung mit NO-LIF (trennbar) + teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF (trennbar) - teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF (schwierig trennbar) o geringe bis mäßige Laserstrahlabsorption
$C^1\Sigma^+ \leftarrow\leftarrow X^1\Sigma^+$ (0,0) Bande	ab 217,67 bis ca. 217,55	o mäßige LIF-Signalintensität + teilweise Überlagerung mit NO-LIF (trennbar) + teilweise Überlagerung mit O ₂ -LIF (trennbar) - teilweise Überlagerung mit C ₂ -LIF (schwierig trennbar) - stärkere Laserstrahlabsorption

Tab. 4.5.1: Übersicht der elektronischen Übergänge des CO im Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasersystems. Anregungswellenlänge nachträglich korrigiert nach [105].

4.5.2 CO $B \leftarrow\leftarrow X$ (0,0) und (1,1) Anregung

In Abb. 4.5.3 ist das Absorptions-Emissions-Spektrum einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme dargestellt. Es wurde in der Reaktionszone über dem Flammenkegel aufgezeichnet (Laser-Anregungswellenlänge: 230,39 nm bis 229,98 nm, durchgestimmt in 0,005 nm Schritten; Emissionswellenlänge: 185 nm bis 605 nm, 100 l/mm Gitter des Spektrographen; siehe auch Abb. 4.10.2). Die Laser-Anregungswellenlänge wurde hier nachträglich mit den Werten aus [105] korrigiert.

In der unteren Hälfte der Abb. 4.5.3 sind Fluoreszenzen des CO-Moleküls zu erkennen, die aufgrund der Anregung in der CO $B \leftarrow\leftarrow X$ (0,0) Bande erfolgen (ab einer Anregungswellenlänge von 230,18 nm, Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen). Die detektierten Fluoreszenzen sind:

- CO $B \rightarrow A$ Angström-Banden: (0,0) bei 451 nm, (0,1) bei 483 nm, (0,2) bei 520 nm, (0,3) bei 561 nm, (0,4) bei 609 nm.
- CO $b \rightarrow a$ „3te Positive Gruppe“: (0,0) bei 283 nm, (0,1) bei 297 nm, (0,2) bei 313 nm, (0,3) bei 330 nm, (0,4) bei 349 nm, (0,5) bei 369 nm.
- CO⁺ $B \rightarrow X$ „1te Negative Gruppe“: (0,0) bei 219 nm, (0,1) bei 230 nm, (0,2) bei 240 nm (Vermutung).

- Weitere CO-LIF-Signale: 356 nm, 390 nm, 396 nm, 410 nm, 421 nm (in Abb. 4.5.3 nicht gekennzeichnet, siehe Abb. 4.5.2). Es ist nicht bekannt, um welche elektronischen Übergänge es sich handelt.

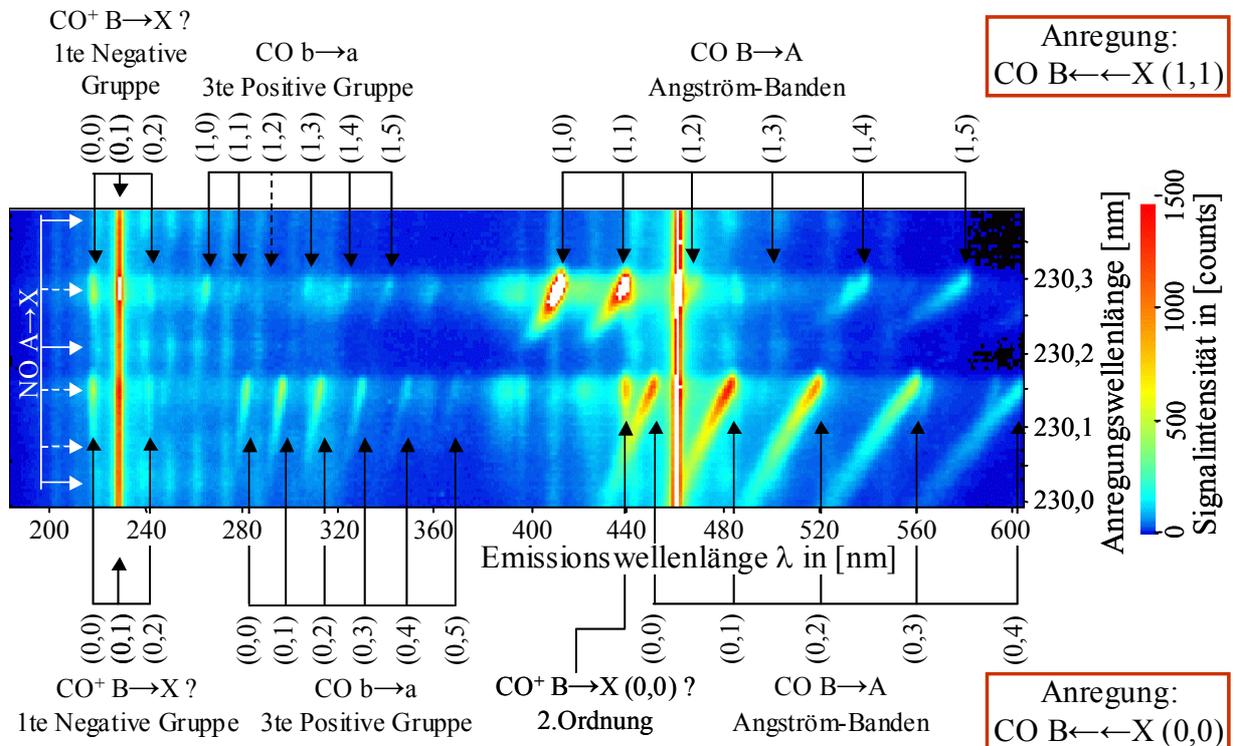


Abb. 4.5.3: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme, gemessen in der Reaktionszone über dem Flammenkegel. Anregungswellenlänge: 230,39 nm bis 229,98 nm. Emissionswellenlänge: 185 nm bis 605 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, NO-LIF $A \rightarrow X$, CO-LIF $b \rightarrow a$, CO-LIF $B \rightarrow A$ und vermutlich CO^+ -LIF $B \rightarrow X$. Anregungswellenlänge nachträglich korrigiert nach [105].

Ab einer Anregungswellenlänge von 230,32 nm wird Kohlenmonoxid in der $CO\ B\leftarrow\leftarrow X\ (1,1)$ Bande angeregt (Abb. 4.5.3 obere Hälfte, Abschwächung der Signale Richtung kürzerer Wellenlängen). Folgende Fluoreszenzen wurden beobachtet:

- $CO\ B \rightarrow A$ Angström-Banden: (1,0) bei 412 nm, (1,1) bei 439 nm, (1,2) bei 469 nm, (1,3) bei 503 nm, (1,4) bei 541 nm, (1,5) bei 584 nm.
- $CO\ b \rightarrow a$ „3te Positive Gruppe“: (1,0) bei 267 nm, (1,1) bei 279 nm, (1,2) bei 293 nm, (1,3) bei 308 nm, (1,4) bei 324 nm, (1,5) bei 342 nm.
- $CO^+ B \rightarrow X$ „1te Negative Gruppe“: (0,0) bei 219 nm, (0,1) bei 230 nm, (0,2) bei 240 nm (Vermutung).
- Weitere CO-LIF: 356 nm, 390 nm, 396 nm (in Abb. 4.5.3 nicht gekennzeichnet). Es ist nicht bekannt, um welche elektronischen Übergänge es sich handelt.

Im Bereich der $CO\ B\leftarrow\leftarrow X$ Banden liegen intensitätsschwache Übergänge des NO im $A \leftarrow X\ (0,1)$ System. Die Intensitätsmaxima liegen bei den Anregungswellenlängen 230,38 nm,

230,20 nm und 230,02 nm. Aber auch bei den CO-Anregungswellenlängen sind schwache NO-LIF-Signale zu beobachten.

Die O_2 -Übergänge im $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-System, die auch im Anregungswellenlängenbereich der CO $B \leftarrow X$ Banden liegen, sind im AES der C_2H_2/O_2 -Flamme in Abb. 4.5.3 nicht zu erkennen. Sie sind nur in den heißen Flammenzonen, mit ausreichend hoher O_2 -Konzentration nachweisbar (siehe Datenbank [168]).

Im Absorptions-Emissions-Spektrum der Abb. 4.5.3 sind außer dem CO-Molekül keine Fluoreszenzen von kohlenstoffhaltigen Moleküle zu erkennen. Das liegt daran, dass die Signale oberhalb des brennstoffreichen Flammenkegels der C_2H_2/O_2 -Flamme gemessen wurden. Misst man im Bereich des Flammenkegels, so überlagern sich CO-LIF und C_2 -LIF. In Abb. 4.5.4 sind zwei Emissionsspektren einer C_2H_2/O_2 -Flamme dargestellt. Der Laserstrahl durchdringt die Flamme im Bereich des Flammenkegels (Anregungswellenlänge $2 \times 230,10$ nm in der CO $B \leftarrow X$ (0,0) Bande). Für die beiden Spektren wurden die Signale in der Mitte der Flamme (Flammenkegel) und im Randbereich (Reaktionszone) gemittelt. Es sind die Banden beschriftet, in denen die CO- und C_2 -Emissionen auftreten. Wie zu erkennen ist, überlagern sich die Fluoreszenzen in den CO $B \rightarrow A$ Angström-Banden mit den C_2 $d \rightarrow a$ Swan-Banden.

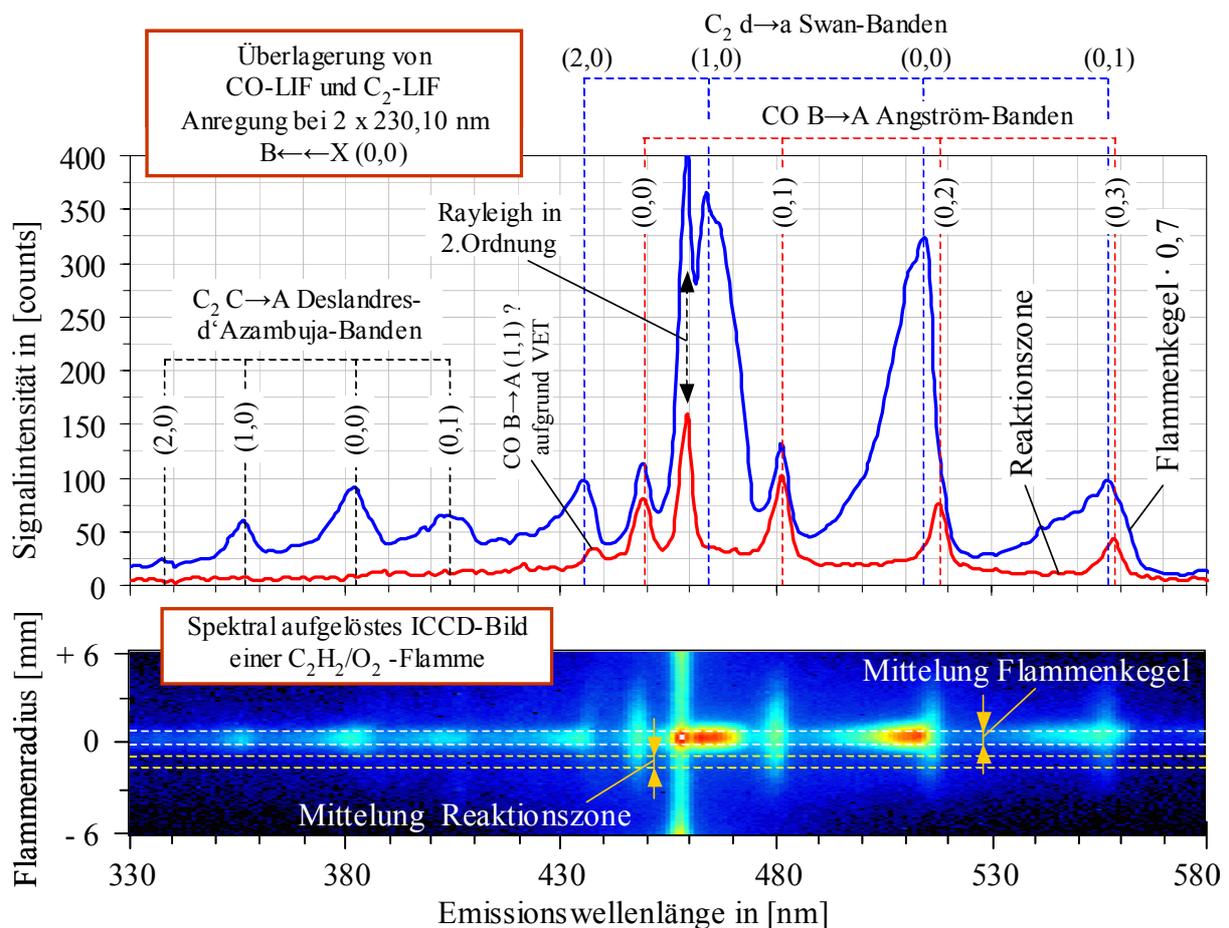


Abb. 4.5.4: Emissionsspektren einer C_2H_2/O_2 -Flamme, aufgezeichnet im Bereich des Flammenkegels. Signale gemittelt in der Mitte der Flamme (Flammenkegel) und im Randbereich (Reaktionszone). Angeregt wurde in der CO $B \leftarrow X$ (0,0) Bande mit $2 \times 230,10$ nm.

Im Anregungs-Wellenlängenbereich der CO $B \leftarrow \leftarrow X$ Banden gilt für die Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle allgemein (vergleiche auch Abschnitt 4.4.3):

- Breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle liegen im gesamten CO-Anregungswellenlängenbereich. Die Fluoreszenzen sind vom Rayleigh-Peak ausgehend in Richtung längerer Wellenlängen (Stokes-Seite) zu finden.
- Die Fluoreszenzen des C_2 -Radikals in den $C \rightarrow A$ Deslandres-d'Azambuja-Banden und $d \rightarrow a$ Swan-Banden werden ebenfalls im gesamten CO-Anregungswellenlängenbereich detektiert. Die Emissionen sind ab einer Wellenlänge von etwa 339 nm in Richtung längerer Wellenlängen zu finden.
- C_2 -LIF in den $D \leftarrow X$ (0,0) und (1,1) Mulliken-Banden beginnt bei etwa 233 nm (das Zentrum der Anregung befindet sich bei 231,3 nm [78]). Die Fluoreszenz liegt bei 231 nm und überlagert sich nicht mit CO-LIF.
- Die Fluoreszenzen der C_2 $E \rightarrow A$ Freymark-Banden liegen vom Rayleigh-Peak aus in Richtung kürzerer Wellenlängen und überlagern sich nicht mit CO-LIF.

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale

Für den Nachweis des CO-Moleküls sind die Fluoreszenzen der Übergänge mit hoher Signalintensität geeignet. Wie in Abb. 4.5.3 zu erkennen ist, sind dies bei der Anregung des $B \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Übergangs die $B \rightarrow A$ (0,0), (0,1), (0,2), (0,3) und (0,4) Angström-Banden sowie die $b \rightarrow a$ (0,0), (0,1), (0,2) und (0,3) Banden der 3ten Positiven Gruppe. Bei der CO $B \leftarrow \leftarrow X$ (1,1) Anregung sind nur die Fluoreszenzen der $B \rightarrow A$ (1,0) und (1,1) Angström-Banden geeignet. Die Intensitäten der anderen Übergänge sind zu gering.

Die CO-Fluoreszenzen überlagern sich in unterschiedlichen Emissionswellenlängenbereichen mit NO-LIF $A \rightarrow X$, O_2 -LIF $B \rightarrow X$, C_2 -LIF $C \rightarrow A$, C_2 -LIF $d \rightarrow a$ und mit breitbandigen Fluoreszenzen. Im Folgenden sind die wichtigsten Punkte für eine selektive Anregung des CO in den $B \leftarrow \leftarrow X$ Banden und das Trennen der Signale mit einem Spektrographen zusammengefasst:

- Die CO-LIF $b \rightarrow a$ Banden überlagern sich im UV-Bereich mit NO-LIF $A \rightarrow X$ und O_2 -LIF $B \rightarrow X$. Für einen selektiven Nachweis des CO sind die $B \rightarrow A$ Fluoreszenzen im VIS-Bereich besser geeignet. Diese können mit einfachen Glasfiltern, die unterhalb von etwa 350 nm Licht absorbieren, von den NO- und O_2 -Signalen getrennt werden. Zugleich wird mit einem Glasfilter auch das Rayleigh-Streulicht abgetrennt.
- Ein selektiver Nachweis des CO ist nur möglich, wenn sich keine breitbandigen Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Moleküle überlagern oder keine C_2 -LIF der $d \rightarrow a$ Swan-Banden auftritt.
- Überlagern sich die C_2 -Fluoreszenzen in den $d \rightarrow a$ Swan-Banden mit den CO-Signalen, so sind die Signale in den folgenden Vibrationsbändern mit einem Spektrographen voneinander trennbar:
 - Bei der CO $B \leftarrow \leftarrow X$ (0,0) Anregung in den $B \rightarrow A$ (0,0) und (0,1) Angström-Banden. Die Fluoreszenzen in den anderen Vibrationsbändern überlagern sich mit C_2 -LIF.
 - Bei der CO $B \leftarrow \leftarrow X$ (1,1) Anregung teilweise im $B \rightarrow A$ (1,0) Angström-Band.

4.5.3 $\text{CO } C \leftarrow \leftarrow X (0,0)$ Anregung

Die Abb. 4.5.5 zeigt zwei Absorptions-Emissions-Spektren einer $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme im Anregungs-Wellenlängenbereich von 217,74 nm bis 217,48 nm (durchgestimmt in 0,005 nm Schritten). Die Laser-Anregungswellenlänge wurde nachträglich mit den Werten aus [105] korrigiert. Der Emissionswellenlängenbereich erstreckt sich von 185 nm bis 600 nm (100 l/mm Gitter des Spektrographen).

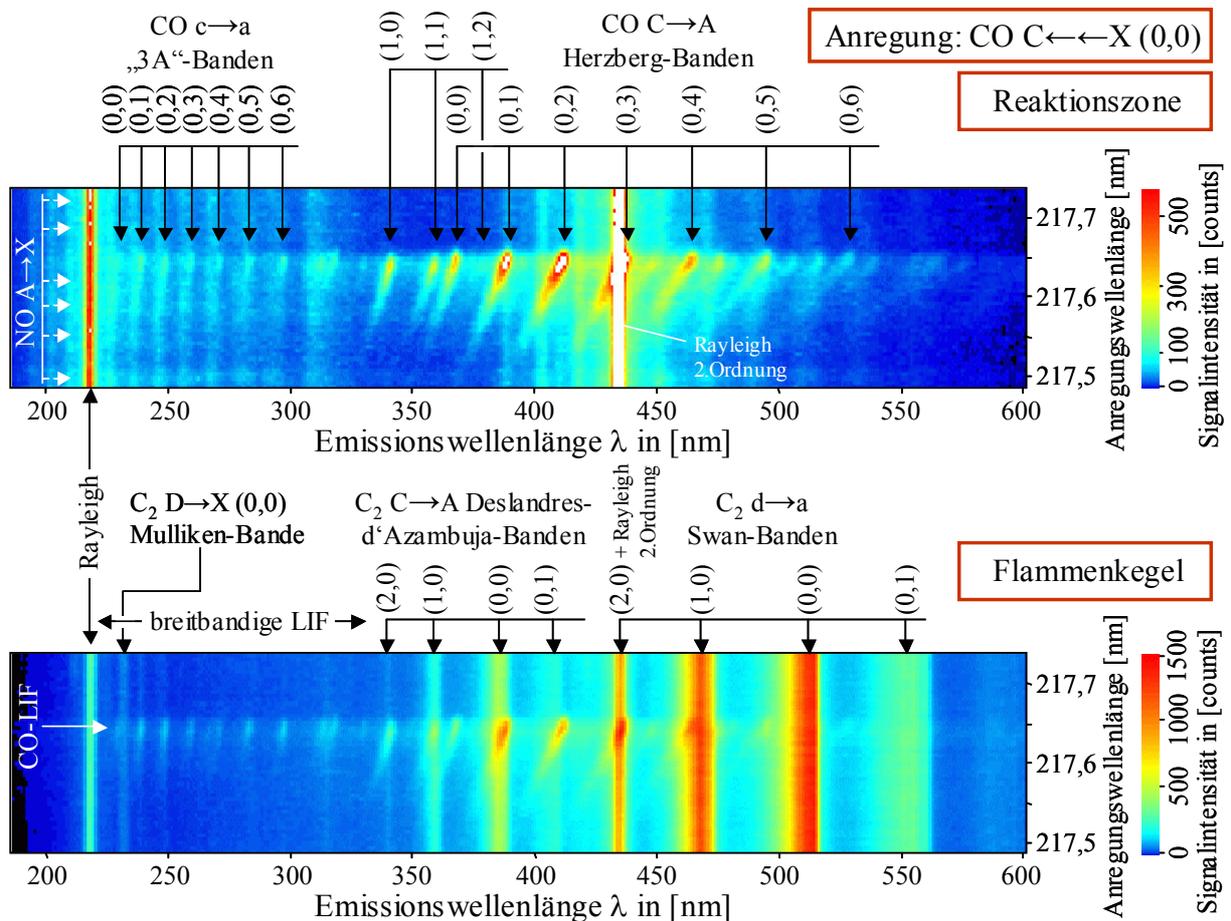


Abb. 4.5.5: AES einer $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme, Anregungswellenlänge: 217,74 nm bis 217,48 nm. Emissionswellenlänge: 185 nm bis 600 nm (100 l/mm Gitter). Anregungswellenlänge nachträglich korrigiert nach [105].

Oben: AES aufgenommen in der Reaktionszone, über dem Flammenkegel. Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, CO-LIF $c \rightarrow a$, CO-LIF $C \rightarrow A$, NO-LIF $A \rightarrow X$.

Unten: AES aufgenommen im Flammenkegel. Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, CO-LIF $c \rightarrow a$ (siehe oben), CO-LIF $C \rightarrow A$ (siehe oben), C_2 -LIF $C \rightarrow A$, C_2 -LIF $d \rightarrow a$, breitbandige LIF kohlenstoffhaltiger Moleküle.

Im oberen AES der Abb. 4.5.5 wurden die Signale in der Reaktionszone, knapp über dem gelblich leuchtenden Flammenkegel, aufgezeichnet. Die Fluoreszenzen des CO-Moleküls erscheinen aufgrund der Anregung des $\text{CO } C \leftarrow \leftarrow X (0,0)$ Übergangs ab 217,67 nm, mit einer Abschwächung der Intensität in Richtung kürzerer Wellenlängen. Die in der Reaktionszone gemessenen Signale sind CO-LIF in den $c \rightarrow a$ „3A“-Banden, CO-LIF in den $C \rightarrow A$ Herzberg-

Banden, schwache NO-LIF-Signale in den A→X Banden sowie Rayleigh-Streuung. Die detektierten CO-Fluoreszenzen liegen bei den folgenden Emissionswellenlängen:

- CO C→A Herzberg-Banden: (1,0) bei 341 nm, (1,1) bei 359 nm, (1,2) bei 379 nm, (0,0) bei 368 nm, (0,1) bei 389 nm, (0,2) bei 413 nm, (0,3) bei 438 nm, (0,4) bei 467 nm, (0,5) bei 499 nm, (0,6) bei 536 nm.
- CO c→a „3A“-Banden: (0,0) bei 229 nm, (0,1) bei 239 nm, (0,2) bei 249 nm, (0,3) bei 259 nm, (0,4) bei 271 nm, (0,5) bei 283 nm, (0,6) bei 296 nm.

Im Anregungs-Wellenlängenbereich des CO C←←X (0,0) Übergangs sind noch intensitätschwache Übergänge des NO A←X (0,0) Bandes und O₂-LIF der B←X Schumann-Runge-Bänder zu beobachten. Diese Überlagern sich im UV-Bereich zum Teil mit den CO-Fluoreszenzen in den c→a „3A“-Banden (siehe auch Datenbank [168]).

Werden die Signale im gelblich leuchtenden Flammenkegel der C₂H₂/O₂-Flamme gemittelt, so überlagern sich die CO-Fluoreszenzen mit C₂-LIF in den C→A, d→a und D→X Banden sowie mit breitbandiger LIF kohlenstoffhaltiger Moleküle (Abb. 4.5.5 unten).

Selektiver Nachweis und Trennen der Signale

Geeignet für den Nachweis des CO-Moleküls sind bei der Anregung im C←←X (0,0) Band die intensitätsstarken C→A Herzberg-Banden im nahen UV- und VIS-Bereich. Die Signalintensitäten in den CO c→a „3A“-Banden sind für Messungen mit dem OPO-Laser zu gering. Für den selektiven Nachweis des CO sowie das Trennen der verschiedenen Signale mit dem Spektrographen sind noch folgende Punkte zu beachten:

- Sind breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle im Messvolumen vorhanden ist ein Nachweis des CO nicht möglich.
- Kommt es zu einer Überlagerung der CO-Fluoreszenzen mit C₂-LIF der d→a Swan-Banden, so sind nur die CO-Signale in der C→A (0,0) Herzberg-Bande bei 368 nm mit einem Spektrographen trennbar.

4.6 OH-Radikal

4.6.1 Grundlagen und Überblick OH-Radikal

Das Hydroxyl-Radikal, kurz OH-Radikal, ist eines der wichtigsten Radikale in einem Verbrennungsprozess. Es ist ein Zwischenprodukt bei der chemischen Umsetzung des Brennstoffs zu H₂O. Das OH-Radikal dient in der Verbrennungsforschung zur Charakterisierung der Flammenfront bzw. der Reaktionszone. Man muss beachten, dass das OH-Radikal nicht nur in der Flammenfront, sondern auch in beträchtlichem Maße in der Nachreaktionszone vorhanden ist. Daher ist eine eindeutige Identifizierung der Flammenfront mit dem OH-Radikal nicht immer möglich.

Der Nachweis der OH-Verteilung in einer Flamme kann z.B. über die Eigenemissionen (Eigenfluoreszenz thermisch oder chemolumineszent angeregter OH-Radikale) im Emissionswellenlängenbereich von ca. 260 nm bis 320 nm erfolgen. Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der OH-Moleküle ist das LIF-Verfahren. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Signalintensität und die daraus resultierende hohe Messgenauigkeit, die erreicht

wird. In Abschnitt 4.6 ist beschrieben, wie das OH-Molekül mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem mit Hilfe des LIF-Verfahrens in der Flamme bestimmt wird.

In Abb. 4.6.1 ist das Potentialdiagramm des OH-Radikals mit bindenden und repulsiven Potentialkurven dargestellt. Für die spektroskopische Anwendungen wichtige Zustände sind die Dublett-Zustände $X^2\Pi$ und $A^2\Sigma^+$. In das Potentialdiagramm wurden die Vibrationsübergänge (0,0), (1,0), (2,0) und (3,0) im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Bandensystem eingetragen. Sie gehen vom Vibrationsniveau $v'' = 0$ im Grundzustand $X^2\Pi$ aus und liegen im UV-Abstimmbereich des OPO-Lasers. Beispielhaft eingezeichnet sind Emissionen, die vom angeregten Vibrationszustand $v' = 3$ aus erfolgen.

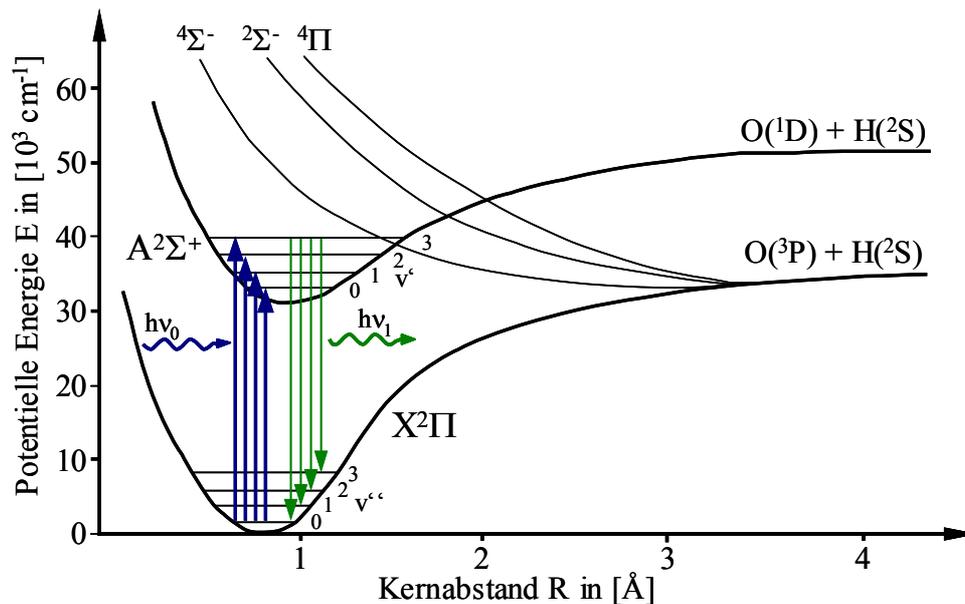


Abb. 4.6.1: Potentialdiagramm des OH-Radikals mit bindenden und repulsiven Potentialkurven. Eingezeichnet sind die Vibrationsübergänge (0,0), (1,0), (2,0) und (3,0) im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Bandensystem sowie Emissionen ausgehend vom Zustand $v' = 3$.

Ein wichtiger Punkt für den spektroskopischen Nachweis des OH-Radikals mit dem LIF-Verfahren ist die Signalintensität eines Übergangs. Durch ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis werden Messfehler minimiert.

Die Tab. 4.6.1 zeigt einen Vergleich der relativen maximalen Signalintensität verschiedener Vibrationsbanden im OH $A \leftarrow X$ System. Es handelt sich um ein theoretisches (berechnetes) Verhältnis, immer bezogen auf die intensitätsstarke (0,0) Bande. Das Maximum innerhalb einer Vibrationsbande wurde mit dem Programm Lifbase [111] berechnet und liegt jeweils bei der angegebenen Anregungswellenlänge (Linienbreite des Lasers: 7 cm^{-1}).

Da die Anregung immer vom Vibrationszustand $v'' = 0$ im Grundzustand ausgeht, bleibt das Verhältnis der Maxima über den gesamten verbrennungsrelevanten Temperaturverlauf in etwa gleich. Aufgrund der hohen Franck-Condon-Faktoren bei der Anregung der $A \leftarrow X$ (0,0) Vibrationsbande, sind diese Übergänge am stärksten. Die berechnete maximale Signalintensität in der (1,0) Bande beträgt nur noch ca. 23,0 % der Intensität im (0,0) Band. Im (2,0) Band sinkt die Intensität auf etwa 2,6 % und die prädissoziierenden Übergänge im (3,0) Band weisen nur noch eine Intensität von ca. 0,3 % der (0,0) Bande auf.

OH $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Vibrationsbande	(0,0)	(1,0)	(2,0)	(3,0)
relative maximale Signalintensität in [%]	100,0	23,0	2,6	0,3
Lage des Maximums bei der Anregungswellenlänge	309,08 nm	283,01 nm	260,94 nm	245,00 nm

Tab. 4.6.1: Vergleich der relativen maximalen Signalintensität im OH $A \leftarrow X$ System, berechnet mit Lifbase [111] (bezogen auf die (0,0) Bande, Linienbreite des Lasers: 7 cm^{-1}) und Lage des berechneten Maximums (Anregungswellenlänge). Gültig im gesamten verbrennungsrelevanten Temperaturbereich.

Die Werte in der Tab. 4.6.1 gelten bei gleicher Laser-Pulsenergie, Quanteneffizienz von Bildverstärker und Spektrographengitter, bei gleicher Quenchrage und bei konstanten Versuchsbedingungen (Dichte im Messvolumen, OH-Konzentration, Anzahl der gemittelten Laserpulse und ICCD-Verstärkungsfaktor). Die maximalen LIF-Intensitäten der Absorptions-Emissions-Spektren in den Abschnitten 4.6.5 bis 4.6.8 können nicht miteinander verglichen werden. Nicht alle der angegebenen Einflussfaktoren lassen sich korrigieren, so z.B. die Dichte im Messvolumen und die OH-Konzentration. Für einen Vergleich dienen daher die theoretischen Werte in Tab. 4.6.1.

Tab. 4.6.2 zeigt im Überblick die elektronischen Übergänge des OH-Radikals, die im Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasers liegen. Zu jedem Übergang sind der Wellenlängenbereich der Anregung sowie verschiedene Beurteilungen mit angegeben. Die Bewertung erfolgt nach dem gleichen Schema wie es für Tab. 4.4.1 verwendet wurde („-“ für Nachteile, „o“ für neutrale Bewertung und „+“ für Vorteile, im Vergleich zu den anderen Banden in der Tabelle). Es wurden die Signalintensitäten der Übergänge, die Überlagerung von OH-LIF mit Fluoreszenzen anderer Spezies und die Laserstrahlabsorption durch CO_2 und H_2O im Messvolumen beurteilt.

Die Abschwächung der Intensität in den OH $A \leftarrow X$ Banden erfolgt Richtung längerer Wellenlängen (Richtung rot). Die Fluoreszenzen in den verschiedenen Vibrationsbanden liegen in den folgenden Emissions-Wellenlängenbereichen:

- OH $A \rightarrow X$ (0,0), (1,1), (2,2) und (3,3) Banden: Ab 302 nm bis ca. 330 nm.
- OH $A \rightarrow X$ (1,0), (2,1) und (3,2) Banden: Ab 279 nm bis ca. 300 nm.
- OH $A \rightarrow X$ (2,0) und (3,1) Banden: Ab 259 nm bis ca. 275 nm.
- OH $A \rightarrow X$ (3,0) Bande: Keine Fluoreszenzen detektiert, erwartet im Bereich 243 nm bis ca. 255 nm.

Infolge der Linienbreite des OPO-Lasers von etwa 5 bis 8 cm^{-1} werden in den meisten Fällen verschiedene Rotationslinien des OH simultan angeregt. Es kommt zu einer Überlagerung der LIF-Signale. In den Abschnitten A.2.1 bis A.2.4 im Anhang sind Anregungsspektren der verschiedenen Vibrationsbanden wiedergegeben.

Übergang OH	Wellenlänge in [nm]	Beurteilung
$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) Bande	ab 302,2 bis ca. 330	+ sehr starke LIF-Signalintensität + keine Überlagerung mit NO-LIF + teilweise Überlagerung mit schwachen O ₂ -LIF-Signalen – Trennen von Rayleigh- und OH-LIF-Signal nur bedingt möglich + sehr geringe Laserstrahlabsorption
$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (1,0) Bande	ab 278,7 bis ca. 298	+ starke LIF-Signalintensität + keine Überlagerung mit NO-LIF + teilweise Überlagerung mit schwachen O ₂ -LIF-Signalen + Trennen von Rayleigh- und OH-LIF-Signal möglich + sehr geringe Laserstrahlabsorption
$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (2,0) Bande	ab 259,3 bis ca. 276	○ mäßige LIF-Signalintensität + nur teilweise Überlagerung mit NO-LIF ○ teilweise Überlagerung mit mäßigen O ₂ -LIF-Signalen + Trennen von Rayleigh- und OH-LIF-Signal möglich ○ geringe Laserstrahlabsorption
$A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (3,0) Bande	ab 243,4 bis ca. 258	– geringe LIF-Signalintensität; prädissozierender Übergang – Überlagerung mit NO-LIF – teilweise Überlagerung mit starken O ₂ -LIF-Signalen + Trennen von Rayleigh- und OH-LIF-Signal möglich ○ geringe Laserstrahlabsorption

Tab. 4.6.2: Elektronische Übergänge des OH-Radikals im Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasersystems.

4.6.2 Überlagerung von OH-LIF und O₂-LIF

Im Anregungswellenlängenbereich der untersuchten OH A←X Banden liegen Übergänge des O₂ B←X Schumann-Runge-Systems (siehe Abschnitt 4.7). Die Intensität der O₂-Übergänge ist im Bereich der OH A←X (3,0) Bande (ab 243,4 bis ca. 258 nm) am stärksten und nimmt in Richtung längerer Anregungswellenlängen kontinuierlich ab. So sind die O₂-Fluoreszenzen bei der Anregung im OH A←X (0,0) Band (ab 302,2 bis ca. 330 nm) kaum noch messbar. Die Anregungswellenlängen der O₂-Rotationslinien liegen im gesamten untersuchten Bereich eng beieinander. Es gelten hier die allgemeinen Aussagen, wie sie bereits in Abschnitt 4.4.2 getroffen wurden.

Abb. 4.6.2 zeigt beispielhaft eine eindimensional spektral- und orts aufgelöste Aufnahme der Streusignale einer H₂/O₂-Flamme. Es wurde mit einer Laserwellenlänge von 266,70 nm ($\pm 0,2$ nm) in der OH A←X (2,0) Bande angeregt (entspricht Peak 46 in Abb. A 9 im Anhang; Anregung der OH P₁(11) Rotationslinie). In den A→X (2,1) und (2,2) Banden sind deutlich die (P,Q,R)-Linien zu erkennen, die sich gemäß der Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ ergeben. Aufgrund von Rotations- und Vibrationsenergie transfers (RET/VET) im angeregten Zustand erscheint die Fluoreszenz bei einer Vielzahl weiterer Übergänge.

In Abb. 4.6.2 ist ferner zu erkennen, dass bei der gewählten Laseranregungswellenlänge sowohl OH als auch O₂ angeregt wird. Die OH-Fluoreszenzen in den A→X (2,0), (2,1) und (2,2) Banden überlagern sich mit O₂-LIF der B→X Banden. Aufgrund der Stärke der OH-

Übergänge sind die sich überlagernden O_2 -Fluoreszenzen nicht mehr eindeutig identifizierbar. Dies gilt für alle untersuchten OH $A \leftarrow X$ Übergänge.

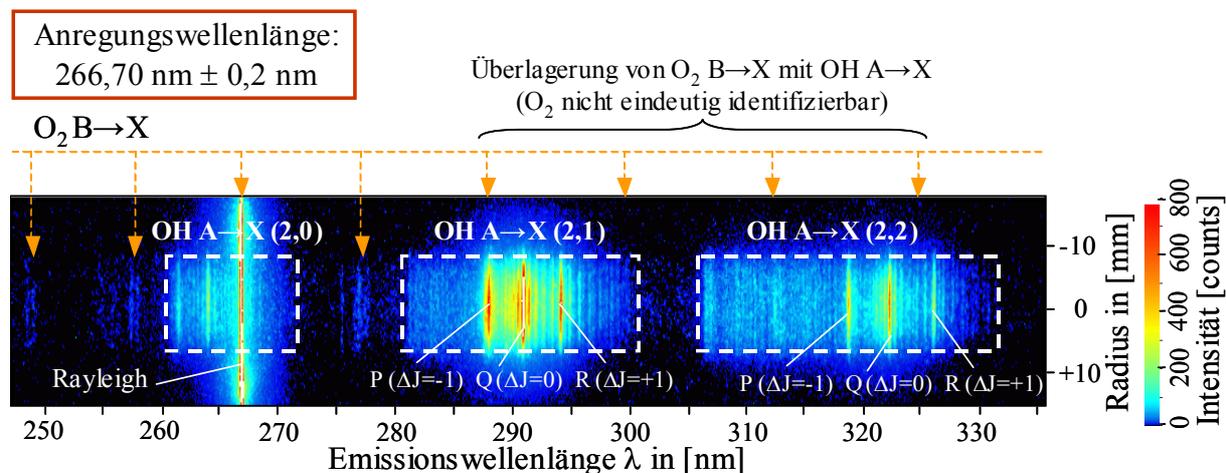


Abb. 4.6.2: Eindimensional spektral- und ortsauflöste Aufnahme der Streusignale einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: $266,70 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ (OH $A \leftarrow X$ (2,0)). Überlagerung von OH-LIF $A \rightarrow X$ (2,0), (2,1) und (2,2) mit O_2 -LIF in den $B \rightarrow X$ Banden.

4.6.3 Überlagerung von OH-LIF mit Fluoreszenz kohlenstoffhaltiger Moleküle

Wird das OH-Radikal in Flammen kohlenstoffhaltiger Brennstoffe angeregt, so ist zu beachten, dass sich laserinduzierte Fluoreszenz kohlenstoffhaltiger Moleküle überlagern kann. In Abb. 4.6.3 sind zwei Emissionsspektren einer C_2H_2/O_2 -Flamme dargestellt. Das obere Spektrum zeigt die OH-Fluoreszenzen, die infolge der Anregung bei $266,68 \text{ nm} (\pm 0,2 \text{ nm})$ im $A \leftarrow X$ (2,0) Band auftreten (Signale in der Reaktionszone gemittelt). Die intensitätsstarken Fluoreszenzen des OH-Radikals treten im angeregten Band auf (hier OH $A \rightarrow X$ (2,0)) und auf der Stokes-Seite, also ausgehend von der Anregungswellenlänge in Richtung längerer Wellenlängen (hier OH $A \rightarrow X$ (2,1) und (2,2)). Dies gilt für alle untersuchten OH $A \leftarrow X$ Übergänge. Bei der Anregung in den $A \leftarrow X$ (0,0) und (1,0) Vibrationsbanden erscheint auch ein Teil der Fluoreszenzen auf der anti-Stokes-Seite.

Im unteren Spektrum der Abb. 4.6.3 wurden die Signale im gelblich leuchtenden Flammenkegel aufgezeichnet. Die Anregungswellenlänge beträgt $266,60 \text{ nm} (\pm 0,2 \text{ nm})$. Die Anregungswellenlänge wurde um $0,08 \text{ nm}$ verringert, um nur die kohlenstoffhaltigen Moleküle anzuregen und eindeutig identifizieren zu können (keine Überlagerung mit OH-LIF). Im Emissionswellenlängenbereich der OH $A \rightarrow X$ Fluoreszenzen sind auch breitbandige Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle zu finden (unteres Spektrum). C_2 -LIF in den $C \rightarrow A$ Deslandres-d'Azambuja-Banden und $d \rightarrow a$ Swan-Banden ist zu den OH-Fluoreszenzen spektral verschoben.

Für die breitbandigen Fluoreszenzen der kohlenstoffhaltigen Substanzen und die Emissionen des C_2 -Radikals in den $C \rightarrow A$ Deslandres-d'Azambuja-Banden und $d \rightarrow a$ Swan-Banden gelten die allgemeinen Aussagen aus Abschnitt 4.4.3.

Eine Überlagerung von OH-LIF mit C_2 -LIF der $D \rightarrow X$ Mulliken-Banden und der $E \rightarrow A$ Freymark-Banden wurde nicht beobachtet. Die C_2 -Fluoreszenzen haben zum einen nur geringe

Intensität und liegen ausschließlich auf der anti-Stokes-Seite, also zu OH-LIF spektral verschoben.

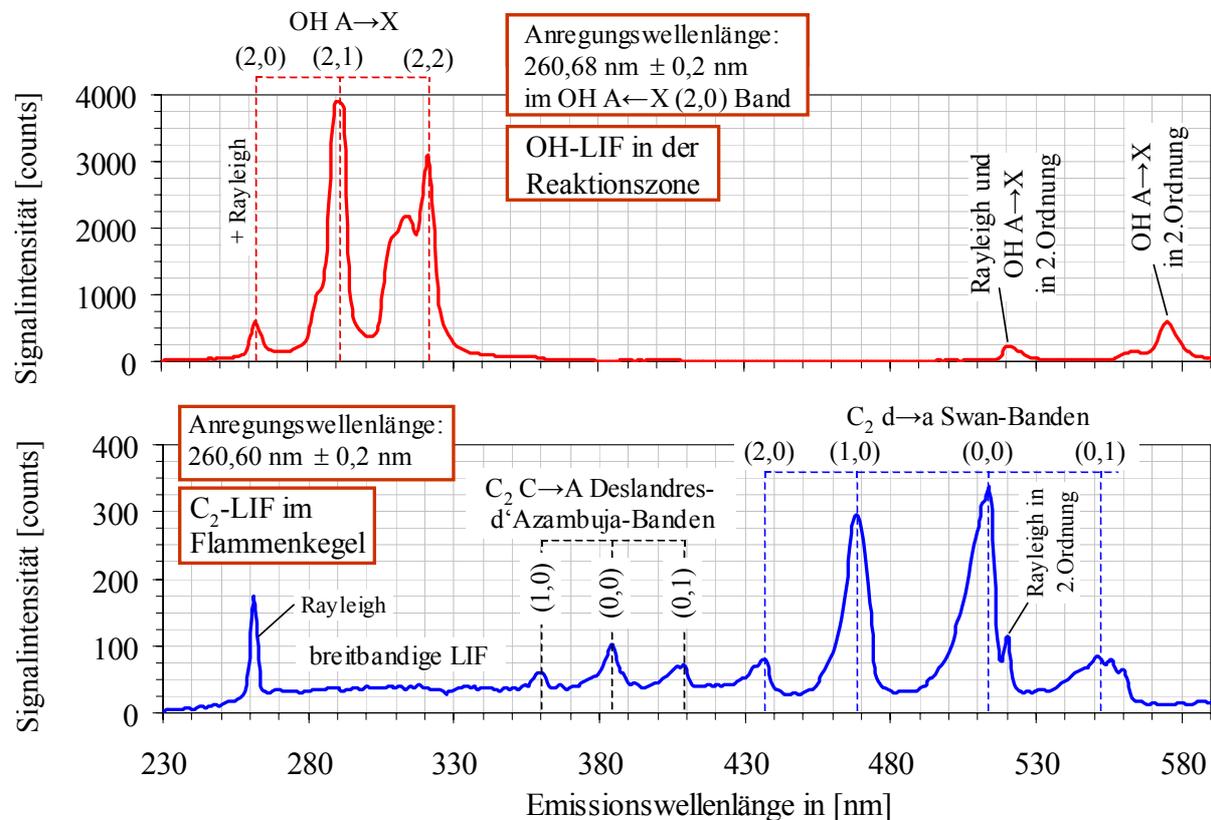


Abb. 4.6.3: OH-LIF und LIF kohlenstoffhaltiger Moleküle in einer C_2H_2/O_2 -Flamme.

Oben: OH-LIF, gemittelt in der Reaktionszone. Anregungswellenlänge im OH $A \leftarrow X$ (2,0) Band: $260,68 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$.

Unten: C_2 -LIF und breitbandige LIF, gemittelt im Flammenkegel. Anregungswellenlänge: $260,60 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$ (OH „off-resonant“).

4.6.4 Selektiver Nachweis des OH und Trennen der Signale

Anregungswellenlängen für einen selektiven Nachweis der OH-Radikale werden hier nicht angegeben, da eine selektive Anregung bei einer Vielzahl von Wellenlängen möglich ist. Diese können aus den gezeigten Absorptions-Emissions-Spektren (Abschnitte 4.6.5 bis 4.6.8) oder aus den Informationen in der Datenbank [168] ermittelt werden.

Im allgemeinen gilt für die Bestimmung der OH-Verteilung mit dem mittelbandigen OPO-Laser folgendes:

- Eine selektive Anregung des OH-Radikals ist nur bei Anregungswellenlängen möglich, bei denen keine Fluoreszenzen des O_2 -Moleküls nachweisbar sind oder diese gegenüber dem OH-LIF-Signal vernachlässigt werden können (siehe hierzu Ausführungen in Abschnitt 4.4.2).
- Das Trennen der OH- und O_2 -LIF-Signale mit einem Spektrographen ist nur bedingt möglich. Zum einen sind die O_2 -Fluoreszenzen nicht immer eindeutig identifizierbar

(siehe Abschnitt 4.6.2). Zum anderen tritt die OH-Fluoreszenz innerhalb eines relativ breiten Emissionswellenlängenbereichs auf. Daher ist es bei gleichzeitiger Anregung des O₂-Moleküls nicht möglich, alle OH-Fluoreszenzen innerhalb eines Bandes selektiv aufzusummieren. Wird nur ein Teil der Fluoreszenzen innerhalb einer Bande aufsummiert, so macht sich der Einfluss des Rotationsenergie transfers verstärkt bemerkbar.

- Die OH-Verteilung in der Flamme kann nur bestimmt werden, wenn im Messvolumen keine breitbandigen Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Moleküle vorhanden sind. Die C₂-Fluoreszenzen in den C→A Deslandres-d'Azambuja-Banden und d→a Swan-Banden sind mit entsprechenden Filtern oder mit einem Spektrographen abzutrennen.
- Überlagern sich NO-LIF und OH-LIF (z.B. NO A→X (0,4) und OH A→X (3,1) in Abb. 4.6.7), so ist ein selektiver Nachweis des OH und ein Trennen der Signale mit dem Spektrographen ausgeschlossen.

Bei der Anregung im OH A←X (0,0) Band gilt zusätzlich:

- Die Fluoreszenzen in der intensitätsstarken OH A→X (0,0) Bande überlagern sich mit dem Rayleigh-Streulicht. In manchen Flammenzonen sind die OH-LIF-Signale jedoch so stark, dass bei der Messung der Signale im A→X (0,0) Band der Fehler aufgrund des Rayleigh-Streulichts vernachlässigt werden darf (siehe Abb. 4.6.4); dies ist zu überprüfen.

Bei der Anregung in den OH A←X (1,0), (2,0) und (3,0) Banden gilt zusätzlich:

- Die Übergänge in der OH A←X (3,0) Bande überlagern sich mit NO-LIF A←X (0,2). Außerdem ist die Fluoreszenz-Ausbeute aufgrund der Prädissoziation gering. Für den Nachweis des OH-Radikals mit dem mittelbandigen OPO-Laser sind daher die OH A←X (3,0) Übergänge nicht geeignet. Der Vorteil der Quantifizierbarkeit der prädissoziierenden Übergänge, infolge des geringeren Quench-Einflusses, kann nicht genutzt werden.
- Bei der Anregung der OH A←X (1,0) und (2,0) Übergänge tritt ein Teil der intensitätsstarken Fluoreszenzen auf der Stokes-Seite auf und ist somit zum Rayleigh-Streulicht spektral verschoben und trennbar. Für die Messung der OH-Verteilung sind diese Übergänge unter Beachtung der oben genannten Punkte besonders gut geeignet.

4.6.5 OH A←X (0,0), (1,1) und (2,2) Anregung

Abb. 4.6.4 zeigt das Absorptions-Emissionsspektrum einer H₂/O₂-Flamme. Die Laser-Anregungswellenlänge wurde im Bereich von 322,80 nm bis 301,80 nm (Messgenauigkeit: ± 0,2 nm) in 0,015 nm Schritten durchgestimmt. Das Spektrum ist aus drei Einzelspektren zusammengesetzt, die jeweils mit dem 1200 l/mm Gitter des Spektrographen aufgezeichnet wurden (Emissionswellenlänge: 262 nm bis 365 nm). Der Messbereich liegt in der Reaktionszone, ca. 125 mm über dem Brennermund (Luftzahl λ ≈ 1,2).

Angeregt wird das OH-Radikal in der OH A←X (0,0) Bande ab einer Laserwellenlänge von 302,2 nm bis ca. 330 nm (nach [111]). Die gemessenen OH-LIF-Signale in den OH A→X (0,0), (1,1) und (2,2) Banden überlagern sich mit dem Rayleigh-Streulicht. Auf der anti-

Stokes-Seite liegen die Fluoreszenzen in der (1,0) und (2,1) Bande. Am schwächsten sind die Signale in der (0,1), (1,2) und (2,3) Bande auf der Stokes-Seite.

Die O_2 -LIF-Signale der $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder in Abb. 4.6.4 sind kaum erkennbar. Näheres zur O_2 $B \leftarrow X$ Anregung ist im Abschnitt 4.7 und im Anhang A.3 zu finden.

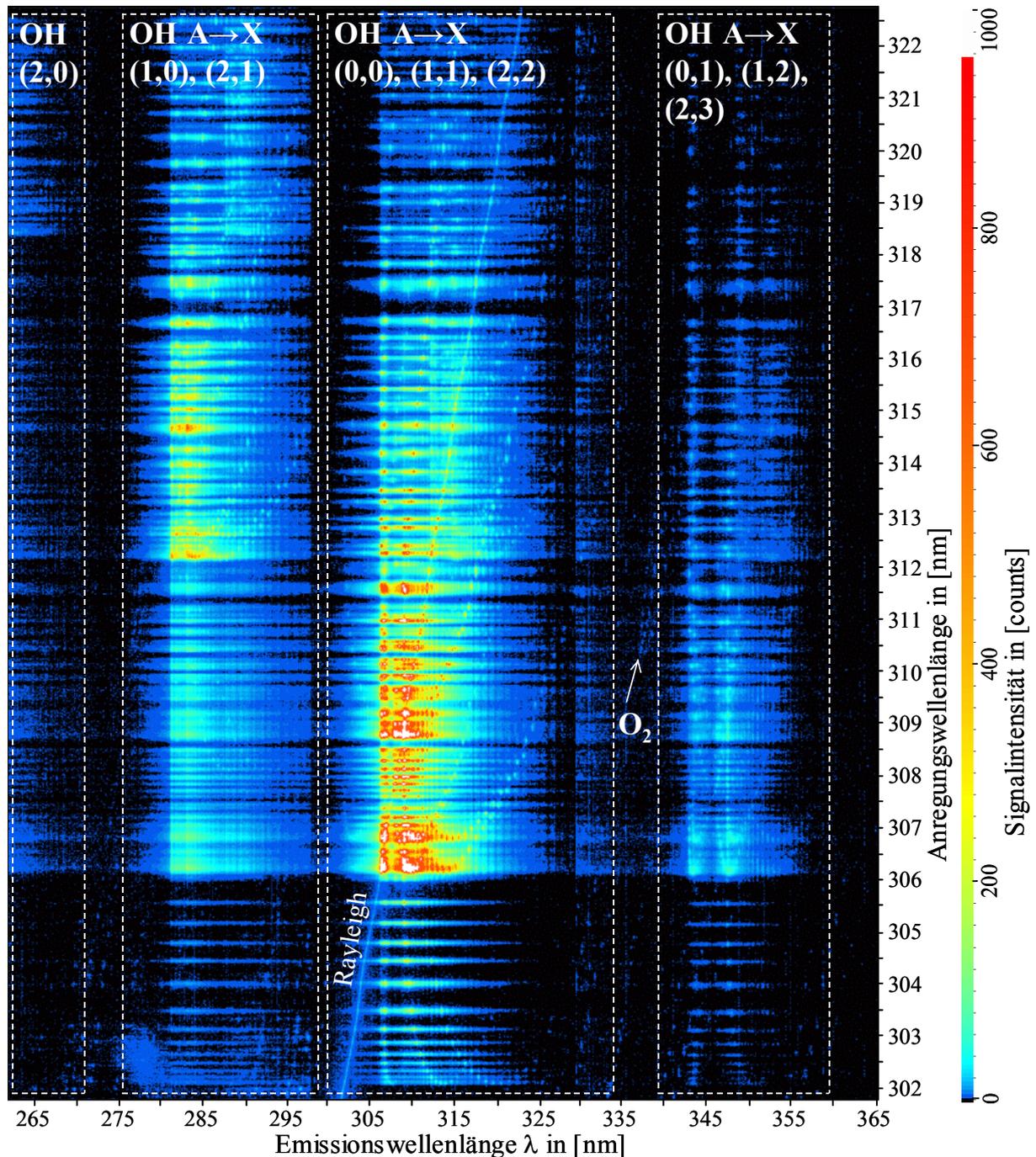


Abb. 4.6.4: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 322,80 nm bis 301,80 nm. Emissionswellenlänge: 262 nm bis 365 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, OH-LIF A \rightarrow X und O_2 -LIF B \rightarrow X Schumann-Runge-Bänder.

4.6.6 OH $A \leftarrow X$ (1,0), (2,1) und (3,2) Anregung

In Abb. 4.6.5 ist das AES einer H_2/O_2 -Flamme dargestellt. Es wurde die Laser-Anregungswellenlänge in 0,015 nm Schritten im Bereich von 295,00 nm bis 278,00 nm ($\pm 0,2$ nm) durchgestimmt. Das Spektrum setzt sich aus drei Einzelspektren zusammen (1200 l/mm Spektrographengitter; Emissionswellenlänge: 258 nm bis 361 nm). Der Messbereich der Streusignale liegt in der Reaktionszone, ca. 125 mm über dem Brennermund (Luftzahl $\lambda \approx 1,2$).

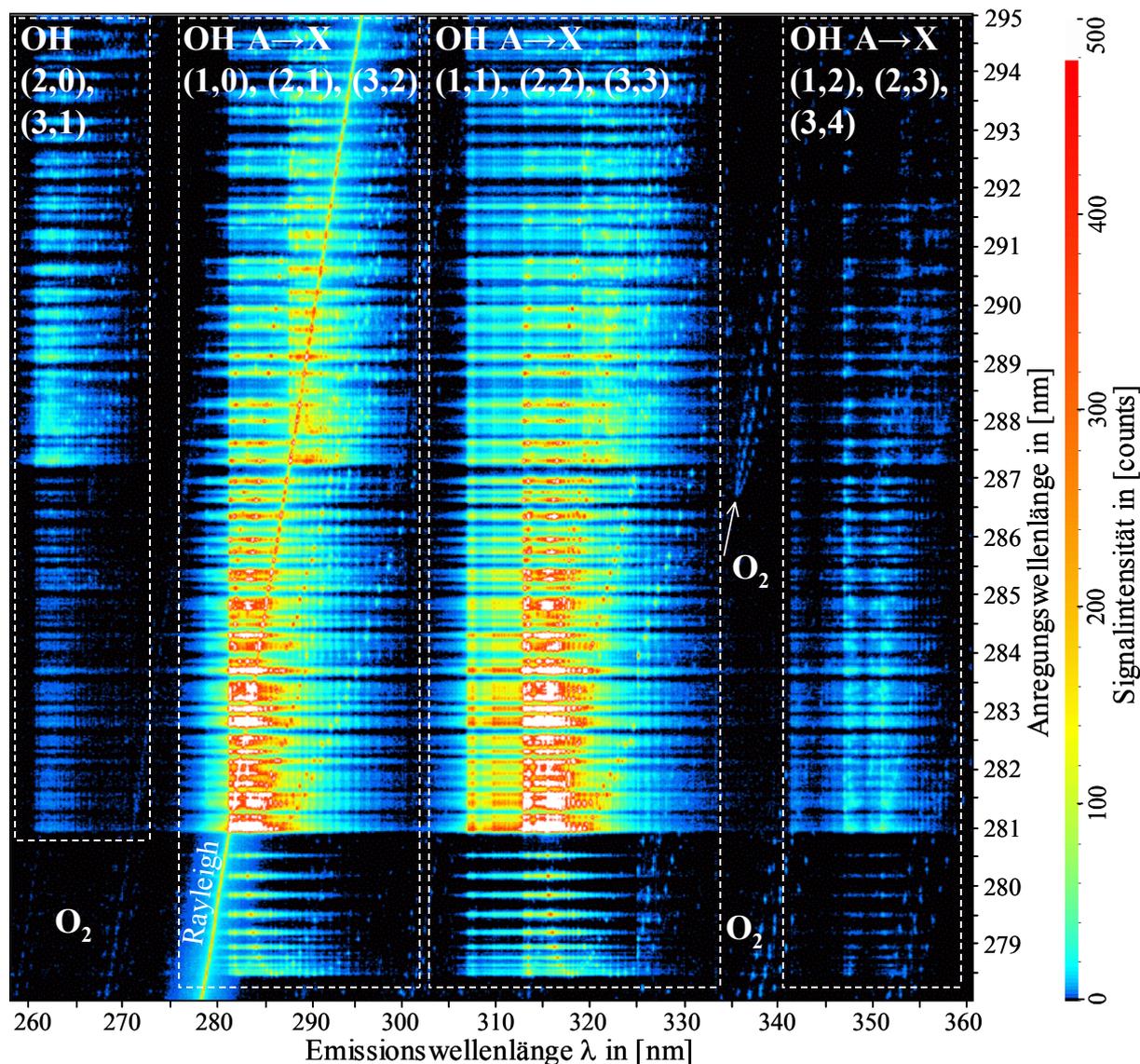


Abb. 4.6.5: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 295,00 nm bis 278,00 nm. Emissionswellenlänge: 258 nm bis 361 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, OH-LIF $A \rightarrow X$ und O_2 -LIF $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder.

Die Anregung des OH-Radikals in der OH $A \leftarrow X$ (1,0) Bande beginnt bei einer Laserwellenlänge von 278,7 nm und reicht bis ca. 298 nm (nach [111]). Die intensivsten gemessenen OH-LIF-Fluoreszenzen liegen im Emissionswellenlängenbereich von 279 nm bis 300 nm ($A \rightarrow X$

(1,0), (2,1) und (3,2); Überlagerung mit Rayleigh-Streulicht) und von 302 nm bis 330 nm ($A \rightarrow X$ (1,1), (2,2) und (3,3)). Eine viel geringere Intensität erreichen die Fluoreszenzen in den (2,0) und (3,1) sowie in den (1,2), (2,3) und (3,4) Banden.

O_2 -LIF der $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder überlagert sich mit OH-LIF. Die Intensität der Übergänge ist jedoch in Vergleich zu OH-LIF gering (näheres in Abschnitt 4.7 und im Anhang A.3).

4.6.7 OH $A \leftarrow X$ (2,0) und (3,1) Anregung

Das Absorptions-Emissions-Spektrum in Abb. 4.6.6 wurde in der Reaktionszone einer H_2/O_2 -Flamme aufgenommen. Die Anregungswellenlänge reicht von 273,50 nm bis 256,00 nm ($\pm 0,2$ nm), durchgestimmt in 0,015 nm Schritten. Das AES ist aus drei Einzelspektren zusammengesetzt, jeweils aufgezeichnet mit dem 1200 l/mm Gitter des Spektrographen (Emissionswellenlänge: 230 nm bis 335 nm). Der Messbereich der Streusignale liegt ca. 125 mm über dem Brennermund (Luftzahl $\lambda \approx 1,2$).

Die Anregung des OH-Radikals in der OH $A \leftarrow X$ (2,0) Bande beginnt bei einer Laser-Anregungswellenlänge von 259,3 nm und reicht bis ca. 276 nm (nach [111]). Im Emissionswellenlängenbereich von 279 nm bis 300 nm ($A \rightarrow X$ (2,1) und (3,2)) und von 302 nm bis 330 nm ($A \rightarrow X$ (2,2) und (3,3)) sind die OH-LIF-Fluoreszenzen am stärksten. Geringere Intensität erreichen die Fluoreszenzen in den (2,0) und (3,1) Banden im Emissionswellenlängenbereich von 259 nm bis 275 nm. In diesen Banden überlagern sich die Fluoreszenzen mit dem Rayleigh-Streulicht.

Aufgrund von Vibrationsenergie transfers im angeregten Zustand erfolgen die Fluoreszenzen nicht nur aus dem Vibrationszustand, in den angeregt wurde. Die Umverteilung führt dazu, dass die Fluoreszenz auch aus benachbarten Vibrationsbanden stattfindet (z.B. nicht nur OH $A \rightarrow X$ (2,2), sondern auch (1,1) und (0,0)). Dies erklärt die Breite der Emissionswellenlängenbereiche im Spektrum. In den Absorptions-Emissions-Spektren sind die Übergänge eingetragen, die von dem Zustand ausgehen, in den angeregt wurde.

Die beobachteten O_2 -LIF-Signale treten infolge resonanter Anregung von Rotationsübergängen im $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-System auf. Die Fluoreszenzen verlaufen annähernd parallel zur Rayleigh-Linie. Im Spektrum sind die Bandenköpfe verschiedener $B \leftarrow X$ Vibrationsübergänge zu erkennen. Sie liegen bei den folgenden Anregungswellenlängen:

(0,7) ab 256,7 nm, (2,8) ab 257,0 nm, (0,8) ab 266,3 nm und (2,9) ab 266,4 nm (berechnet nach [78]). Weiteres zu den O_2 $B \leftarrow X$ Übergängen ist im Abschnitt 4.7 und im Anhang A.3 beschrieben.

Im untersuchten Anregungswellenlängenbereich befinden sich auch Übergänge der NO $A \leftarrow X$ (0,4) und (0,3) γ -Banden. Diese überlagern sich nicht mit den für den spektroskopischen Nachweis interessanten OH-Übergängen im Anregungswellenlängenbereich von ca. 260,5 nm bis 266,0 nm.

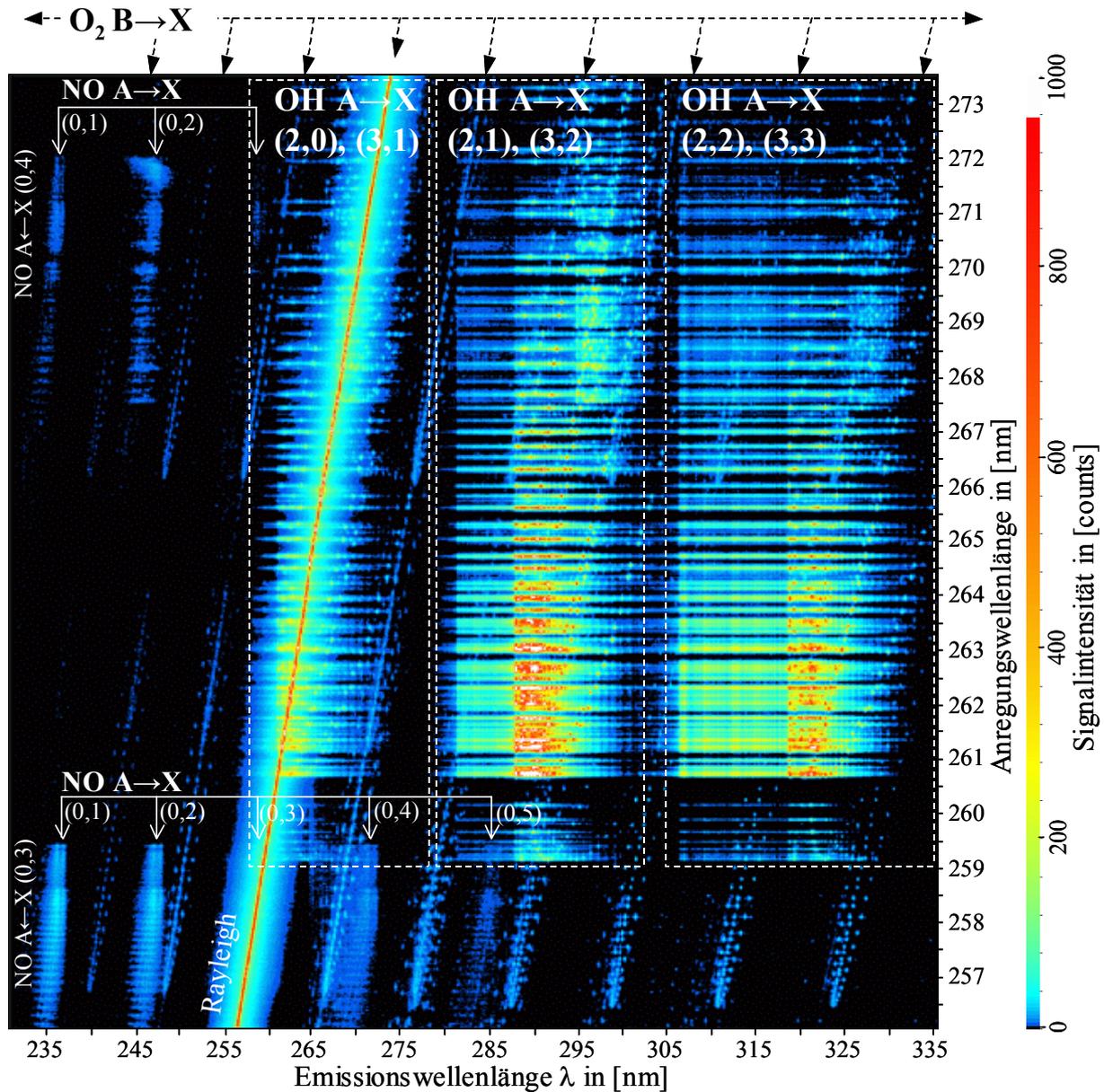


Abb. 4.6.6: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 273,50 nm bis 256,00 nm. Emissionswellenlänge: 230 nm bis 335 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, OH-LIF A \rightarrow X, NO-LIF A \rightarrow X und O_2 -LIF B \rightarrow X Schumann-Runge-Bänder.

4.6.8 OH A \leftarrow X (3,0) Anregung

Das Absorptions-Emissions-Spektrum in Abb. 4.6.7 wurde bereits in Abschnitt 4.4.6 ausführlich beschrieben. Die Versuchsbedingungen entsprechen den dortigen Angaben. Um die Emissionen in der OH A \rightarrow X (3,3) Bande zu zeigen, ist der Emissionswellenlängenbereich bis 340 nm erweitert worden.

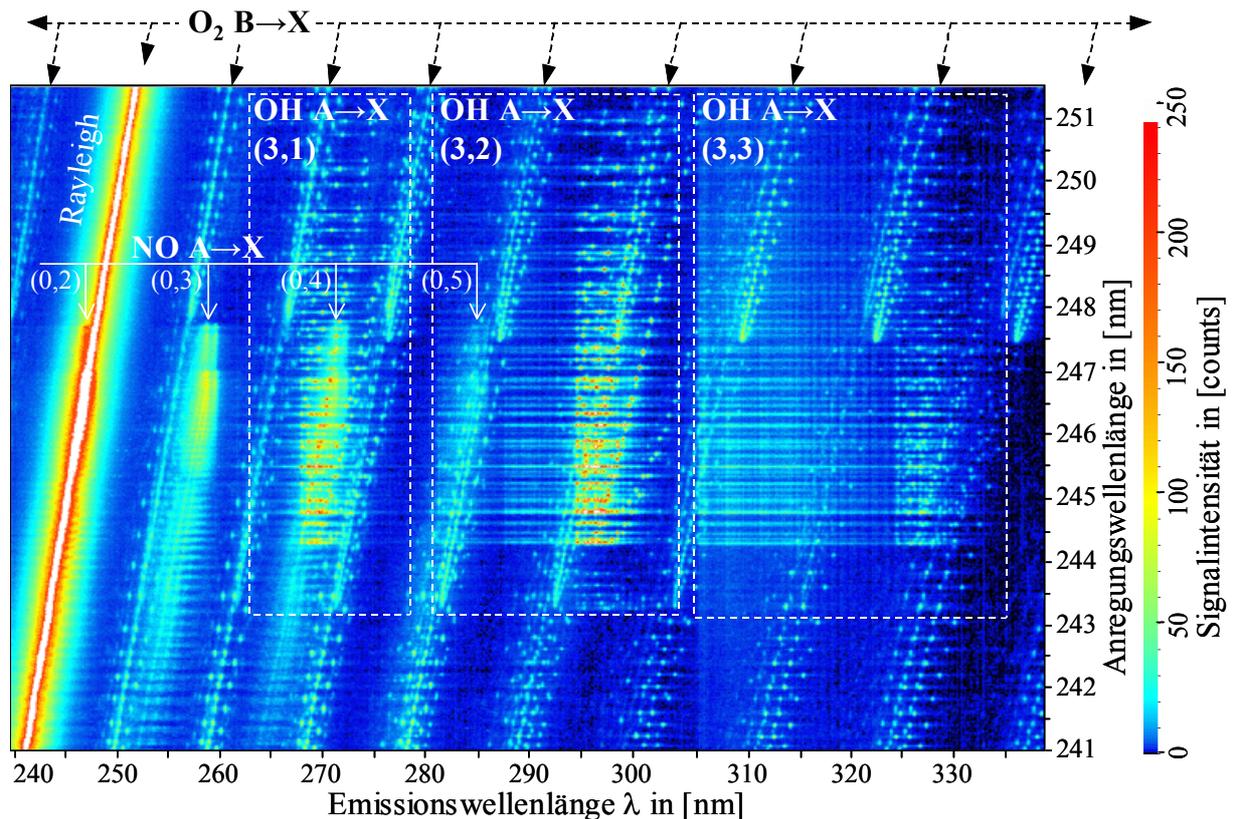


Abb. 4.6.7: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 251,50 nm bis 241,00 nm. Emissionswellenlänge: 240 nm bis 340 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, OH-LI(P)F $A \rightarrow X$, NO-LIF $A \rightarrow X$ und O_2 -LIF $B \rightarrow X$ Schumann-Runge-Bänder.

4.6.9 Zusammenfassung OH-Radikal

Die OH-Übergänge in der $A \leftarrow X$ (0,0) Vibrationsbande zeigen sehr hohe Signalintensität. Auch können die OH-Emissionen von anderen LIF-Signalen getrennt werden. Ein Nachteil der (0,0) Bande ist die Überlagerung der intensiven LIF-Signale mit dem Rayleigh-Streulicht. Vor einer Messung ist zu prüfen, ob der dadurch bedingte Fehler zu vernachlässigen ist.

Für den Nachweis der OH-Verteilung mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem sind die Übergänge der OH $A \leftarrow X$ (1,0) und (2,0) Banden besonders geeignet (siehe Tab. 4.6.2). Die auftretenden Fluoreszenzen sind zum Rayleigh-Streulicht spektral verschoben. Auch sind die erreichbaren LIF-Signalintensitäten in diesen Bändern hoch. Ein Nachteil sind die in Richtung UV-Anregungswellenlängen stärker werdenden O_2 -Fluoreszenzen der $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-Bänder.

Ungeeignet zum Messen der OH-Radikale mit dem OPO-System ist der prädissozierende OH $A \leftarrow X$ (3,0) Übergang. Die Signalintensitäten, die erreicht werden, sind zum einen gering, zum anderen überlagern sich die OH-Emissionen mit NO-LIF und O_2 -LIF.

Die Absorption des Laserstrahls aufgrund von CO_2 und H_2O in der Flamme ist im Bereich der OH $A \leftarrow X$ (0,0) Bande am geringsten und nimmt in Richtung kürzerer Wellenlängen zu (siehe Abschnitt 3.7.6). Absolut gesehen ist die Absorption im untersuchten Anregungs-Wellenlängenbereich gering und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden.

4.7 O₂-Molekül

4.7.1 Grundlagen und Überblick O₂-Molekül

Der molekulare Sauerstoff O₂ dient in den meisten Verbrennungsprozessen als Oxidationsmittel. Bei der vollständigen Verbrennung wird der Kohlenstoff des Brennstoffs zu CO₂ und der Wasserstoff zu H₂O umgesetzt. Der Sauerstoff-Gehalt in der Flamme gibt Auskunft über den Fortschritt der Verbrennung oder den Grad der Mischung von Brennstoff und Oxidationsmittel. Außerdem bildet der molekulare Sauerstoff mit atomaren Stickstoffatomen in den heißen Flammenzonen thermisches NO.

Als spektroskopische Nachweismethode eignet sich die lineare Raman-Spektroskopie. Hierfür ist ein ausreichend hoher Sauerstoff-Gehalt im Messvolumen Voraussetzung (im Prozentbereich) um ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Ein Vorteil der linearen Raman-Spektroskopie liegt darin, dass O₂ auch in den kalten Flammenzonen, also in der Mischungszone, gemessen werden kann. Bei niedrigen O₂-Gehalten im Messvolumen ist das LI(P)F-Verfahren von Vorteil.

Mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem können elektronische Übergänge des molekularen Sauerstoffs innerhalb des Schumann-Runge-Systems $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ angeregt werden [97]. Die Anregungswellenlängen liegen ausschließlich im UV-Bereich. Abb. 4.7.1 zeigt das Potentialdiagramm des molekularen Sauerstoffs mit bindenden und antibindenden Potentialkurven. Ausgehend vom Triplett-Zustand $X^3\Sigma_g^-$ (Triplett-Sauerstoff, [76]) sind beispielhaft einige Vibrationsübergänge im $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ System eingetragen. Die eingezeichneten Emissionen erfolgen vom Zustand $v' = 2$ aus.

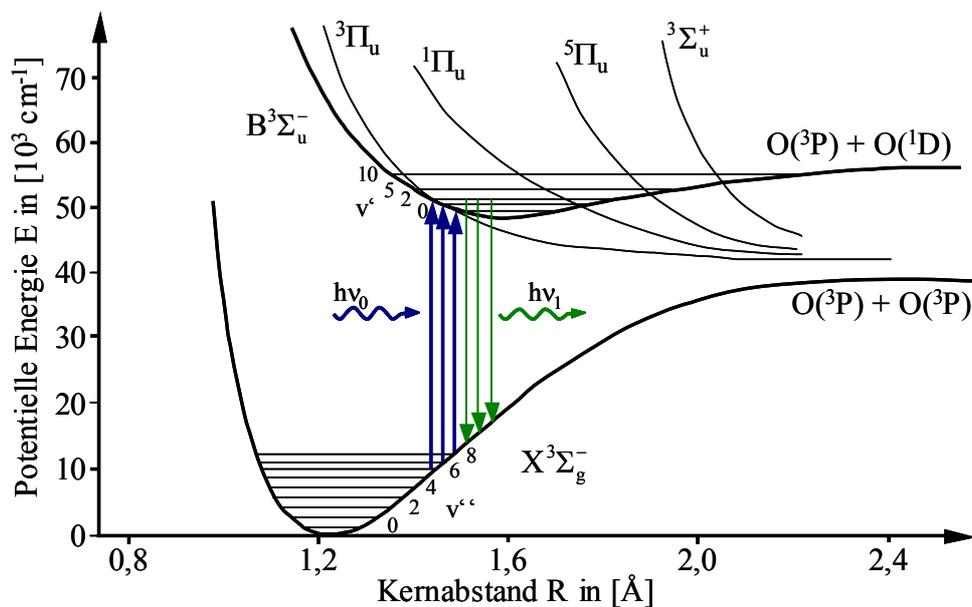


Abb. 4.7.1: Potentialdiagramm des O₂-Moleküls mit bindenden und repulsiven Potentialkurven. Eingetragen sind die Vibrationsübergänge (2,6), (1,7) und (0,8) im $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ Schumann-Runge-Bandensystem sowie Fluoreszenzen ausgehend vom Zustand $v' = 2$.

Der elektronisch angeregte B-Zustand ist stark prädissoziierend. Wie in der Abb. 4.7.1 zu erkennen ist, kreuzen repulsive Potentialkurven den B-Zustand. Die repulsiven Zustände $^3\Pi_u$, $^1\Pi_u$, $^5\Pi_u$ und $^3\Sigma_u^+$ sind dafür verantwortlich, dass ein Teil der angeregten O_2 -Moleküle prädissoziiert, also strahlungslos in O-Atome zerfällt. Überwiegend geht die prädissoziierende Wirkung vom $^5\Pi_u$ Zustand aus, die anderen Zustände spielen eine untergeordnete Rolle [81].

Die Besetzungsdichte der Vibrationsniveaus ist stark temperaturabhängig. Daher ist für den Nachweis des Sauerstoffs in den kalten Flammenzonen der Vibrationszustand $v'' = 0$ anzuregen. Mit steigender Temperatur sind auch höhere Vibrationszustände besetzt und tragen aufgrund der höheren Franck-Condon-Faktoren signifikant zur Fluoreszenz bei. Mit dem OPO-Laser können die Übergänge, ausgehend von den Vibrationsniveaus $v'' = 2, 3, 4, 5, \dots$ (ab etwa 210 nm) angeregt werden. Da diese Zustände nur bei höheren Flammentemperaturen signifikant besetzt sind, spricht man von der Anregung des „heißen“ Sauerstoffs.

4.7.2 O_2 B←X Anregung – Schumann-Runge-Bänder

Im gesamten UV-Wellenlängenbereich des mittelbandigen OPO-Lasers können Übergänge im O_2 B←X Schumann-Runge-System angeregt werden. Im Abstimmbereich des OPO-Lasers sind die Übergänge bei Anregungswellenlängen von 210 nm bis etwa 250 nm am stärksten (hohe Franck-Condon-Faktoren). Oberhalb nimmt die Intensität immer mehr ab, bis die O_2 -LI(P)F-Signale bei ca. 300 nm kaum noch messbar sind. Grund dafür ist die abnehmende Besetzungsdichte bei steigender Vibrationsquantenzahl ($v'' = 8, 9, 10, \dots$).

In Tabelle A.3.1 im Anhang sind die wichtigsten O_2 B←X Übergänge im Abstimmbereich des OPO-Lasersystems aufgezeigt. Die Lage der Bandenköpfe wurde nach [78] berechnet. Sie stimmt mit den gemessenen Anregungswellenlängen in den AES im Bereich der Messgenauigkeit von $\pm 0,2$ nm überein. Jeweils ausgehend vom Bandenkopf werden die Intensitäten innerhalb einer Vibrationsbande in Richtung längerer Wellenlängen (Richtung rot) schwächer.

Beispielhaft ist in Abb. 4.7.2 das Absorptions-Emissions-Spektrum einer H_2/O_2 -Flamme dargestellt. Um die O_2 -Fluoreszenzen hervorzuheben, wurde der Brenner mit starkem Sauerstoff-Überschuss (Luftzahl $\lambda \approx 2$) betrieben. Die Signale sind in der Reaktionszone, ca. 27 mm über dem Brennermund, aufgezeichnet worden (Weitere Versuchsdaten: Anregungswellenlänge: 250,00 nm bis 238,00 nm, durchgestimmt in 0,015 nm Schritten; Emissionswellenlänge: 185 nm bis 600 nm; Spektrographengitter: 100 l/mm).

Im gesamten Spektrum sind Fluoreszenzen des heißen Sauerstoffs in den B→X Schumann-Runge-Bändern erkennbar. Auf der linken Seite der Abb. 4.7.2 ist die Lage wichtiger O_2 -Bandenköpfe eingezeichnet. Bei den folgenden Anregungswellenlängen beginnen die Übergänge in den O_2 B←X Bändern:

(1,5) bei 235,3 nm, (3,6) bei 236,1 nm, (0,5) bei 239,2 nm, (2,6) bei 239,7 nm,
 (1,6) bei 243,6 nm, (3,7) bei 244,2 nm, (0,6) bei 247,7 nm und (2,7) bei 248,1 nm.

Nahezu parallel zur Rayleigh-Linie verlaufen die O_2 -Fluoreszenzen in den B→X Vibrationsbändern. Der Abstand der Fluoreszenzen in zwei benachbarten Banden nimmt in Richtung VIS-Bereich zu. In Tab. 4.7.1 ist die Lage und der Abstand der Fluoreszenzen in den verschiedenen O_2 B→X Vibrationsbanden jeweils am Bandenkopf dargestellt. Wird zum Beispiel im O_2 B←X (0,6) Band bei 247,7 nm angeregt, so findet die Fluoreszenz im B→X (0,5) Band auf der anti-Stokes-Seite bei etwa 239,2 nm statt (Abstand (0,6) zu (0,5): 8,5 nm). Aus der Tabelle sind die Emissionswellenlängen weiterer O_2 -LI(P)F-Signale auf der anti-Stokes-

Seite zu entnehmen. Die Fluoreszenzen auf der Stokes-Seite sind im B→X (0,7) Band bei etwa 256,7 nm zu finden (Abstand (0,7) zu (0,6): 9,0 nm). Im B→X (0,8) Band liegen sie bei etwa 266,3 nm (Abstand (0,8) zu (0,7): 9,5 nm), usw. (siehe auch Abb. 4.6.7).

$\Delta v =$	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10
Beispiel: Anregung O ₂ B←X (0,6)											
Bande B→X	(0,0)	(0,1)	(0,2)	(0,3)	(0,4)	(0,5)	(0,6)	(0,7)	(0,8)	(0,9)	(0,10)
Lage [nm]	202,6	209,2	216,1	223,4	231,1	239,2	247,7	256,7	266,3	276,4	287,1
Abstand [nm]	6,6	6,9	7,3	7,7	8,1	8,5	9,0	9,5	10,1	10,7	11,4
Bande B→X	(1,1)	(1,2)	(1,3)	(1,4)	(1,5)	(1,6)	(1,7)	(1,8)	(1,9)	(1,10)	(1,11)
Lage [nm]	206,2	213,0	220,0	227,5	235,3	243,6	252,3	261,5	271,2	281,5	292,4
Abstand [nm]	6,7	7,1	7,4	7,8	8,3	8,7	9,2	9,7	10,3	10,9	11,6
Bande B→X	(2,2)	(2,3)	(2,4)	(2,5)	(2,6)	(2,7)	(2,8)	(2,9)	(2,10)	(2,11)	(2,12)
Lage [nm]	210,0	216,9	224,1	231,7	239,7	248,1	257,0	266,4	276,3	286,9	298,0
Abstand [nm]	6,9	7,2	7,6	8,0	8,4	8,9	9,4	9,9	10,5	11,2	11,8

Tab. 4.7.1: Lage der Fluoreszenzen in den verschiedenen O₂ B→X Vibrationsbanden, jeweils am Bandenkopf (berechnet nach [78]).

An den O₂-Bandenköpfen liegen die Anregungswellenlängen der verschiedenen Rotationslinien sehr dicht beieinander. Die Rotationslinien können dort aufgrund der Linienbreite des OPO-Lasers nicht eindeutig voneinander unterschieden werden (siehe Abb. 4.4.3 und Abb. 4.4.7). Entfernt man sich vom Bandenkopf, so ist die Struktur der O₂-Fluoreszenzen deutlich zu erkennen. Nach der für diesen Fall (B→X) gültigen Auswahlregel für Rotationsübergänge $\Delta J = \pm 1$ treten in den Spektren nur P- und R-Linien in Emission auf. Diese sind z.B. in Abb. 4.4.10 besonders deutlich sichtbar.

Weitere Informationen zu den O₂ B←X Schumann-Runge-Bändern sind in den Abschnitten 4.4 und 4.6 sowie in der Datenbank [168] zu finden.

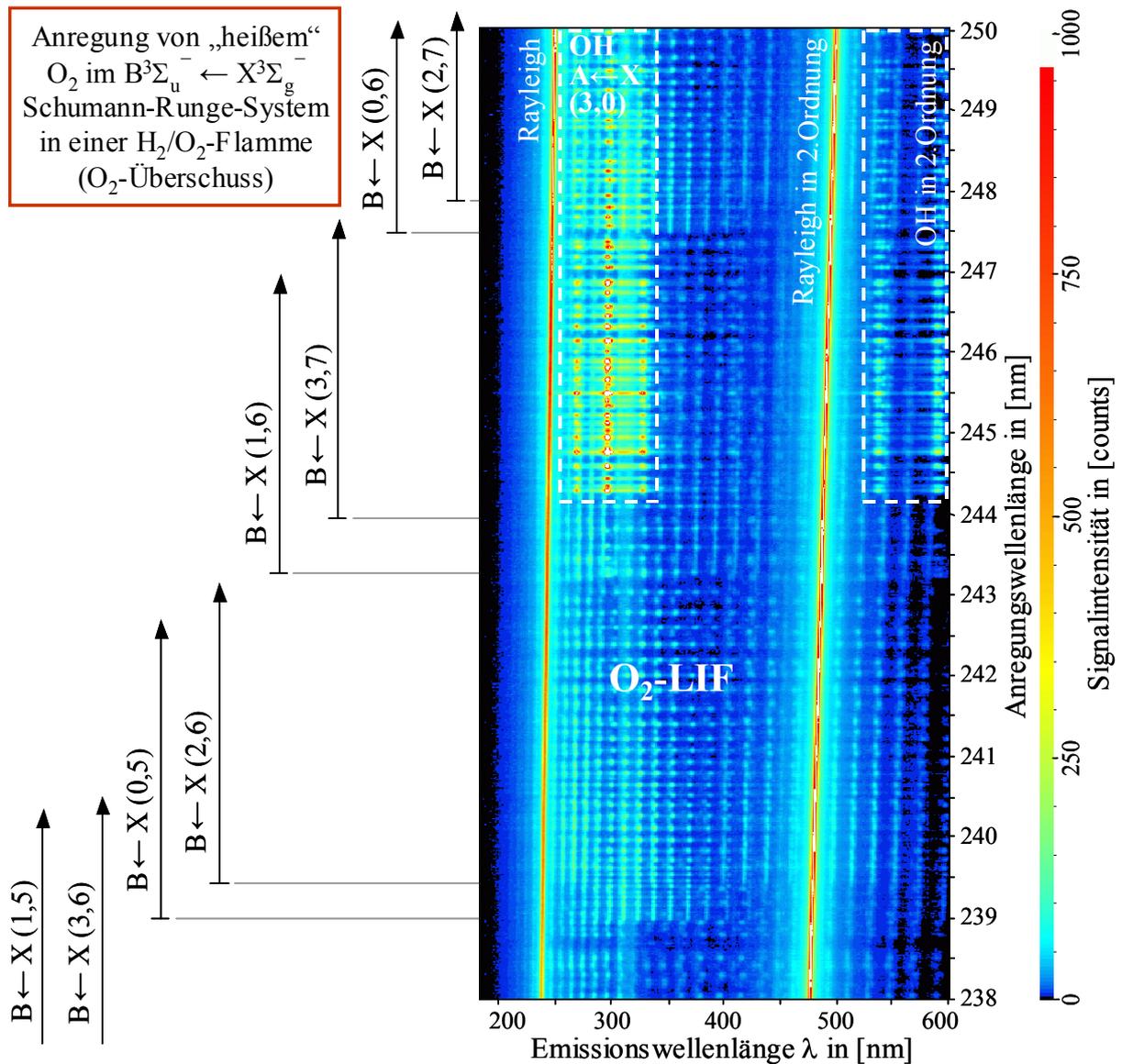


Abb. 4.7.2: AES einer H_2/O_2 -Flamme. Betrieb der Flamme bei starkem Sauerstoff-Überschuss (Luftzahl $\lambda \approx 2$). Anregungswellenlänge: 250,00 nm bis 238,00 nm. Emissionswellenlänge: 185 nm bis 600 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, OH-LI(P)F A \rightarrow X und O₂-LI(P)F B \rightarrow X Schumann-Runge-Bänder sowie Signale in 2. Ordnung.

4.8 CH-Radikal

4.8.1 Grundlagen und Überblick CH-Radikal

Das CH-Radikal als Zwischenprodukt bei der Umsetzung des Brennstoffs zu CO_2 reagiert in der Flamme sehr schnell ab (wesentlich schneller als OH, [178]). In nennenswerter Konzentration kommt das CH-Radikal nur im Bereich chemischer Reaktionen bei geringem Brennstoffüberschuss und hohen Temperaturen vor. Daher ist es in der Flammenforschung gut zur Charakterisierung der Flammenfront geeignet [112].

Eine wesentliche Rolle spielt das CH-Radikal bei der Bildung des prompten NO. In der Flammenfront gebildetes CH reagiert mit Luftstickstoff. Dabei wird HCN gebildet, welches dann schnell zu NO weiterreagiert (siehe Abschnitt 2.2). Um die Bildung des prompten NO besser beschreiben zu können, sind genaue Informationen über die Verteilung des CH-Radikals in der Reaktionszone nötig. Eine Möglichkeit zum Nachweis des CH-Radikals besteht darin, die Eigenemissionen der Flamme im Bereich von 432 nm aufzuzeichnen (Ursache für das bläuliche Leuchten einer Flamme). Eine weitere Nachweis-Methode ist das LIF-Verfahren. LIF-Experimente zur Visualisierung der CH-Radikal-Verteilung sind jedoch aufgrund der sehr geringen Konzentrationen, in denen das CH-Radikal vorkommt (einige ppm), schwer durchzuführen.

In Abb. 4.8.1 ist das Potentialdiagramm des CH-Radikals mit einigen wichtigen bindenden Potentialkurven (Dublett-Zustände $X^2\Pi$, $A^2\Delta$ und $B^2\Sigma^-$) dargestellt. Exemplarisch eingetragen sind die Vibrationsübergänge $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ und $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi(0,1)$ sowie Emissionen jeweils ausgehend vom Zustand $v' = 0$.

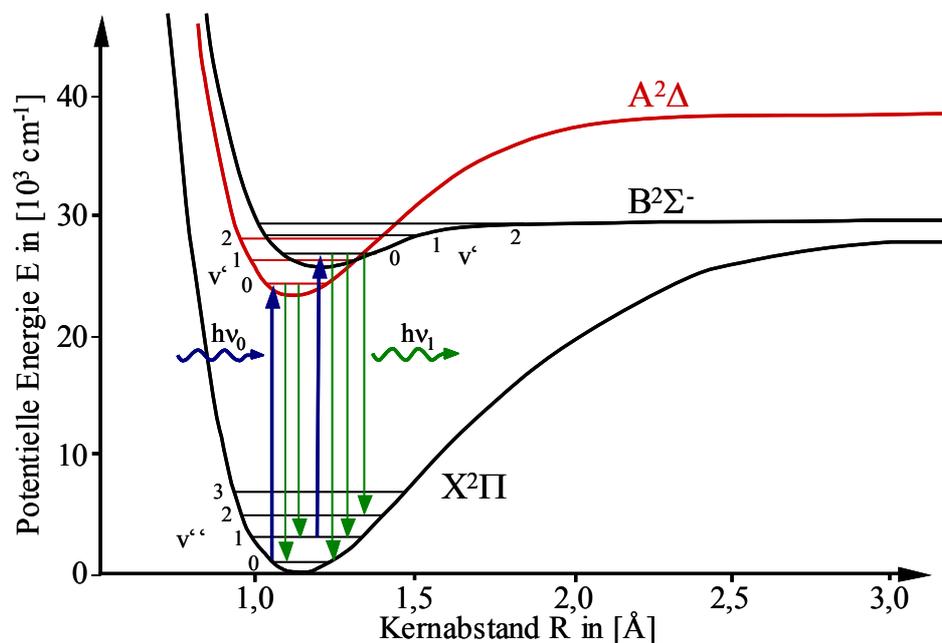


Abb. 4.8.1: Potentialdiagramm des CH-Radikals mit bindenden Potentialkurven. Eingetragen sind die Vibrationsübergänge $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ und $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi(0,1)$ sowie Emissionen ausgehend vom jeweiligen angeregten Vibrationsniveau.

Im Folgenden sind die wichtigsten Vibrationsbanden des CH-Radikals mit der Lage des Bandenkopfes aufgezeigt (berechnet mit Lifbase [111]):

- **$A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ Banden**, Abschwächung in Richtung UV:
(0,1) bei 489,3 nm, (0,0) bei 431,6 nm, (1,0) bei 385,7 nm (jeweils Q-Zweige),
in der (1,0) Bande erfolgt die Abschwächung der Signale in Richtung rot.
- **$B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ Banden**, Abschwächung in Richtung rot:
(0,0) bei 387,1 nm, (0,1) bei 432,2 nm, (0,2) bei 485,4 nm.

Mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem ist es möglich CH-Übergänge der $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) Bande sowie der $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ (0,1) Bande anzuregen. Die weiteren Banden liegen entweder außerhalb des Abstimmbereichs des OPO-Lasers oder sind zu intensitätsschwach. In dieser Arbeit wird nur der für den spektroskopischen Nachweis des CH-Radikals wichtige $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) Übergang beschrieben. Daten zur Anregung im $B^2\Sigma^- \leftarrow X^2\Pi$ (0,1) Band sind in der Datenbank [168] abzurufen.

4.8.2 CH $A \leftarrow X$ (0,0) Anregung

Abb. 4.8.2 zeigt das AES einer CH_4/Luft -Bunsenbrenner-Flamme. In diesem Experiment wurde simultan im VIS- und UV-Bereich angeregt (VIS: 442,0 nm bis 419,4 nm, durchgestimmt in 0,04 nm Schritten; simultan dazu UV: 221,0 nm bis 209,7 nm in 0,02 nm Schritten). An der Ordinate ist jeweils nur die VIS-Wellenlänge angegeben. Die UV-Wellenlänge entspricht der halben VIS-Wellenlänge. Zum Nachweis der CH-Radikale in der $A \leftarrow X$ (0,0) Bande kann auf die simultane Anregung mit der UV-Wellenlänge verzichtet werden. Sie wurde in diesem Versuch allerdings durchgeführt, um aufzuzeigen, ob ein Ausbau des Verdoppler-Kristalls nach dem OPO (SHG-Einheit) notwendig ist.

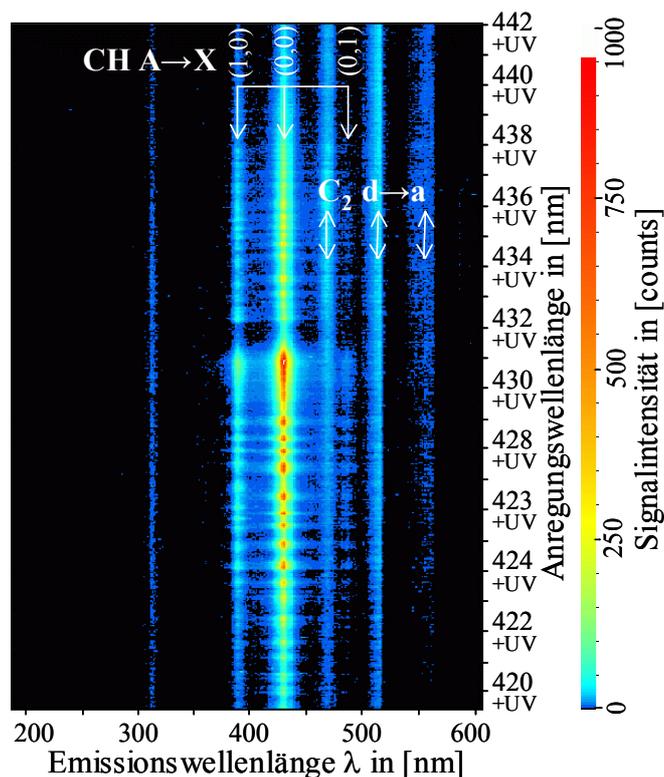


Abb. 4.8.2: AES einer CH_4/Luft -Flamme. Anregungswellenlänge: 442,0 nm bis 419,4 nm und simultan dazu im UV von 221,0 nm bis 209,7 nm. Emissionswellenlänge: 190 nm bis 605 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: CH-LIF $A \rightarrow X$ und C_2 -LIF $d \rightarrow a$ (Abtrennung des Rayleigh-Streulichts über die Öffnungszeit des Bildverstärkers).

Im Absorptions-Emissions-Spektrum reicht der Emissionswellenlängenbereich von 190 nm bis 605 nm (100 l/mm Gitter des Spektrographen). Die Fluoreszenz-Signale konnten in der

CH₄/Luft-Flamme nur in der Flammenfront, also im Flammenkegel, nachgewiesen werden. Dies bestätigt die Ausführungen in Abschnitt 4.8.1.

Ein Problem beim Messen der CH-Fluoreszenzen im A→X (0,0) Vibrationsband ist die Überlagerung der Signale mit dem intensitätsstarken Rayleigh-Streulicht (gleiche Emissionswellenlänge). Ein Trennen der CH-Fluoreszenzen vom unerwünschten Rayleigh-Streulicht ist jedoch über die Belichtungszeit des Bildverstärkers möglich, da die Signale zum Teil zeitversetzt auftreten (siehe Abschnitt 3.8). Erst wenn die Rayleigh-Signale abgeklungen sind, wird der Bildverstärker geöffnet und die verbleibenden LIF-Signale aufgezeichnet. Dieses Verfahren wurde auch für die Aufnahme des AES angewandt.

Wie in Abb. 4.8.2 zu erkennen ist, erscheinen die CH-Emissionen im A→X (1,0) Band bei etwa 386 nm, die intensivsten Fluoreszenzen im (0,0) Band bei etwa 432 nm und noch weitere im (0,1) Band bei 489 nm. Spektral verschoben dazu wurden noch LIF-Signale der C₂ d→a Swan-Banden beobachtet. CH-LIF kann von C₂-LIF mit einem Spektrographen abgetrennt werden.

Aufgrund der geringen CH-Konzentration in der Flamme sind zum Nachweis des CH-Radikals mit dem OPO-Lasersystem Übergänge mit hoher Signalintensität auszuwählen. Maximale CH-LIF-Signalintensität erhält man im Anregungswellenlängenbereich um etwa 431,4 nm. Zum Nachweis der CH-Verteilung sind dann die intensivsten Emissionen in der A→X (0,0) Bande und auch die in der (1,0) Bande geeignet.

4.9 C₂-Radikal

4.9.1 Grundlagen und Überblick C₂-Radikal

C₂-Radikale spielen in Verbrennungsprozessen als reaktive Zwischenprodukte bei der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe eine wichtige Rolle. Sie treten besonders in den brennstoffreichen Flammenzonen auf. Eine Theorie der Rußbildung basiert auf dem C₂-Radikal als Polymerisationskern [52], [178]. Somit kann C₂ als Rußvorläufer-Molekül gesehen werden.

In Verbrennungsprozessen ist Ruß ein Zeichen für unvollständige Verbrennung und somit ein unerwünschtes Endprodukt. Während der Verbrennung ist Ruß jedoch ein erwünschtes Zwischenprodukt, da über die Festkörperstrahlung ein Großteil der freigesetzten Wärme abgegeben wird. Aber auch das C₂-Radikal ist an der Wärmeentbindung aus der Flamme beteiligt. Die Abstrahlung der Wärme durch das C₂-Radikal findet hauptsächlich bei 563 nm, 516 nm, und 473 nm in den C₂-Swan-Banden statt (gelblich bis grünliches Leuchten der Flamme).

Trifft der Laserstrahl in der Flamme auf Rußpartikel, so werden diese durch Absorption des Laserlichts auf Verdampfungstemperatur aufgeheizt und C₂-Radikale „abgedampft“. Die C₂-Radikale werden anschließend durch das Laserlicht elektronisch angeregt. Das Fluoreszenz-Signal dient so zur Visualisierung der Rußverteilung [14], [16]. Ein Problem beim Nachweis des C₂-Radikals mit dem LIF-Verfahren besteht darin, dass nicht bekannt ist, ob C₂ von bestehenden Rußpartikeln abgedampft wird oder ob es als reaktives Zwischenprodukt vorliegt.

Des Weiteren ist das C₂-Radikal in Kohlenwasserstoff-Flammen oft die Ursache von Störsignalen bei der Anwendung von spektroskopischen Verfahren. Die C₂-Fluoreszenzen können sich mit dem Messsignal überlagern. Deshalb ist eine genaue Kenntnis über die Lage der Störsignale wichtig, um Messfehler zu vermeiden oder zu minimieren.

In Abb. 4.9.1 ist das Energiediagramm des C_2 -Radikals mit elektronischen und Vibrations-Zuständen dargestellt. Wichtige Singulett-Zustände sind der Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ sowie $A^1\Pi_u$, $C^1\Pi_g$, $D^1\Sigma_u^+$ und $E^1\Sigma_g^+$. Die für die Spektroskopie bedeutenden Triplett-Zustände des C_2 -Radikals lauten $a^3\Pi_u$, $d^3\Pi_g$ und $e^3\Pi_g$. Da die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand X und dem ersten angeregten elektronischen Triplett-Zustand a nur 716 cm^{-1} beträgt [78], spielen beide Zustände eine bedeutende Rolle beim spektroskopischen Nachweis des C_2 -Radikals in Kohlenwasserstoff-Flammen. Im Energiediagramm sind die wichtigsten elektronischen Übergänge, die im Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasers liegen, eingezeichnet. Die Anregung ist jeweils in der (0,0) Vibrationsbande gezeichnet. Die anschließende Fluoreszenz erfolgt vom Zustand $v' = 0$ aus.

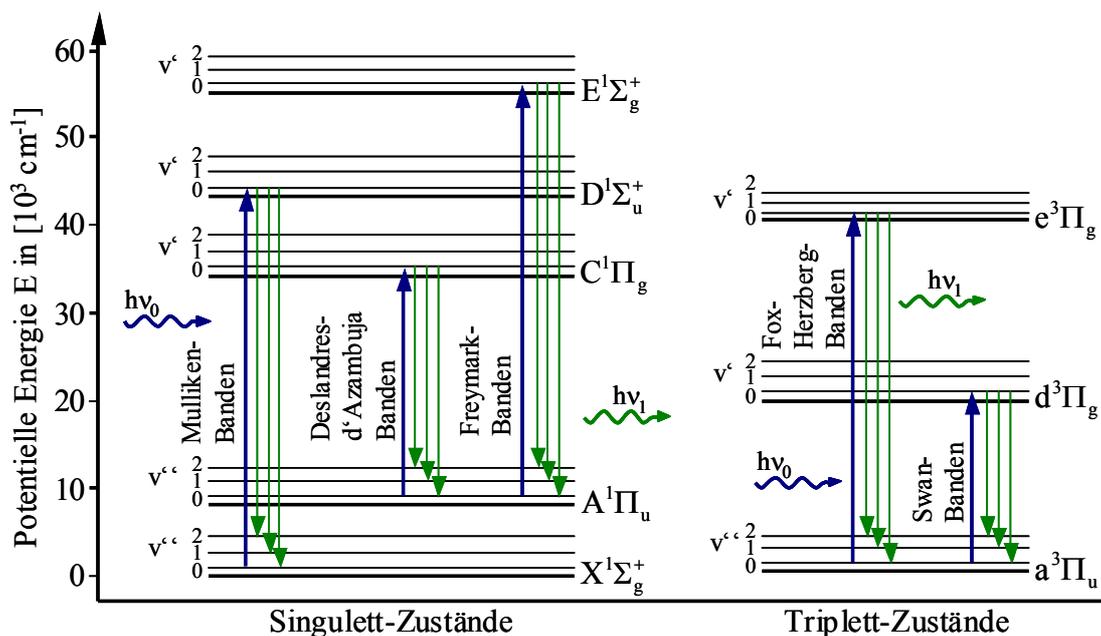


Abb. 4.9.1: Energiediagramm mit elektronischen und Vibrations-Zuständen des C_2 -Radikals; Benennung einiger wichtiger C_2 -Banden. Die elektronische Anregung ist jeweils in der (0,0) Bande gezeichnet, die dargestellten Emissionen gehen vom Zustand $v' = 0$ aus.

Im Folgenden sind die wichtigsten Vibrationsbanden des C_2 -Radikals im Abstimmbereich des mittelbandigen OPO-Lasersystems, mit Lage des Bandenkopfes, beschrieben (berechnet nach [78]):

- $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ **Swan-Banden**, Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen:
(0,3) 685,2 nm, (0,2) 618,6 nm, (0,1) 563,0 nm, (0,0) 516,0 nm, (1,0) 473,2 nm,
(2,0) 437,7 nm, (3,0) 407,8 nm.
- $C^1\Pi_g \leftarrow A^1\Pi_u$ **Deslandres-d'Azambuja-Banden**, Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen:
(0,3) 469,7 nm, (0,2) 438,1 nm, (0,1) 410,1 nm, (0,0) 385,1 nm, (1,0) 360,4 nm,
(2,0) 339,1 nm.
- $D^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ **Mulliken-Banden**, Abschwächung der Signale siehe Abschnitt 4.9.4:
(0,2) 252,5 nm, (0,1) 241,6 nm, (0,0) 231,3 nm, (1,0) 222,1 nm, (2,0) 213,7 nm.

- $E^1\Sigma_g^+ \leftarrow A^1\Pi_u$ **Freymark-Banden**, Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen:
(0,3) 238,1 nm, (0,2) 229,7 nm, (0,1) 221,8 nm, (0,0) 214,3 nm, (1,0) 207,2 nm,
(2,0) 200,9 nm.
- $e^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ **Fox-Herzberg-Banden**, Abschwächung in Richtung rot:
In den Spektren nicht beobachtet.

Wie sich die C₂-Fluoreszenzen mit NO-LIF, CO-LIF, OH-LIF oder CH-LIF überlagern wurde bereits ausführlich in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben. Deshalb wird hier nicht auf die Überlagerung von C₂-LIF mit anderen Signalen eingegangen. In den nachfolgenden Abschnitten wird aufgezeigt, bei welchen Anregungswellenlängen ein Nachweis des C₂-Radikals möglich ist, oder Störsignale aufgrund von C₂-LIF zu erwarten sind.

4.9.2 C₂ d←a Anregung – Swan-Bänder

Zum Nachweis des C₂-Radikals in den d←a Swan-Banden wurde die OPO-Laserwellenlänge im sichtbaren Wellenlängenbereich von 622,0 nm bis 419,2 nm schrittweise durchgestimmt und Absorptions-Emissions-Spektren aufgezeichnet. Bei nahezu allen Anregungswellenlängen sind Übergänge in den d←a Swan-Banden zu finden. Die Intensität der Übergänge ist an den Bandenköpfen der verschiedenen Vibrationsbanden am stärksten und nimmt dann in Richtung UV ab. Die C₂-Fluoreszenzen treten in den Swan-Banden ab einer Emissionswellenlänge von etwa 420 nm in Richtung längerer Wellenlängen auf.

Im Anhang A.4 sind Absorptions-Emissions-Spektren dargestellt, die im gelblich leuchtenden Flammenkegel einer Acetylen-Sauerstoffflamme aufgezeichnet wurden. In den Spektren sind folgende Übergänge zu finden:

- C₂ d←a (0,2), (1,3) und (2,4) Bänder ab 618,6 nm, siehe Anhang A.4.1.
- C₂ d←a (0,1), (1,2) und (2,3) Bänder ab 563,0 nm, siehe Anhang A.4.2.
- C₂ d←a (0,0), (1,1), (2,2) und (3,3) Bänder ab 516,0 nm, siehe Anhang A.4.3.
- C₂ d←a (1,0), (2,1), (3,2) und (4,3) Bänder ab 473,2 nm, siehe Anhang A.4.4.
- C₂ d←a (2,0), (3,1) und (4,2) Bänder ab 437,7 nm, siehe Anhang A.4.5.

Beispielhaft für diese Übergänge wird hier das AES einer C₂H₂/O₂-Schweißbrenner-Flamme im Anregungswellenlängenbereich der C₂ d←a (0,2), (1,3) und (2,4) Bänder beschrieben. Die Anregungswellenlänge in Abb. 4.9.2 reicht von 622,0 nm bis 580,0 nm; durchgestimmt in 0,04 nm Schritten. Aufgezeichnet wurden die Signale im gelblich leuchtenden Flammenkegel, ca. 60 mm über dem Brenner (Kegelhöhe: 90 mm). Die Fluoreszenz-Signale sind mit dem 100 l/mm Gitter des Spektrographen im Emissionswellenlängenbereich von 290 nm bis 705 nm aufgezeichnet.

Ab einer Anregungswellenlänge von etwa 619,7 nm (Messgenauigkeit: ± 0,2 nm; Lage des Bandenkopfes berechnet nach [78] bei 618,6 nm) beginnen die C₂-Übergänge in der d←a (0,2) Swan-Bande. Die maximale Fluoreszenzintensität wird in den d→a (0,0) und (1,0) Banden gemessen. Bei einer Anregungswellenlänge von etwa 612,8 nm liegen die ersten Übergänge in der d←a (1,3) Swan-Bande (± 0,2 nm). Die Anregung in der C₂ d←a (2,4) Swan-Bande beginnt bei ca. 606,1 nm (± 0,2 nm).

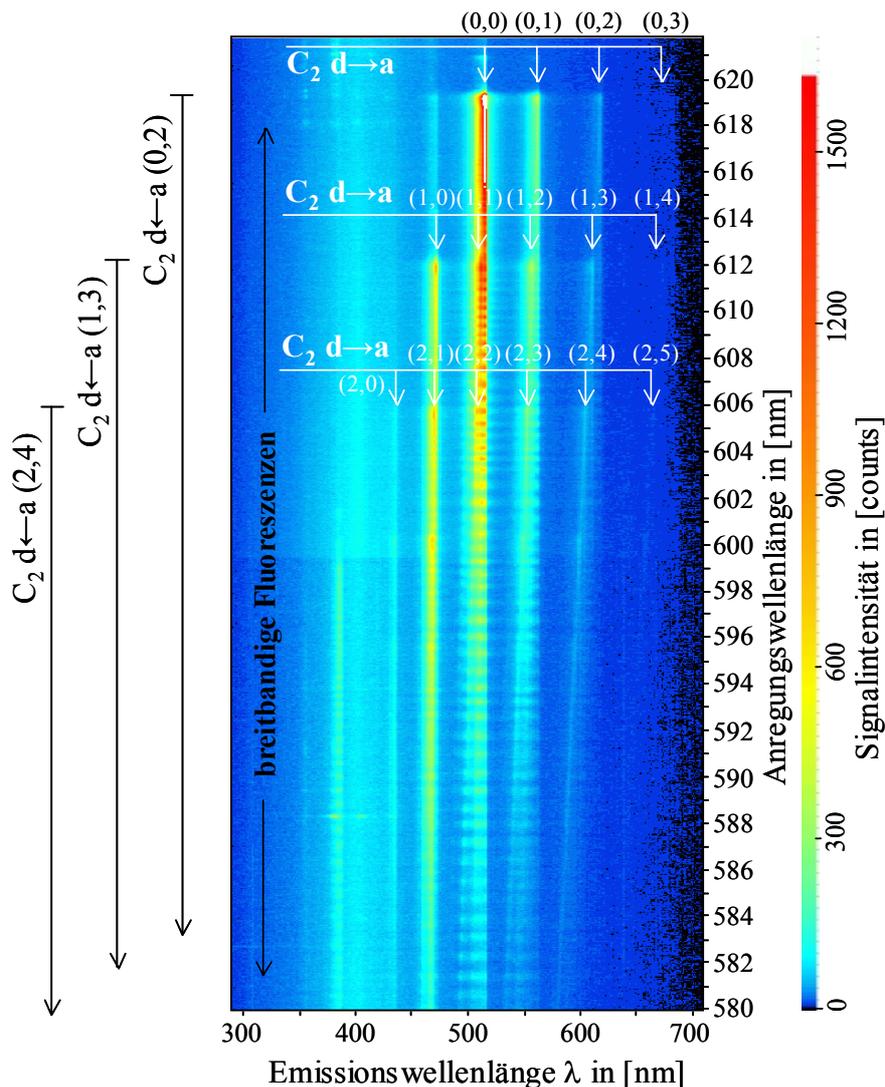


Abb. 4.9.2: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 622,0 nm bis 580,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 290 nm bis 705 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: C_2 -LIF d \rightarrow a (Swan-Bänder) und breitbandige Fluoreszenzen.

Außer den C_2 -Fluoreszenzen werden im gesamten Anregungswellenlängenbereich des Spektrums noch breitbandige Fluoreszenzen von kohlenstoffhaltigen Molekülen gemessen. Die maximale Intensität liegt bei einer Emissionswellenlänge von ca. 403 nm.

Auch im UV-Anregungswellenlängenbereich des OPO-Lasers ist C_2 -LIF in den Swan-Banden zu beobachten (siehe z.B. Abb. 4.4.5 und Abb. 4.4.6). Im UV-Bereich tritt die Absorption der Photonen nicht vorrangig über spezifische Bänder auf. Daher sind in den Spektren keine ausgeprägten Bandenköpfe zu erkennen. Auf welche Art oder in welchen Banden das C_2 -Radikal angeregt wird, ist nicht bekannt. Die Fluoreszenz des C_2 -Radikals erfolgt von den Vibrationsniveaus des $d^3\Pi_g$ Zustands aus hauptsächlich im Bereich um

438 nm (C_2 d \rightarrow a (2,0), (3,1), (4,2), ...), 473 nm (C_2 d \rightarrow a (1,0), (2,1), (3,2), ...),
 516 nm (C_2 d \rightarrow a (0,0), (1,1), (2,2), ...) und 563 nm (C_2 d \rightarrow a (0,1), (1,2), (2,3), ...).

4.9.3 C₂ C←A Anregung – Deslandres-d’Azambuja-Bänder

Die Anregung des C₂-Radikals im C¹Π_g ← A¹Π_u Deslandres-d’Azambuja-System ist im VIS-Abstimmbereich des OPO-Lasers nur im (0,3) Band ab etwa 469,7 nm und im (0,2) Band ab etwa 438,1 nm möglich (siehe Anhang A.4.4 und A.4.5). Die Signale weiterer Übergänge sind entweder zu schwach, oder die Anregungswellenlängen liegen außerhalb des Abstimmbereichs des Lasers. Die maximalen Intensitäten in den C₂ C→A Banden sind bei den folgenden Wellenlängen zu beobachten:

339 nm (2,0) Bande, 360 nm (1,0) Bande, 385 nm (0,0) Bande, 410 nm (0,1) Bande und 438 nm (0,2) Bande.

Im UV-Anregungswellenlängenbereich wurden unterhalb von etwa 300 nm C₂-Fluoreszenzen in den C→A Banden nachgewiesen. Auch hier erfolgt die Absorption der Photonen nicht vorrangig über spezifische Bänder (wie bei C₂-Swan-Banden im UV). Die Intensitätsmaxima der gemessenen Fluoreszenzen liegen in etwa bei den folgenden Emissionswellenlängen:

360 nm (C₂ C→A (1,0), (2,1), (3,2), ...), 385 nm (C₂ C→A (0,0), (1,1), (2,2), ...) und 410 nm (C₂ C→A (0,1), (1,2), (2,3), ...).

4.9.4 C₂ D←X Anregung – Mulliken-Bänder

Im UV-Abstimmbereich des OPO-Lasers wurden in den C₂H₂/O₂-Flammen Übergänge in den C₂ D¹Σ_u⁺ ← X¹Σ_g⁺ Mulliken-Banden angeregt. Die C₂-Fluoreszenzen konnten nur im gelblich leuchtenden Flammenkegel nachgewiesen werden. Eine genaue Kenntnis über die Lage dieser C₂-Fluoreszenzen ist notwendig, da sie zum Teil bei gleichen Anregungswellenlängen wie NO-LIF auftreten und diese stören (siehe Abschnitt 4.4).

Im Folgenden ist ein Überblick über C₂-LIF in den D←X Mulliken-Bändern gegeben:

- C₂-LIF in den D←X (0,2) und (1,3) Mulliken-Banden ist ab einer Wellenlänge von etwa 253 nm zu beobachten (Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 231 nm und 242 nm (siehe Abb. 4.4.6 rechts).
- C₂-LIF in den D←X (0,1) und (1,2) Mulliken-Banden beginnt bei etwa 242 nm (Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 231 nm (siehe Datenbank [168]).
- C₂-LIF in den D←X (0,0) und (1,1) Mulliken-Banden tritt ab etwa 233 nm auf (Zentrum der Anregung liegt bei 231,3 nm [78]; hohe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 231 nm, 242 nm (siehe Abb. 4.9.3) und im nahen UV- und VIS-Bereich (siehe Abb. 4.10.2).
- C₂-LIF in den D←X (1,0) und (2,1) Mulliken-Banden beginnt bei etwa 224 nm (Zentrum der Anregung liegt bei 222,1 nm [78]; mittlere Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 222 nm und 231 nm (siehe Datenbank [168]).
- C₂-LIF in den D←X (2,0) und (3,1) Mulliken-Banden wird ab einer Wellenlänge von etwa 213 nm beobachtet (Abschwächung in Richtung längerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 231 nm (siehe Abb. 4.9.4).

In Abb. 4.9.3 ist beispielhaft für die C_2 -Mulliken-Banden das AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme im Anregungswellenlängenbereich der intensiven $C_2 D \leftarrow X (0,0)$ Bande abgebildet. Dabei wurden die Signale im Flammenkegel aufgezeichnet (Anregungswellenlänge: 233,0 nm bis 229,5 nm ($\pm 0,2$ nm); Emissionswellenlänge: 213 nm bis 250 nm; 1200 l/mm Gitter des Spektrographen).

Bei der Anregung in der $C_2 D \leftarrow X (0,0)$ Bande treten die Fluoreszenzen hauptsächlich in der $D \rightarrow X (0,0)$ Bande auf (Überlagerung mit Rayleigh-Signal). Die Intensität der Emissionen in der (0,1) Bande erreicht hier nur etwa 2 Prozent der Intensität in der (0,0) Bande (siehe Abb. 4.9.3). Zusätzlich werden noch C_2 -Fluoreszenzen im nahen UV- und VIS-Bereich beobachtet (außerhalb des Spektrums). Es handelt sich dabei um C_2 -Emissionen in den $C \rightarrow A$ Deslandres-d'Azambuja-Bändern (siehe Abb. 4.10.2).

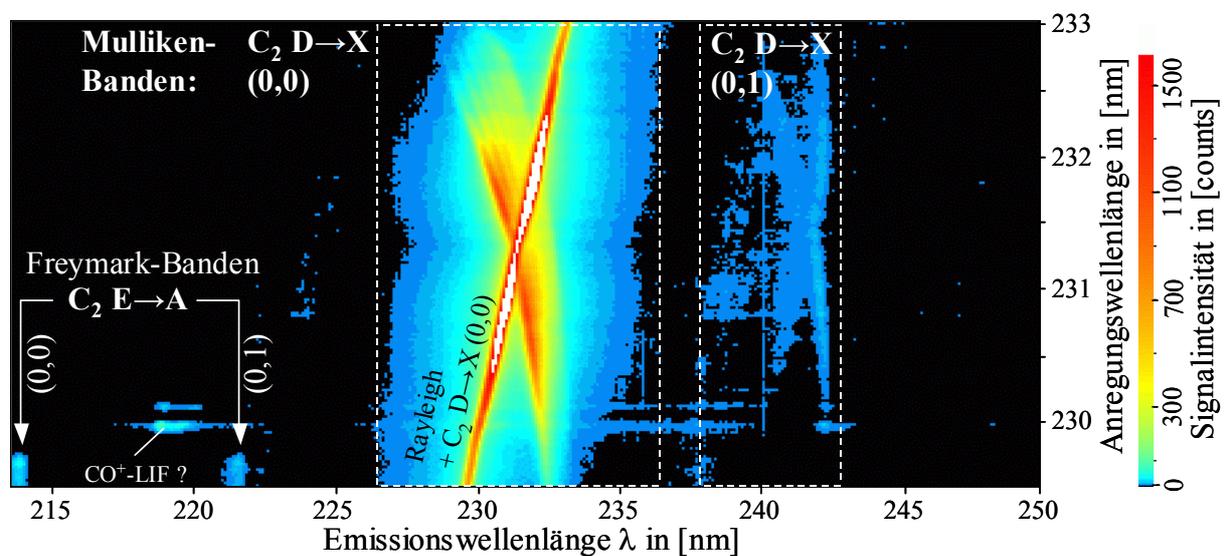


Abb. 4.9.3: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme, aufgenommen im Flammenkegel. Anregungswellenlänge: 233,0 nm bis 229,5 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 213 nm bis 250 nm (1200 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streulicht, C_2 -LIF $D \rightarrow X$ (Mulliken-Banden), C_2 -LIF $E \rightarrow A$ (Freymark-Banden) und vermutlich CO^+ -LIF.

4.9.5 $C_2 E \leftarrow A$ Anregung – Freymark-Bänder

Außer den C_2 -Mulliken-Banden wurden im UV-Anregungswellenlängenbereich des mittelbandigen OPO-Lasers noch Übergänge in den $E^1\Sigma_g^+ \leftarrow A^1\Pi_u$ Freymark-Banden nachgewiesen. Die C_2 -Fluoreszenzen in den $E \rightarrow A$ Freymark-Banden treten ausschließlich im Flammenkegel der untersuchten C_2H_2/O_2 -Flammen auf. In den Spektren liegen die LIF-Signale der $C_2 E \leftarrow A$ Banden im Bereich der $NO A \leftarrow X$ Banden. Deshalb ist es wichtig, die genaue Lage der C_2 -Freymark-Banden zu kennen, um Messfehler zu vermeiden. Ein Überblick über die $C_2 E \leftarrow A$ Freymark-Banden im UV-Abstimmbereich des OPO-Lasers ist im Folgenden gegeben:

- C_2 -LIF in den $E \leftarrow A (0,3)$ und $(1,4)$ Freymark-Banden ist ab etwa 239 nm zu beobachten (Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 238 nm und 230 nm (siehe Datenbank [168]).

- C₂-LIF in den E←A (0,2) und (1,3) Freymark-Banden beginnt bei etwa 230 nm (Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen; geringe Intensität der Übergänge). Die Emissionen liegen bei 230 nm, 222 nm, 214 nm und 207 nm (siehe Abb. 4.10.2).
- C₂-LIF in den E←A (0,1) und (1,2) Freymark-Banden tritt ab etwa 221,8 nm auf [78] (Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen; mittlere Intensität der Übergänge). Die Emissionen erfolgen bei 222 nm, 214 nm und 207 nm (siehe Datenbank [168]).
- C₂-LIF in den E←A (0,0) und (1,1) Freymark-Banden beginnt bei etwa 214,3 nm [78] (Abschwächung in Richtung kürzerer Wellenlängen; hohe Signalintensität). Die Emissionen liegen bei 238 nm, 230 nm, 222 nm, 214 nm und 207 nm (siehe Abb. 4.9.4).

Als Beispiel für die Freymark-Banden sind in Abb. 4.9.4 Absorptions-Emissions-Spektren im Anregungswellenlängenbereich der C₂ E←A (0,0) Freymark-Bande dargestellt. Das AES

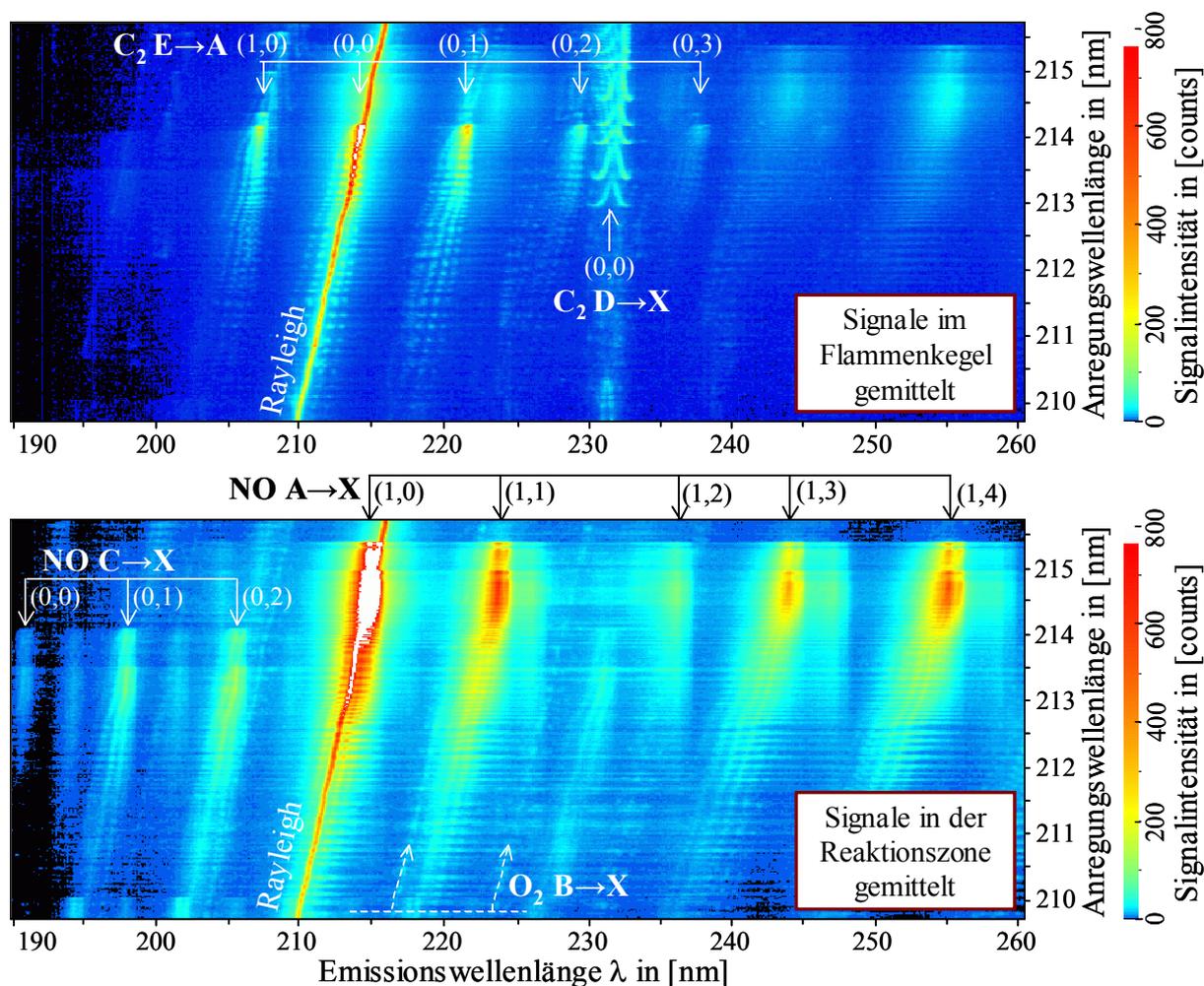


Abb. 4.9.4: AES einer C₂H₂/O₂-Flamme. Anregungswellenlänge: 215,7 nm bis 209,7 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 190 nm bis 261 nm (1200 l/mm Gitter).

Oben: Signale im Flammenkegel gemittelt; gemessene Signale: Rayleigh-Streulicht, C₂-LIF E→A (Freymark-Banden) und C₂-LIF D→X (Mulliken-Banden).

Unten: Signale in der Reaktionszone gemittelt; gemessene Signale: Rayleigh-Streulicht, NO-LIF A→X, NO-LIF C→X und O₂-LIF B→X.

wurde in einer C_2H_2/O_2 -Flamme aufgezeichnet (Anregungswellenlänge: 215,7 nm bis 209,7 nm ($\pm 0,2$ nm); Emissionswellenlänge: 190 nm bis 261 nm; 1200 l/mm Spektrographengitter). Das obere Spektrum zeigt die Fluoreszenzsignale, die im gelblich leuchtenden Flammenkegel gemessen wurden. Die Fluoreszenzen in den C_2 E \rightarrow A Banden liegen wie folgt:

(0,3) bei 238 nm, (0,2) bei 230 nm, (0,1) bei 222 nm, (0,0) bei 214 nm und (1,0) bei 207 nm.

Bei einer Emissionswellenlänge von 231 nm sind C_2 -Fluoreszenz-Signale in der D \rightarrow X (0,0) Mulliken-Bande zu erkennen. Diese treten infolge der Anregung in den D \leftarrow X (2,0) und (3,1) Banden auf.

Im unteren AES der Abb. 4.9.4 wurden die Signale in der Reaktionszone der C_2H_2/O_2 -Flamme gemittelt. Es ist zu erkennen, dass die NO-Fluoreszenzen in den A \rightarrow X Banden zu den C_2 -LIF-Signalen der Freymark-Banden (oberes Spektrum), die im brennstoffreichen Flammenkegel gemessen wurden, spektral verschoben sind. Ein Trennen der Signale ist möglich.

4.9.6 Zusammenfassung C_2 -Radikal

Nahezu im gesamten Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasers (UV und VIS) sind C_2 -LIF-Signale zu finden. Diese Signale stören zum Teil die LIF-Messungen anderer Spezies. Eine genaue Kenntnis über die Lage der C_2 -Fluoreszenzen ist daher notwendig. Es überlagern sich unter anderem folgende LIF-Signale:

- CO-LIF-Signale (B $\leftarrow\leftarrow$ X und C $\leftarrow\leftarrow$ X Anregung) überlagern sich zum Teil mit C_2 -LIF in den d \rightarrow a Swan- und C \rightarrow A Deslandres-d'Azambuja-Banden (siehe Abschnitt 4.5).
- CH-LIF (A \leftarrow X Anregung) wird von C_2 -LIF in den d \rightarrow a Swan-Banden gestört (siehe Abschnitt 4.8).
- Im Bereich der NO A \leftarrow X Übergänge sind Anregungswellenlängen der D \leftarrow X Mulliken- und C_2 E \leftarrow A Freymark-Banden zu finden (siehe Abschnitt 4.4).
- CN-LIF (B \leftarrow X Anregung) überlagert sich mit C_2 -LIF in den C \rightarrow A Deslandres-d'Azambuja-Banden (siehe Abschnitt 4.10).

Für einen selektiven Nachweis des C_2 -Radikals in Feuerungen sind die d \leftarrow a Swan-Banden im VIS-Abstimmbereich des OPO-Lasers am besten geeignet. Bei hoher LIF-Signalintensität überlagern sich nahezu keine LIF-Signale anderer Spezies (eventuell Überlagerung mit breitbandiger LIF kohlenstoffhaltiger Moleküle).

4.10 CN-Radikal

4.10.1 Grundlagen und Überblick CN-Radikal

Das CN-Radikal ist in der Flammenforschung als Zwischenprodukt bei der Bildung des prompten NO von Interesse (Abschnitt 2.2). Der molekulare Stickstoff der Luft reagiert mit C-Atomen oder C_2 -Radikalen zu CN. In weiteren Reaktionsschritten bildet sich NO [55].

Mit dem LIF-Verfahren lässt sich das CN-Radikal in Flammen nachweisen. Abb. 4.10.1 zeigt das Potentialdiagramm von CN mit den bindenden Potentialkurven $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ und $B^2\Sigma^+$. Beispielfhaft sind die Vibrationsübergänge (0,2) und (0,1) im $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ Bandensystem eingezeichnet. Sie liegen im Abstimmbereich des OPO-Lasers.

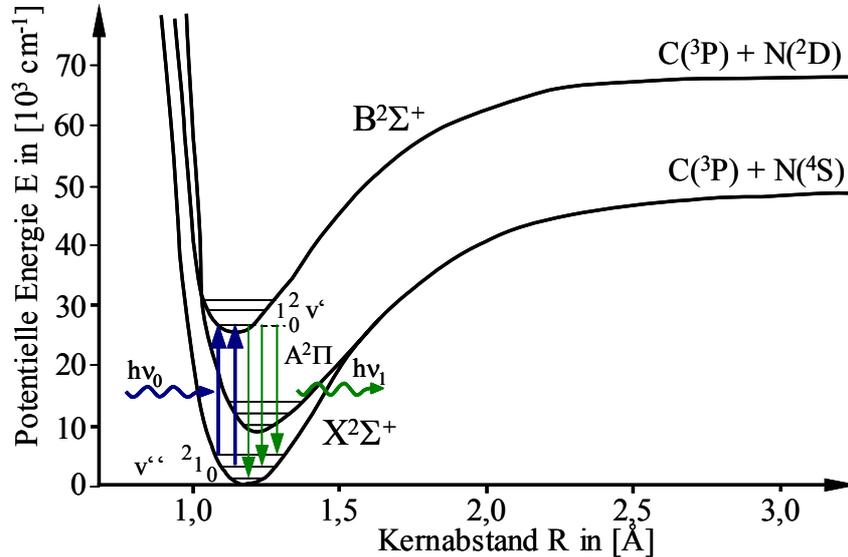


Abb. 4.10.1: Potentialdiagramm des CN-Radikals mit bindenden Potentialkurven. Eingezeichnet sind die Vibrationsübergänge (0,2) und (0,1) im $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ Bandensystem sowie Emissionen ausgehend vom Vibrationsniveau $v' = 0$.

Wichtige Elektronen-Übergänge in der Flammenspektroskopie sind die CN $B \leftarrow X$ Übergänge. Die Anregung des CN-Radikals beginnt in den verschiedenen Vibrationsbändern bei den folgenden Laserwellenlängen [78], [135]:

- **$B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ Banden**, Abschwächung Richtung kürzerer Wellenlängen:
(0,2) 460,9 nm, (0,1) 421,9 nm, (0,0) 388,6 nm, (1,0) 359,3 nm, (2,0) 334,9 nm,
nach Lifbase [111].

Die intensiven Übergänge in der (0,0) Bande bei 388,6 nm befinden sich außerhalb des Abstimmbereichs des OPO-Laser. Bei höheren Flammentemperaturen sind die Vibrationszustände $v'' = 1$ und 2 ausreichend besetzt. Damit ist der Nachweis des CN-Radikals im (0,2) Band bei 460,9 nm und im (0,1) Band bei 421,9 nm möglich. Nachfolgend werden die beiden Übergänge kurz beschrieben.

4.10.2 CN $B \leftarrow X$ (0,2) Anregung

In den Absorptions-Emissions-Spektren in Abb. 4.10.2 wurde in der C_2H_2/O_2 -Flamme simultan im VIS-Wellenlängenbereich von 477,0 nm bis 454,0 nm und im UV-Bereich von 238,5 nm bis 227,0 nm angeregt. Das linke Spektrum zeigt die Signale, die im Flammenkegel gemessen wurden, rechts die der Reaktionszone. Die Signale sind jeweils im Emissionswellenlängenbereich von 200 nm bis 620 nm dargestellt (100 l/mm Spektrographengitter).

Bei einer Anregungswellenlänge von 460,9 nm beginnen die Übergänge in der CN B←X (0,2) Bande (Abb. 4.10.2 links, Messgenauigkeit $\pm 0,2$ nm). Ab 458,1 nm erfolgt die Anregung in der CN B←X (1,3) Bande. Die Fluoreszenz-Signale dieser Übergänge werden bei etwa 389 nm in den B→X (0,0) und (1,1) Banden beobachtet.

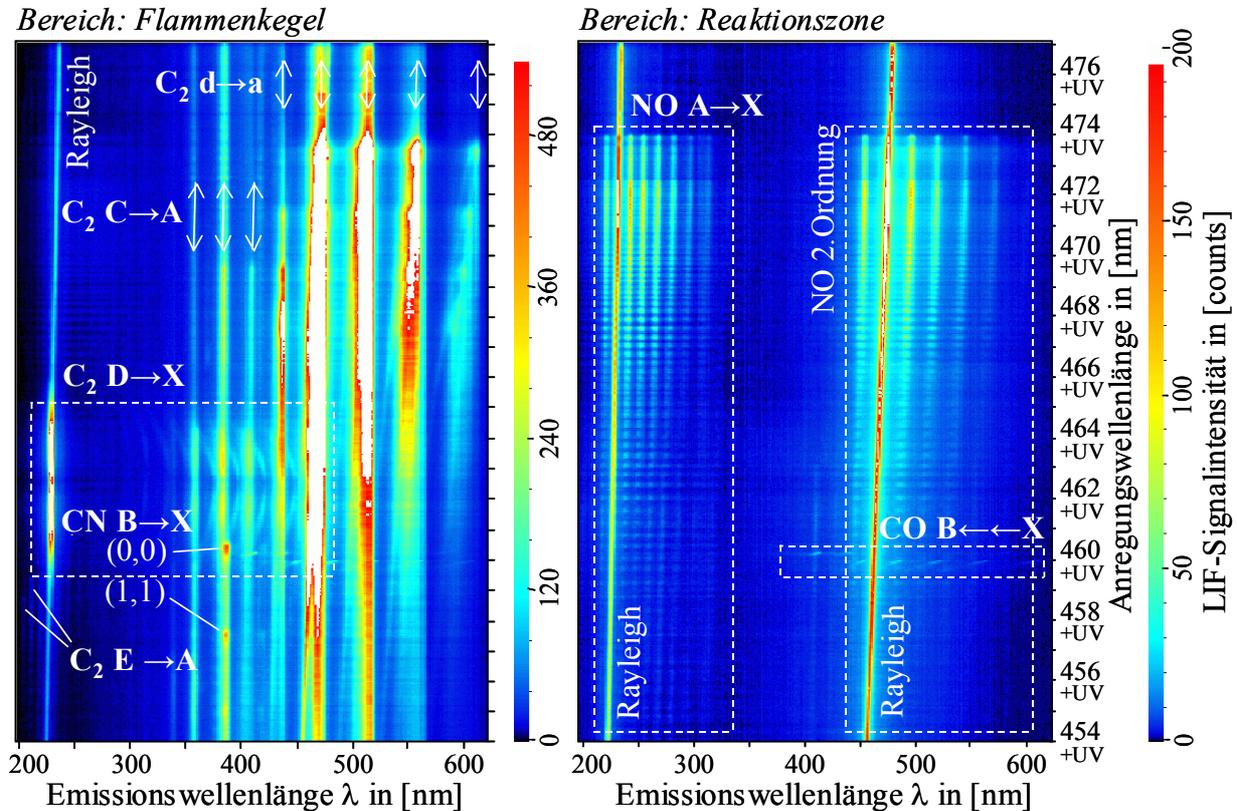


Abb. 4.10.2: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme im Flammenkegel und in der Reaktionszone. Anregungswellenlänge: 477,0 nm bis 454,0 nm und simultan im UV von 238,5 nm bis 227,0 nm. Emissionswellenlänge: 200 nm bis 620 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, CN-LIF B→X, NO-LIF A→X, C_2 -LIF und CO-LIF.

Wird mit dem OPO-Laser simultan im UV- und VIS-Bereich angeregt, so überlagern sich die CN-Fluoreszenzen der B→X (0,0) und (1,1) Banden mit C_2 -LIF C→A (0,0) (Deslandres-d'Azambuja-Bande). Eine Überlagerung von CN-LIF und C_2 -LIF ist zu vermeiden, indem man die Moleküle in der Flamme nur mit der VIS-Wellenlänge des OPO-Lasers anregt. Die LIF-Signale sind dann mit dem Spektrographen voneinander trennbar (siehe Abb. A 14 im Anhang und [168]). Beim Nachweis der CN-Radikale ist darauf zu achten, dass sich die Fluoreszenz-Signale nicht mit breitbandigen Fluoreszenzen kohlenstoffhaltiger Radikale überlagern.

Der CN B←X (0,2) Übergang eignet sich aufgrund der mäßigen Signalintensitäten, die mit dem OPO-System erzielt werden, nur bedingt zum Messen der Radikal-Verteilung. Es wird nur eine maximale Intensität von etwa 0,03 % im Vergleich zur maximalen Intensität in der (0,0) Bande erreicht (mit Lifbase [111] bei 2000 K und einer Linienbreite des Lasers von 7 cm^{-1} gerechnet).

4.10.3 CN B←X (0,1) Anregung

In Abb. 4.10.3 sind Absorptions-Emissions-Spektren einer C_2H_2/O_2 -Flamme im Anregungswellenlängenbereich von 431,4 nm bis 419,4 nm und simultan im UV von 215,7 nm bis 209,7 nm abgebildet. Die Fluoreszenzen wurden im gelblich leuchtenden Flammenkegel (links) und in der bläulich leuchtenden Reaktionszone (rechts) aufgezeichnet. In beiden Spektren reicht die Emissionswellenlänge von 190 nm bis 605 nm.

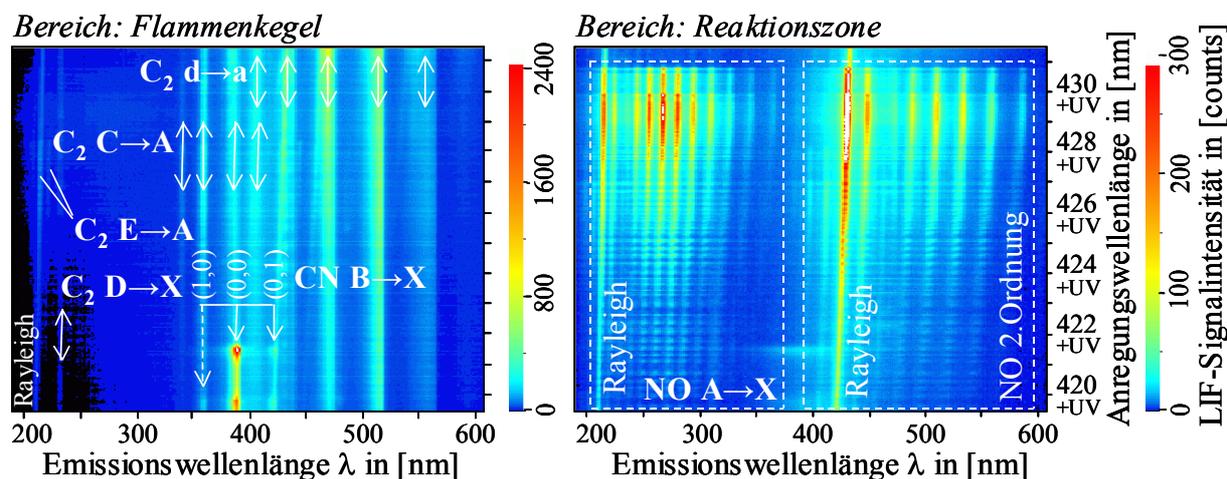


Abb. 4.10.3: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme; Signale im Flammenkegel und in der Reaktionszone gemittelt. Anregungswellenlänge: 431,4 nm bis 419,4 nm und simultan im UV von 215,7 nm bis 209,7 nm. Emissionswellenlänge: 190 nm bis 605 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: Rayleigh-Streuung, CN-LIF B→X, NO-LIF A→X, und C_2 -LIF.

In Abb. 4.10.3 ist zu erkennen, dass die Übergänge in der CN B←X (0,1) Bande ab etwa 421,9 nm auftreten (Messgenauigkeit $\pm 0,2$ nm). Bei 420,0 nm beginnen die CN B←X (1,2) Übergänge. Die gemessenen Fluoreszenzen in den verschiedenen Banden liegen wie folgt:

359 nm (1,0) Bande, 389 nm (0,0) und (1,1) Bande, 422 nm (0,1) und (1,2)Bande.

Ähnlich wie bei der Anregung des CN-Radikals in der B←X (0,2) Bande (Abschnitt 4.10.2) überlagern sich die CN-Fluoreszenzen bei gleichzeitiger Verwendung der UV- und VIS-Wellenlänge des OPO-Lasers mit C_2 -LIF. Die Signale sind voneinander trennbar, falls nur mit der VIS-Wellenlänge angeregt wird (siehe Abb. A 15 im Anhang und [168]).

Aufgrund der hohen Signalintensitäten im CN B←X (0,1) Band, die mit dem mittelbandigen OPO-System zu erreichen sind, eignen sich diese Übergänge zum Messen von CN-LIF. Die maximale Signalintensität der CN B←X (0,1) Übergänge beträgt in etwa 2,1 % der Intensität im (0,0) Band (berechnet bei 2000 K und 7 cm^{-1} , [111]).

4.11 Multi-Spezies Nachweis

Sind die Emissionen der verschiedenen Spezies trennbar, so ist mit dem OPO-Laser auch ein so genannter Multi-Spezies-Nachweis durchführbar. Dabei werden in der Flamme unterschiedliche Moleküle oder Radikale gleichzeitig angeregt und anschließend die Signale mit

dem Spektrographen oder entsprechenden Filtern getrennt. Dies ist dann sinnvoll, wenn zwei Größen miteinander korrelieren, wie z.B. die NO-Bildung mit der O₂-Konzentration.

Es werden hier Vibrationsbanden oder Wellenlängenbereiche angegeben, in denen geeignete Anregungswellenlängen für einen Multi-Spezies-Nachweis mit dem OPO-System zu finden sind. Die Auswahl der genauen Anregungswellenlänge muss mit Hilfe der gezeigten Absorptions-Emissions-Spektren oder mit den Informationen in der Datenbank [168] erfolgen.

- NO-LIF und O₂-LI(P)F (Bildung thermisches NO):
Nachweis beider Spezies im Anregungs-Wellenlängenbereich der NO A←X (0,1), (0,0) und (1,0) Banden möglich; Anregung nur mit der UV-Wellenlänge des OPO-Lasers.
- NO-LIF und C₂-LIF (Bildung promptes NO):
Messen von NO-LIF in der A←X (0,1) Bande und C₂-LIF in der d←a (1,0) Bande; gleichzeitige Anregung mit der UV- und VIS-Wellenlänge des OPO-Lasers.
- NO-LIF und CH-LIF (Bildung promptes NO):
Anregung von NO im A←X (1,0) Band im Bereich um 215 nm und CH im A←X (0,0) Band im Bereich um 430 nm; simultane Anregung mit der UV- und VIS-Wellenlänge.

5 Abschnittweise Kühlung verschiedener Flammenzonen

Die hier beschriebenen Untersuchungen vermitteln detaillierte Kenntnisse über den Verbrennungsverlauf in einer Ergasflamme. Wichtige Messgrößen sind die Flammentemperatur und deren Schwankung, die Wärmeentbindung aus der Flamme, die Verteilung verbrennungsrelevanter Moleküle und Radikale sowie die Bildung von Stickstoffmonoxid. Mit Hilfe der Erkenntnisse aus den Untersuchungen der Laborflammen (Kapitel 4) lassen sich mit dem OPO-Lasersystem verbrennungsrelevante Minoritätsspezies in der Erdgasflamme bestimmen.

Die so gewonnenen Daten sind Grundlage für die Entwicklung und Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen. Sie dienen als Benchmarks und sind speziell dafür aufbereitet und im Internet unter

www.combustion-database.com

als Datensatz abrufbar [168].

Untersucht wurde eine eingeschlossene 200 kW Erdgasflamme (Technikumsmaßstab). Die Aufgabenstellung dabei war, den Einfluss der abschnittweisen Kühlung verschiedener Flammenzonen auf den Verbrennungsverlauf zu quantifizieren. Die direkte Kühlung beeinflusst den Wärmeentzug aus der Flamme und somit die Temperaturverteilung, den Reaktionsverlauf und die Bildung von Stickstoffmonoxid.

Zur Quantifizierung der Wärmeentbindung aus der Flamme wurde eine Versuchsbrennkammer errichtet, die eine abschnittweise unterschiedlich starke Kühlung verschiedener Flammenzonen ermöglicht. Die Versuchsbrennkammer erlaubt eine gute Beobachtung der Flamme bei definierten thermischen Randbedingungen. In den Experimenten wurde ermittelt, wie sich die Kühlung

- der Reaktionszone (Bereich starker Reaktionen, Flammenfront),
- der Ausbrandzone (Reaktionen sind zum Teil abgeschlossen, Nachreaktionszone) und
- der Rauchgaszone (Reaktionen sind nahezu vollständig abgeschlossen)

auf den Verbrennungsprozess und die NO-Bildung auswirkt.

In Abschnitt 5.1 ist der Versuchsaufbau der Brennkammer, der Erdgasbrenner, die Messtechnik und die Durchführung der Experimente beschrieben. Die folgenden Abschnitte zeigen die Messergebnisse und deren Analyse:

- Feuerraumwandtemperaturen und Wärmebilanzen in Abschnitt 5.2,
- Flammentemperaturen und deren Schwankungen in Abschnitt 5.3,

- Verteilung der Majoritätsspezies (O_2 , N_2 , CH_4 , CO_2 , H_2O und CO) in der Flamme in Abschnitt 5.4,
- Verteilung des OH-Radikals in Abschnitt 5.5 und des CH-Radikals in Abschnitt 5.6 und
- Einfluss des Wärmeentzugs aus der Flamme auf die NO-Bildung in Abschnitt 5.7.

5.1 Versuchsaufbau und Experimente

5.1.1 Brennkammer mit abschnittsweise unterschiedlicher Kühlung der Feuerraumwand

Eine schematische Darstellung der Versuchsbrennkammer mit variabler Luftkühlung der Feuerraumwand ist in Abb. 5.1.1 wiedergegeben (Vertikalschnitt A – A aus Abb. 5.1.2). Der zylindrische Feuerraum der Versuchsbrennkammer hat eine lichte Weite von 0,7 m und eine Höhe von 4,0 m. Die Besonderheit der Brennkammer sind die 8 übereinander liegenden Kühlelemente (Abschnitte 1 bis 8 in Abb. 5.1.1) von jeweils 0,5 m Höhe. Sie ermöglichen

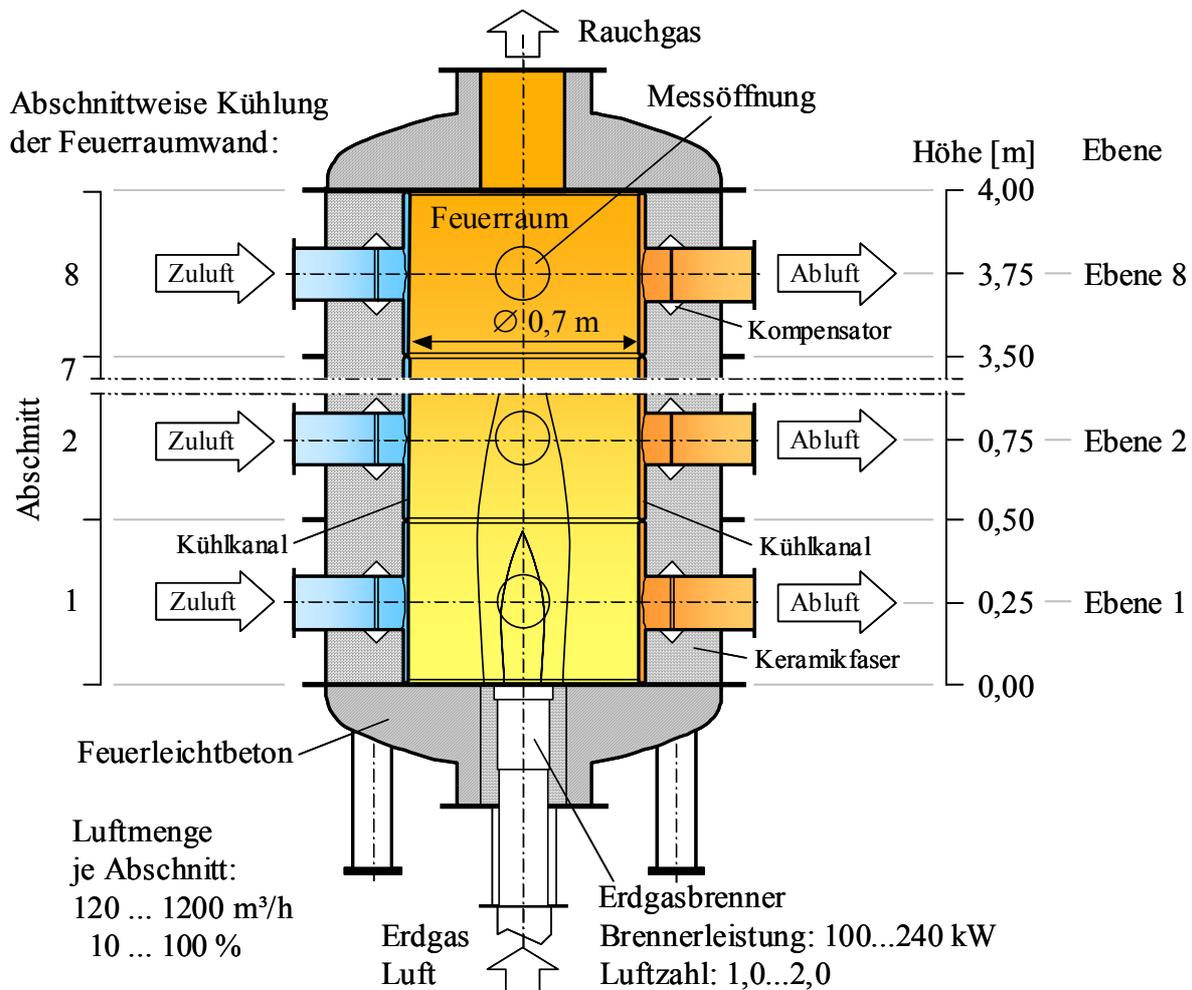


Abb. 5.1.1: Schematische Darstellung der Versuchsbrennkammer mit variabler Luftkühlung der Feuerraumwand. Vertikalschnitt A – A aus Abb. 5.1.2.

eine abschnittsweise unterschiedlich starke Kühlung der Feuerraumwand. Die in der Flamme freigesetzte, chemisch gebundene Energie wird hauptsächlich durch Strahlung an die Feuerraumwand abgegeben. Durch die abschnittsweise Kühlung der Feuerraumwand wird somit der Flamme aus den verschiedenen Flammenzonen unterschiedlich stark Wärme entzogen. Dieser Vorgang wird im Folgenden als Wärmeentzug oder Wärmeentbindung aus der Flamme bezeichnet und ist nicht mit der Freisetzung der chemisch gebundenen Energie zu verwechseln.

Die Kühlelemente sind einzeln von Kühlluft durchströmt. In der Mitte jedes Abschnitts sind die Anschlüsse für die Zu- und Abführung der Kühlluft sowie die Messöffnungen für den optischen Zugang angebracht. Damit ergeben sich 8 Messebenen in jeweils 0,5 m Abstand.

Der untere und obere Abschluss der Brennkammer ist feuerfest ausbetoniert und mit Anschlussflanschen für Erdgasbrenner bzw. Rauchgasaustritt versehen. Eine Isolierung aus gestopfter Keramikfaser verhindert Wärmeverluste an die Umgebung.

Abb. 5.1.2 zeigt einen Horizontalschnitt durch die Versuchsbrennkammer in der Mitte eines Kühlelements. Ein Gebläse versorgt das Kühlsystem mit Frischluft. Zwei Zu- und Abluftkanäle liegen jeweils gegenüber. Die Zuluftmenge in jedem Abschnitt wird über zwei Volumenstromregler eingestellt. Die maximale Kühlluftmenge in einem Abschnitt beträgt ca. $1200 \text{ Nm}^3/\text{h}$, die minimale Kühlluftmenge liegt bei ca. $120 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Mit Hilfe der Kühlluftmenge ist die Feuerraumwandtemperatur und somit die Wärmeentbindung aus der Flamme stufenlos einstellbar.

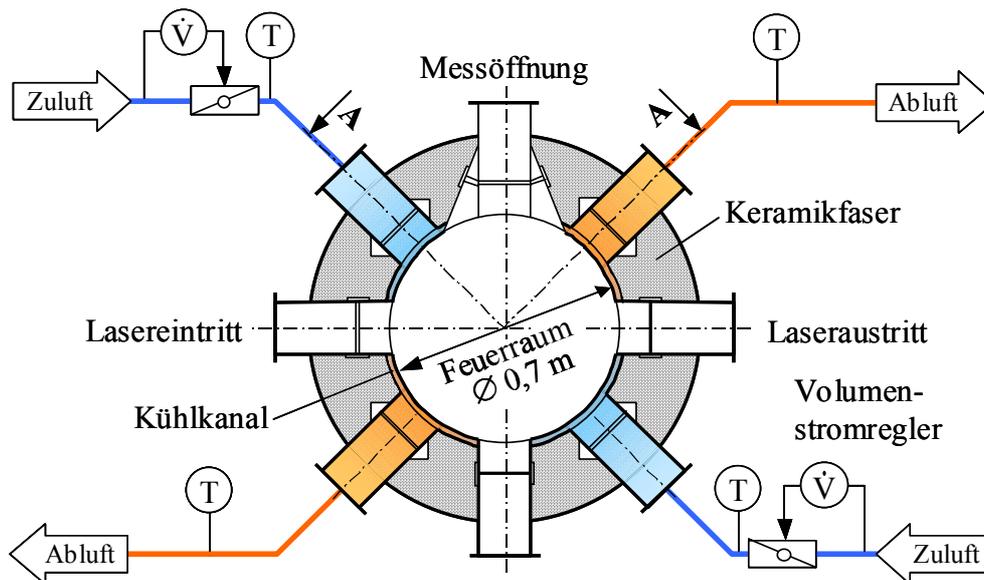


Abb. 5.1.2: Horizontalschnitt der Versuchsbrennkammer mit variabler Luftkühlung der Feuerraumwand.

Als optischer Zugang dienen vier um 90° versetzte Durchbrüche mit einem Durchmesser von je 160 mm. Der Laserstrahl wird auf der Lasereintrittsseite über eine kleine Bohrung mit einem Durchmesser von 5 mm in den Feuerraum eingekoppelt. Um 90° versetzt dazu befindet sich die Messöffnung zum Detektieren der im Messvolumen induzierten Streusignale. Die Messöffnung ist in Richtung Feuerraum aufgeweitet, um die Flamme in einem weiten Bereich vermessen zu können. Das Beobachtungsfenster besteht aus einem temperaturbeständigen

Quarzglas (Suprasil 1, [123]). Über eine Bohrung im Laseraustrittsstutzen wird der Laserstrahl aus der Brennkammer wieder ausgekoppelt. Nicht benötigte Öffnungen sind mit isolierenden Bindeinsätzen verschlossen.

5.1.2 Erdgasbrenner

Um die Wärmeentbindung aus der Flamme in den verschiedenen Flammenzonen unabhängig voneinander beeinflussen zu können ist eine lang gestreckte Flamme notwendig. Drallflammen sind aufgrund der kurzen Flammenlängen für diese Untersuchungen ungeeignet. Für die Messungen wurde deshalb ein Stufenbrenner (Kreuzstrombrenner, [126]) mit langer, weicher Flamme verwendet, bei dem die Verbrennungsluft ohne Drall zuströmt (Flammenhöhe ca. 1,5 bis 2,0 m, Flammendurchmesser ca. 0,3 bis 0,4 m). Die Leistung des Brenners ist im Bereich von 100 bis 220 kW einstellbar. Abb. 5.1.3 zeigt einen Vertikalschnitt des Kreuzstrombrenners mit den Strömungsverhältnissen im Bereich des Mischtrichters.

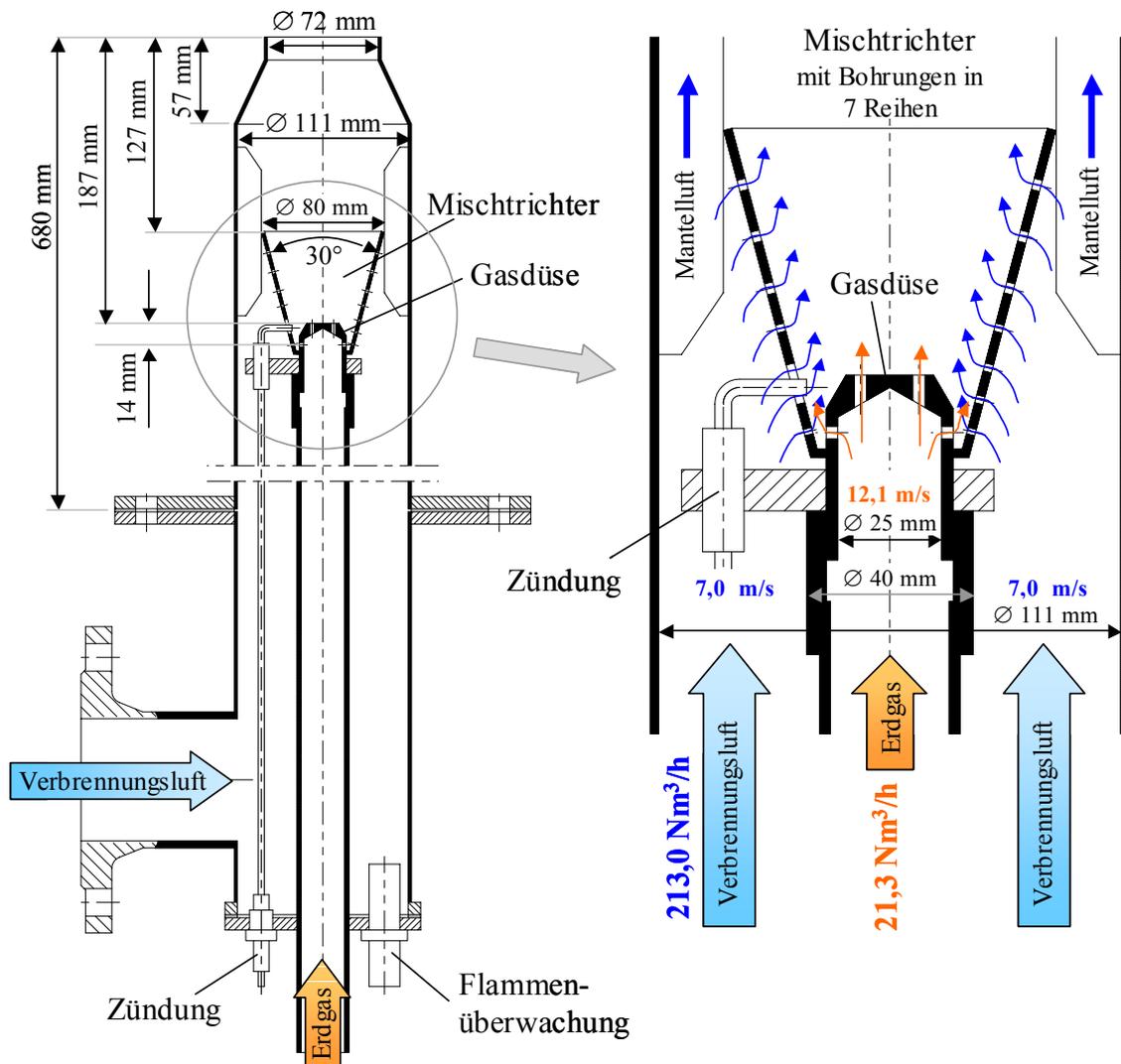


Abb. 5.1.3: Kreuzstrombrenner mit Strömungsverhältnissen im Bereich des Mischtrichters.

Das Erdgas strömt aus den Bohrungen der Gasdüse in den Mischtrichter, der sich zur Brennkammer hin erweitert. Durch die Bohrungen in der Trichterwand strömt ein Teil der von außen herangeführten Verbrennungsluft hindurch und mischt sich mit dem Erdgas. Dabei entsteht ein gut durchmischter, luftarmer Flammenkern mit hoher Stabilität. Die übrige Luft (Mantelluft) strömt durch einen Ringspalt am Mischtrichter vorbei in den Brennerkopf. Nach allmählicher Mischung mit der Mantelluft findet der vollständige Ausbrand in der Brennkammer statt.

Technische Daten des Brenners:

Innendurchmesser Außenrohr: 111 mm

Durchmesser Brennermund: 72 mm

Blechwandstärken: 2 mm

Gasdüse:

Stirnseite: 6 Bohrungen mit \varnothing 3 mm, Lochkreisdurchmesser 14 mm

Umfang: 12 Bohrungen mit \varnothing 3 mm, Abstand zur Stirnfläche 14 mm

Innendurchmesser: 25 mm

Außendurchmesser: 40 mm

Mischtrichter:

Oberer Durchmesser: 80 mm

Öffnungswinkel: 30°

Bohrungen in 7 Reihen (von oben nach unten; Anzahl x \varnothing in mm / Vertikaler Abstand zur Oberkante Mischtrichter in mm):

24 x \varnothing 2,6 mm / 80 mm, 21 x \varnothing 2,6 mm / 147 mm, 19 x \varnothing 2,6 mm / 201 mm,

17 x \varnothing 2,0 mm / 241 mm, 16 x \varnothing 2,0 mm / 271 mm, 13 x \varnothing 2,0 mm / 291 mm,

13 x \varnothing 1,5 mm / 303 mm

Blechwandstärke: 2 mm

Volumenstrom / Strömungsgeschwindigkeit:

Erdgasvolumenstrom: 21,3 Nm³/h

Verbrennungsluftvolumenstrom: 213,0 Nm³/h

Erdgasströmungsgeschwindigkeit: 12,1 m/s (bei Innen- \varnothing Gasdüse 25 mm)

Verbrennungsluftströmungsgeschwindigkeit: 7,0 m/s (bei Außen- \varnothing Gasdüse 40 mm)

5.1.3 Feuerraumwandtemperatur

Die unregelmäßige Temperaturverteilung über der Feuerraumwand erfordert ein Netz von Messstellen. Abb. 5.1.4 zeigt die Position der Thermoelemente in einem 90°-Segment eines Kühlabschnitts. Beispielhaft ist für drei Versuche mit unterschiedlich starker Kühlung der Feuerraumwand die örtliche Verteilung der Wandtemperatur in Kelvin dargestellt (siehe dazu die Versuchsmatrix in Tab. 5.1.1). Es ist jeweils ein 90°-Segment zwischen Kühlluft-Einlass (Zuluft) und Kühlluft-Auslass (Abluft) über die gesamte Höhe der unteren 6 Brennkammerabschnitte abgebildet.

Zur Temperaturmessung dienen Mantelthermoelemente vom Typ K (NiCr/Ni), die Thermo-perle steckt auf Höhe der Feuerraumwand in einer gasdicht eingeschweißten Hülse.

Aus der örtlichen Temperaturverteilung wird für jeden Abschnitt eine mittlere Temperatur der Wand berechnet (siehe Abb. 5.2.3).

In Abb. 5.1.4 sind nur die unteren 6 Brennkammerabschnitte dargestellt. Der Einfluss der Flammenkühlung auf den Verbrennungsverlauf ist in diesen Abschnitten am stärksten. Deshalb wurde nur für diese Abschnitte eine Netzmessung der Feuerraumwand durchgeführt (siehe auch Abschnitt 5.1.9).

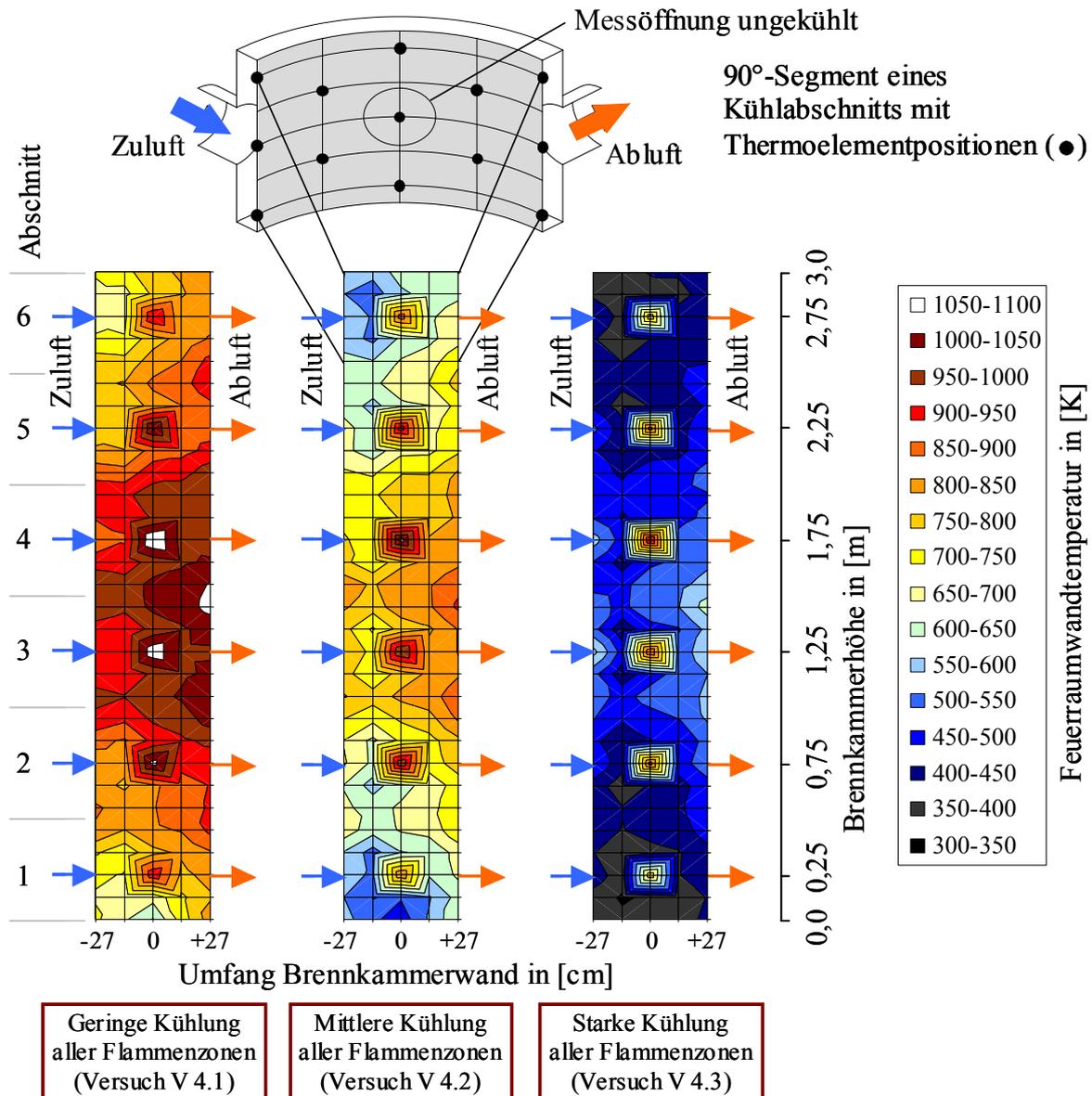


Abb. 5.1.4: Örtliche Verteilung der Feuerraumwandtemperatur bei unterschiedlich starker Kühlung der Wand. Dargestellt ist jeweils ein 90°-Segment zwischen Kühlluft-Einlass (Zuluft) und Kühlluft-Auslass (Abluft) über die gesamte Höhe der unteren 6 Brennkammerabschnitte. Die Position der Thermoelemente entspricht jeweils der Lage im hier dargestellten obersten 90°-Segment.

5.1.4 Wärmebilanzen

Um die Wärmeentbindung aus der Flamme quantifizieren zu können, ist eine genaue Kenntnis über alle Wärmeströme der Brennkammer notwendig. In Abb. 5.1.5 sind die

Wärmeströme der Versuchsbrennkammer dargestellt. Die Wärmeströme die der Brennkammer zugeführt werden sind:

- die chemisch gebundene Energie des Erdgases \dot{Q}_{EG} ,
- die fühlbare Wärme des Erdgases \dot{Q}'_{EG} ,
- die fühlbare Wärme der Verbrennungsluft \dot{Q}'_{VL} und
- die fühlbare Wärme der Zuluft \dot{Q}'_{ZL} .

Die folgenden Wärmeströme werden abgeführt:

- die fühlbare Wärme des Rauchgases \dot{Q}'_{RG} (Rauchgas-Wärmestrom),
- die fühlbare Wärme der Abluft \dot{Q}'_{AL} und
- die Wärmeverluste der Brennkammer \dot{Q}_V .

Bis auf die Wärmeverluste können alle Wärmeströme aus den in der Brennkammer aufgetragenen Messwerten (Temperaturen, Volumenströme und Heizwert des Erdgases) berechnet werden. Unter der Annahme, dass Messfehler der Wärmeströme vernachlässigbar sind, ist es möglich, den Wärmeverlust aus der Wärmebilanz für die gesamte Brennkammer zu bestimmen:

$$\dot{Q}_V = \dot{Q}_{EG} + \dot{Q}'_{EG} + \dot{Q}'_{VL} + \dot{Q}'_{ZL} - \dot{Q}'_{RG} - \dot{Q}'_{AL} \quad (5.1)$$

Die hier getroffene Annahme ist gerechtfertigt. Die Experimente haben gezeigt, dass bei minimaler Kühlung aller Abschnitte die Außenwände der Brennkammer kalt bleiben. Es entstehen somit in diesem Bereich nahezu keine Wärmeverluste. Der aus Gleichung (5.1) berechnete Wärmeverlust beträgt in diesem Fall ca. 2 kW ($\approx 1\%$).

Bei maximaler Kühlung der Feuerraumwand steigt die Außenwandtemperatur der einzelnen Abschnitte an. Der Wärmeverlust steigt auf ca. 12 kW. In Abhängigkeit von der Außenwandtemperatur der Abschnitte, wird der Verlustwärmestrom anteilmäßig zum Kühlluft-Wärmestrom der Abschnitte hinzu addiert. Wobei sich der Kühlluft-Wärmestrom eines Abschnitts aus der Differenz der jeweils ab- und zugeführten Wärmeströme errechnet.

Die Kühlluft-Wärmeströme in den einzelnen Brennkammerabschnitten sind ein Maß für den Wärmeentzug aus der Flamme. Sie geben Aufschluss über den Ort und die Höhe der aus der Flamme abgeführten Wärme. Im Folgenden werden die Kühlluft-Wärmeströme deshalb als „abgeführte Wärme“ oder als „Kühlleistung“ bezeichnet. Ändert sich die Kühlleistung in einem Brennkammerabschnitt, so hat dies direkten Einfluss auf den Wärmeentzug aus diesem Abschnitt. Es ist jedoch zu beachten, dass durch die Abstrahlung der Flamme aus den angren-

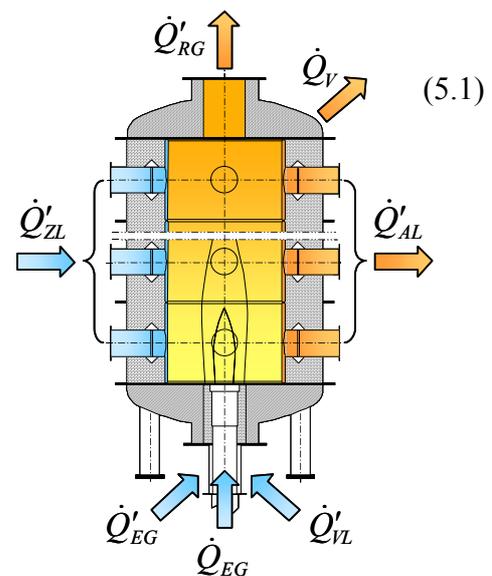


Abb. 5.1.5: Wärmeströme der Versuchsbrennkammer.

zenden Abschnitten in Richtung des gekühlten Abschnitts auch der Wärmeentzug aus diesen Abschnitten beeinflusst wird (angrenzend bedeutet hier höher oder tiefer gelegen).

Die Wärmeströme der Versuchsbrennkammer werden wie folgt berechnet:

Zugeführte Wärmeströme:

$$\dot{Q}_{EG} = \dot{V}_{EG} \cdot H_u \quad \text{chemisch gebundene Energie des Erdgases} \quad (5.2)$$

$$\dot{Q}'_{EG} = \dot{V}_{EG} \cdot c_{P,EG} \cdot (T_{EG} - T_{BZ}) \quad \text{fühlbare Wärme des Erdgases} \quad (5.3)$$

$$\dot{Q}'_{VL} = \dot{V}_{VL} \cdot c_{P,VL} \cdot (T_{VL} - T_{BZ}) \quad \text{fühlbare Wärme der Verbrennungsluft} \quad (5.4)$$

$$\dot{Q}'_{ZL} = \sum_{i=1}^8 \dot{V}_{ZL,i} \cdot c_{P,ZL,i} \cdot (T_{ZL,i} - T_{BZ}) \quad \text{fühlbare Wärme der Zuluft} \quad (5.5)$$

Abgeführte Wärmeströme:

$$\dot{Q}'_{RG} = \dot{V}_{RG} \cdot c_{P,RG} \cdot (T_{RG} - T_{BZ}) \quad \text{fühlbare Wärme des Rauchgases} \quad (5.6)$$

$$\dot{Q}'_{AL} = \sum_{i=1}^8 \dot{V}_{ZL,i} \cdot c_{P,AL,i} \cdot (T_{AL,i} - T_{BZ}) \quad \text{fühlbare Wärme der Abluft} \quad (5.7)$$

$$\dot{Q}_V \text{ (aus Wärmebilanz berechnet)} \quad \text{Wärmeverluste} \quad (5.8)$$

(Bezugsniveau: $T_{BZ} = 273 \text{ K}$, H_2O dampfförmig)

5.1.5 Temperaturmessungen mit einer Absaugsonde

Parallel zur Temperaturmessung mit der Rayleigh- und der linearen Raman-Spektroskopie wird in der Flamme eine Thermoelement-Messung mit einer Absaugsonde durchgeführt. Die Ergebnisse dienen zur Überprüfung der laseroptischen Messungen. Anhand der maximalen Temperatur in Ebene 3 ist die Konstante $C_{RAM,3}$ der Gleichung (3.29) (siehe auch Abb. 3.2.4) bestimmt worden.

Der Messbereich des Thermoelements vom Typ B (PtRh30/PtRh6) liegt zwischen 700 K und 2100 K. Um die Wärmeabstrahlung der Thermoperle an die „kalte“ Feuerraumwand zu minimieren ist die Thermoperle mit einem Keramikrohr abgeschirmt. Die Absauggeschwindigkeit an der Thermoperle beträgt ca. 80 m/s. So wird der konvektive Wärmestrom zur Perle erhöht und der Messfehler aufgrund der Strahlungsverluste verringert.

In dieser Arbeit werden nur die Ergebnisse der Rayleigh- und linearen Raman-Spektroskopie beschrieben. Die Ergebnisse aus der Absaugmessung sind in der Datenbank [168] zu finden.

5.1.6 Rauchgasanalyse

Mit einer Sonde wird das Rauchgas kontinuierlich entnommen. Die Entnahmestelle für die Messung der Gesamtemissionen befindet sich ca. 1 m nach dem Brennkammeraustritt. Um Kondensatbildung zu vermeiden sind Entnahmesonde, Filter und Schlauchleitung beheizt. Das gereinigte und getrocknete Rauchgas gelangt so zur Emissionsmeseinrichtung. Gemessen werden die Konzentrationen von O_2 , CO_2 , CO und NO , alle bezogen auf trockenes Rauchgas.

5.1.7 Laserdiagnostik

Mit Hilfe laseroptischer Messverfahren werden in der Versuchsbrennkammer die zeitlich gemittelten Temperaturen, die Temperaturschwankungen, die Majoritätsspezies (N_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 und H_2O) und die Minoritätsspezies (NO , CH , OH und C_2) gemessen. Die Grundlagen der laserspektroskopischen Messverfahren sind in Kapitel 3 beschrieben. Abb. 5.1.6 gibt den experimentellen Aufbau für spektral aufgelöste laseroptische Messungen in der Versuchsbrennkammer wieder.

Im wesentlichen ist der Aufbau bereits in Kapitel 3.5 erläutert. UV-Objektiv und abbildender Spektrograph sind hier so positioniert, dass der Laserstrahl auf einer Länge von 300 mm detektiert werden kann.

Für die Rayleigh- und Raman-Messungen befindet sich eine Fokussierlinse mit einer Brennweite f von 1000 mm vor der Brennkammer. Der Fokus der Linse liegt genau in der Brennkammermitte. Um den OPO-Kristall bei den Messungen mit der Laser-Wellenlänge von 354,7 nm nicht zu dejustieren, ist es notwendig, den Laserstrahl nach dem THG-Kristall auszukoppeln und mit Spiegeln am OPO-Kristall vorbei zu lenken (gepunktete Linie in Abb. 5.1.6).

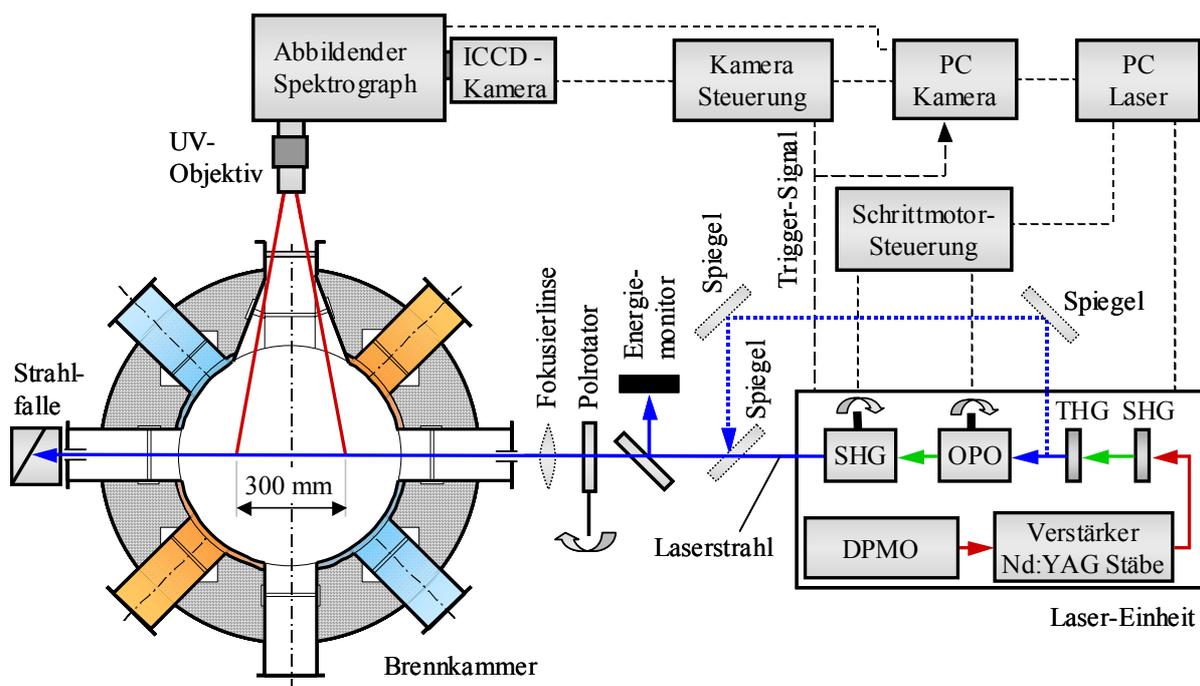


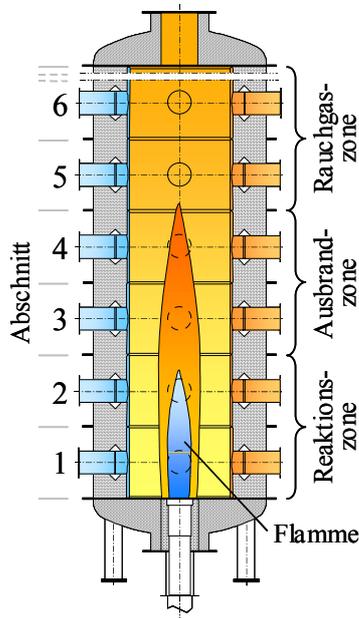
Abb. 5.1.6: Experimenteller Aufbau für spektral aufgelöste laseroptische Messungen in der Brennkammer.

5.1.8 Strömungsfeld

Zur Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen sind im allgemeinen Messdaten über die Verbrennungstemperaturen, die Speziesverteilungen und die lokalen Strömungsverhältnisse in der Flamme notwendig. In den hier beschriebenen Experimenten wurden Messungen zur Geschwindigkeitsverteilung im Feuerraum nicht durchgeführt. Das Strömungsfeld ist anhand der

Geometriedaten des Brenners und der Brennkammerabmessungen zu berechnen. Die Abmessungen sind in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 und in der Datenbank [168] aufgeführt.

5.1.9 Durchführung der Experimente



An der langen Flamme des Kreuzstrombrenners wird der Verbrennungsprozess bei abschnittweise unterschiedlich starker Kühlung verschiedener Flammenzonen untersucht. Dazu ist der Feuerraum in axialer Richtung in drei Bereiche aufgeteilt, die wie folgt definiert sind (siehe Abb. 5.1.7):

- Reaktionszone, Bereich starker Reaktionen (Flammenwurzel und Flammenfront), Abschnitte 1 und 2,
- Ausbrandzone, Reaktionen sind zum Teil abgeschlossen (Nachreaktionszone), Abschnitte 3 und 4,
- Rauchgaszone, Reaktionen sind nahezu vollständig abgeschlossen, Abschnitte 5 und 6.

Die Übergänge der einzelnen Flammenzonen sind dabei fließend.

Abb. 5.1.7: Definition der verschiedenen Flammenzonen.

In der Tab. 5.1.1 ist eine Versuchsmatrix zusammengestellt. Die Experimente wurden wie in der Tabelle beschrieben durchgeführt.

Kühlbereich in der Flamme	Versuche mit geringer Kühlung Kühlluftmenge je Abschnitt [m ³ /h] (Referenzfall)	Versuche mit mittlerer Kühlung Kühlluftmenge je Abschnitt [m ³ /h]	Versuche mit starker Kühlung Kühlluftmenge je Abschnitt [m ³ /h]
Reaktionszone Abschnitt 1 und 2	V 1.1 Abschnitt 1 bis 6: 140 m ³ /h	V 1.2 Abschnitt 1, 2: 270 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 140 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 140 m ³ /h	V 1.3 Abschnitt 1, 2: 990 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 140 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 140 m ³ /h
Ausbrandzone Abschnitt 3 und 4	V 2.1 Abschnitt 1 bis 6: 140 m ³ /h	V 2.2 Abschnitt 1, 2: 140 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 270 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 140 m ³ /h	V 2.3 Abschnitt 1, 2: 140 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 990 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 140 m ³ /h
Rauchgaszone Abschnitt 5 und 6	V 3.1 Abschnitt 1 bis 6: 140 m ³ /h	V 3.2 Abschnitt 1, 2: 140 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 140 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 270 m ³ /h	V 3.3 Abschnitt 1, 2: 140 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 140 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 990 m ³ /h
Alle Flammenzonen Abschnitt 1 bis 6	V 4.1 Abschnitt 1 bis 6: 140 m ³ /h	V 4.2 Abschnitt 1, 2: 270 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 270 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 270 m ³ /h	V 4.3 Abschnitt 1, 2: 990 m ³ /h Abschnitt 3, 4: 990 m ³ /h Abschnitt 5, 6: 990 m ³ /h

Tab. 5.1.1: Versuchsmatrix (Referenzfall: V 1.1 = V 2.1 = V 3.1 = V 4.1). In den Abschnitten 7 und 8 beträgt die Kühlluftmenge konstant je 270 m³/h.

Im Referenzfall sind die Kühlelemente der Abschnitte 1 bis 6 mit jeweils 140 m³/h Kühlluft beaufschlagt (Versuche V 1.1 = V 2.1 = V 3.1 = V 4.1). Der Kühlluft-Volumenstrom von 140 m³/h ist hier als „geringe Kühlung“ definiert. Bei „mittlerer Kühlung“ beträgt der Kühlluft-Volumenstrom 270 m³/h und bei „starker Kühlung“ 990 m³/h. Ausgehend vom Referenzfall werden die verschiedenen Flammenzonen in vier unterschiedlichen Versuchsreihen abgekühlt (z.B. Kühlung der Reaktionszone, Abschnitte 1 und 2: Versuchsreihe V 1.1 nach V 1.2 nach V 1.3). Die Kühlluftmenge in den Ebenen 7 und 8 liegt bei allen Versuchen konstant bei 270 m³/h. Die Feuerraumwandtemperaturen und die Wärmeströme die sich bei den verschiedenen Experimenten einstellen sind in Abschnitt 5.2 dargestellt.

Der Einfluss auf den Verbrennungsverlauf bei einer Kühlung der Rauchgase in den Abschnitten 7 und 8 ist sehr gering. Daher wurden in diesen Abschnitten die Kühlluft-Volumenströme konstant gehalten und keine Messungen im Feuerraum durchgeführt. In den Abschnitten 7 und 8 sind nur die mittleren Wandtemperaturen und die Kühlluft-Wärmeströme für die Wärmebilanz bestimmt worden.

Tab. 5.1.2 gibt einen Überblick über verbrennungsrelevante Größen, die im Feuerraum in den Ebenen 1 bis 6 (siehe Abb. 5.1.1) gemessen wurden. In der Tabelle sind die verwendeten Messverfahren sowie Laserwellenlänge und Pulsenergie mit angegeben.

Messgröße	Messverfahren Übergang der Anregung Detektion der Emissionen	Laser- Wellenlänge Pulsenergie	Mittelung der Signale
zeitlich gemittelte Temperatur	lineare Raman-Spektroskopie Stokes / anti-Stokes Verhältnis	354,7 nm 240 mJ/Puls	30 x 200 Laserpulse
zeitlich gemittelte Temperatur	Rayleigh-Spektroskopie	354,7 nm 240 mJ/Puls	500 x 1 Laserpuls
Temperatur- schwankung	Rayleigh-Spektroskopie	354,7 nm 240 mJ/Puls	500 x 1 Laserpuls
Majoritätsspezies: N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ und H ₂ O	lineare Raman-Spektroskopie	354,7 nm 240 mJ/Puls	30 x 200 Laserpulse
NO-Radikal	NO-LIF Anregung: A ² Σ ⁺ ← X ² Π (0,0) Band Detektion: A ² Σ ⁺ → X ² Π (0,1) Band	226,172 nm 3,5 mJ/Puls (siehe Abb. A 5)	30 x 200 Laserpulse
OH-Radikal	OH-LIF Anregung: A ² Σ ⁺ ← X ² Π (1,0) Band Detektion: A ² Σ ⁺ → X ² Π (1,1) Band	281,23 nm 2,4 mJ/Puls	300 x 1 Laserpuls
CH-Radikal	CH-LIF Anregung: A ² Δ ← X ² Π (0,0) Band Detektion: A ² Δ → X ² Π (0,0) Band	431,33 nm 26,0 mJ/Puls	30 x 200 Laserpulse
C ₂ -Radikal	C ₂ -LIF Anregung: d ³ Π _g ← a ³ Π _u (0,0) Band Detektion: d ³ Π _g → a ³ Π _u (0,1) Band	516,32 nm 22,5 mJ/Puls	30 x 200 Laserpulse

Tab. 5.1.2: Verbrennungsrelevante Größen, die in der Erdgasflamme mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem gemessen wurden und die dafür verwendeten Messverfahren.

Bei den LIF-Messungen in Tab. 5.1.2 ist zusätzlich der Übergang der Anregung und das Vibrationsband in dem die Emissionen detektiert wurden angegeben. Die rechte Spalte zeigt die Anzahl der Laserpulse auf, über die die Signale gemittelt sind (z.B. 30 Bilder mit jeweils 200 Laserschüssen bei NO-LIF).

Für alle durchgeführten Versuche gelten folgende Randbedingungen:

- durchschnittliche Brennerleistung $\dot{Q}_{EG} = 212,4 \text{ kW}$ ($H_u = 35,9 \text{ MJ/Nm}^3$),
- fühlbare Wärme des Erdgases $\dot{Q}'_{EG} = 0,0 \text{ kW}$,
- fühlbare Wärme der Verbrennungsluft $\dot{Q}'_{VL} = 0,4 \text{ kW}$ und
- Luftzahl $\lambda = 1,05$

5.2 Wärmeströme und Feuerraumwandtemperaturen

In der Versuchsbrennkammer wird die Wärmeentbindung aus den beiden Verbrennungszonen der 200 kW Erdgas-Luft-Flamme über eine Luftkühlung der Feuerraumwand erreicht (direkte Kühlung). Ein Teil der Verbrennungswärme wird von der Flamme durch Gasstrahlung sowie in deutlich geringerem Maß durch Wärmeleitung und Konvektion an die Feuerraumwand übertragen. Ein Maß für die Höhe der Wärmeentbindung aus der Flamme ist die Kühlleistung in den 8 Abschnitten der Brennkammer. Sie gibt auch Aufschluss über den Ort der Wärmeentbindung.

Kühlleistung bei abschnittweiser Kühlung der Brennkammerwand

Wie sich die abschnittweise Kühlung der Feuerraumwand auf die Wärmeentbindung aus den verschiedenen Flammenzonen auswirkt, ist in Abb. 5.2.1 aufgetragen. Die Diagramme zeigen die Änderungen der Kühlleistung (abgeführte Wärme) in den 8 Brennkammerabschnitten. Zur Veranschaulichung der abschnittweisen Kühlung ist mit Hilfe eines Balkens über jedem Diagramm der Ort der Kühlung (blau) dargestellt.

Von den 212,8 kW Feuerungswärmeleistung (FWL) wird im Referenzfall über den Abschnitt 1 ein Wärmestrom von 18,2 kW abgegeben (8,6 % der FWL). In Abschnitt 4 erreicht die Wärmeabgabe ein Maximum von 24,5 kW (11,5 % der FWL) und sinkt in den höher gelegenen Abschnitten bis auf 13,4 kW in Abschnitt 8 ab. Die gesamte Kühlleistung beträgt im Referenzfall 156,3 kW (73 Prozent). Es verbleibenden somit noch 56,5 kW (27 Prozent) als fühlbare Wärme im Rauchgas.

Kühlung der Reaktionszone (Abschnitte 1 und 2):

Wird die Kühlluftmenge, ausgehend vom Referenzfall, nur im Bereich der Reaktionszone erhöht (von V 1.1 nach V 1.3, Abb. 5.2.1 oben), so steigt die Kühlleistung in diesen Abschnitten von 18,2 auf 21,2 kW bzw. von 21,0 auf 28,8 kW an. In den nachfolgenden Abschnitten sinken die Wärmeströme geringfügig ab. Infolge dieser Umverteilung der Wärmeströme nimmt die gesamte Kühlleistung in den 8 Abschnitten nur um 1,4 kW zu.

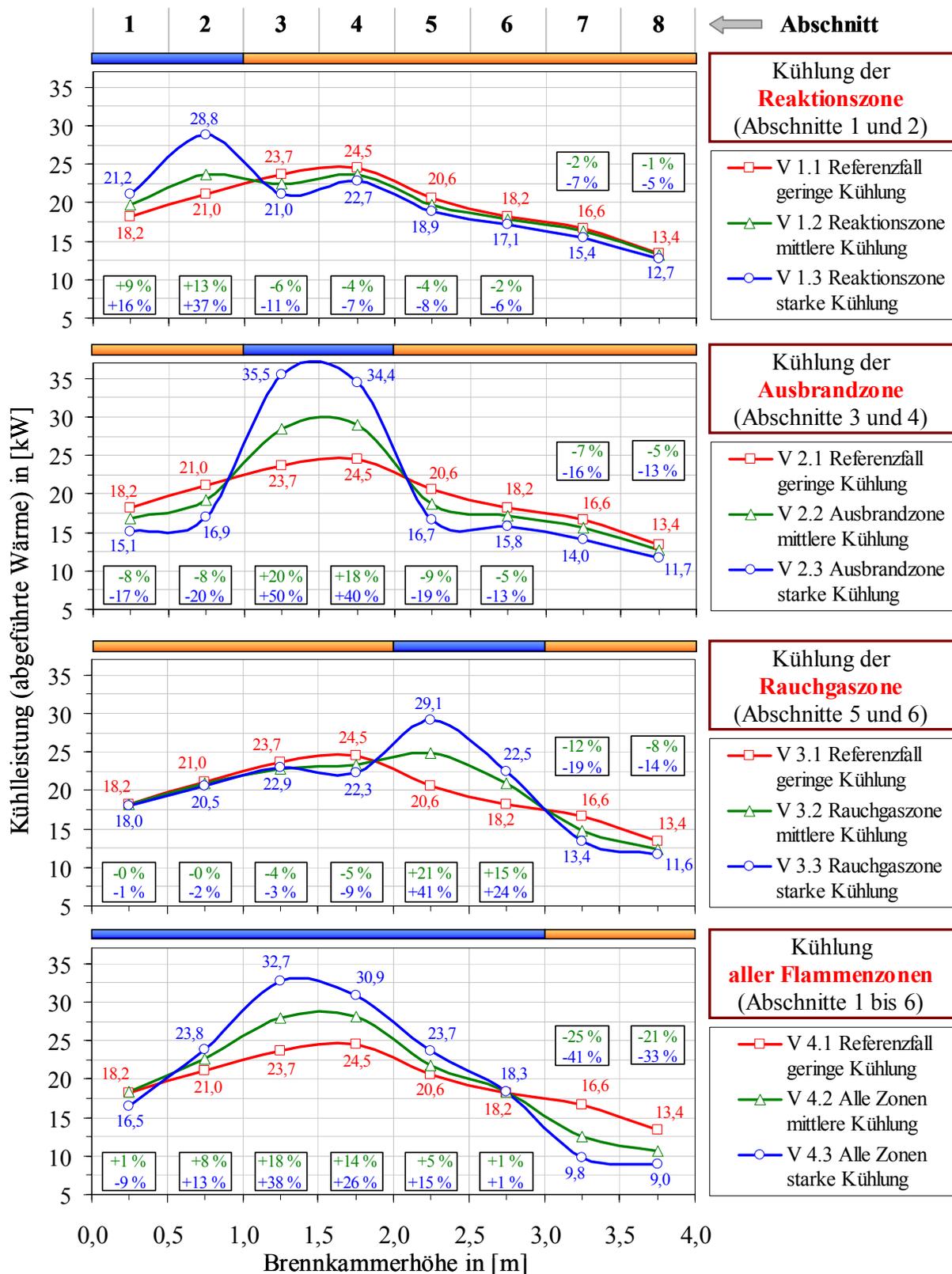


Abb. 5.2.1: Änderung der Kühlleistung in den 8 Brennkammerabschnitten in Abhängigkeit von der Kühlung der verschiedenen Flammenzonen. Abschnittweise Kühlung im Bereich der Reaktionszone, Ausbrandzone, Rauchgaszone und Kühlung im Bereich aller Flammenzonen.

Kühlung der Ausbrandzone (Abschnitte 3 und 4):

Betrachtet man die Änderungen der Kühlleistung in den einzelnen Abschnitten, so zeigt sich erwartungsgemäß eine starke Zunahme des Wärmeentzugs in den gekühlten Abschnitten 3 und 4. Über die angrenzenden Abschnitte (sowohl höher als auch tiefer gelegene Abschnitte) wird der Flamme jedoch weniger Wärme entzogen. Gründe für die Verringerung der Wärmeabfuhr in den angrenzenden Abschnitten sind:

- Abstrahlung der heißen Feuerraumwand der angrenzenden Abschnitte in Richtung der abgekühlten Abschnitte und dadurch Verringerung des abgeführten Wärmestroms bei gleich bleibender Kühlluftmenge in diesem Abschnitt.
- Abstrahlung der Flamme aus den angrenzenden Abschnitten in Richtung der gekühlten Abschnitte und dadurch Abkühlung der Flamme.
- Geringere Kühlleistung in den höher gelegenen Abschnitten aufgrund der bereits erfolgten Flammenkühlung.

Die gesamte Kühlleistung steigt um etwa 3,8 kW.

Kühlung der Rauchgaszone (Abschnitte 5 und 6):

Die Kühlung in der Ausbrandzone hat nur einen geringen Einfluss auf die Abschnitte 1 bis 3. Die gesamte Kühlleistung nimmt in etwa in gleichem Maße zu wie bei der Kühlung der Ausbrandzone.

Kühlung aller Flammenzonen (Abschnitte 1 bis 6):

Wird die Kühlluftmenge ausgehend vom Referenzfall im Bereich aller Flammenzonen erhöht (von V 4.1 nach V 4.3), so nimmt die gesamte Kühlleistung der 8 Brennkammerabschnitte um etwa 8,4 kW zu. Der Einfluss der Brennkammerkühlung auf die gesamte Kühlleistung ist scheinbar gering. Dies ist die Folge der Umverteilung der Wärmeströme innerhalb der Versuchsbrennkammer (gilt für alle Versuche). Eine genauere Betrachtung zeigt, dass die Wärmeabfuhr in den Abschnitten 1 bis 6, in denen auch eine erhöhte NO-Bildung zu erwarten ist, um insgesamt 19,7 kW zunimmt. Der Einfluss in der Ausbrandzone ist dabei am stärksten.

Änderung des Rauchgas-Wärmestroms

In Abb. 5.2.2 wird aufgezeigt, wie sich die abschnittweise Kühlung der verschiedenen Flammenzonen auf den Rauchgas-Wärmestrom auswirkt. Den geringsten Einfluss bewirkt die Kühlung in der Reaktionszone. Durch eine Erhöhung der Kühlleistung im Bereich der Ausbrandzone (von V 2.1 nach V 2.3) oder in der Rauchgaszone (von V 3.1 nach V 3.3) erzielt man in etwa eine gleich große Absenkung des Rauchgas-Wärmestroms (ca. 7 Prozent). Den stärksten Einfluss bewirkt erwartungsgemäß die Kühlung aller Flammenzonen.

Erkenntnisse aus den Wärmestrommessungen:

- Bei geringer Kühlung der Feuerraumwand im Referenzfall findet der maximale Wärmeentzug im Bereich der Ausbrandzone in den Abschnitten 3 und 4 statt. Insgesamt werden der Flamme im Referenzfall 73 Prozent der Wärme innerhalb der Brennkammer entzogen. 27 Prozent der freigesetzten Wärme verbleiben im Rauchgas.
- Der stärkste Einfluss der abschnittweisen Kühlung auf die abgeführte Wärme und somit auf den Wärmeentzug aus der Flamme wird im Bereich der Ausbrandzone erreicht.

- Die Kühlung in der Reaktionszone bewirkt aufgrund der Umverteilung der Kühlleistungen in der Brennkammer eine nur geringe Verringerung des Rauchgas-Wärmestroms. Einen etwa gleich großen Einfluss auf den Rauchgas-Wärmestrom beobachtet man bei einer Kühlung in der Ausbrandzone oder der Rauchgaszone.

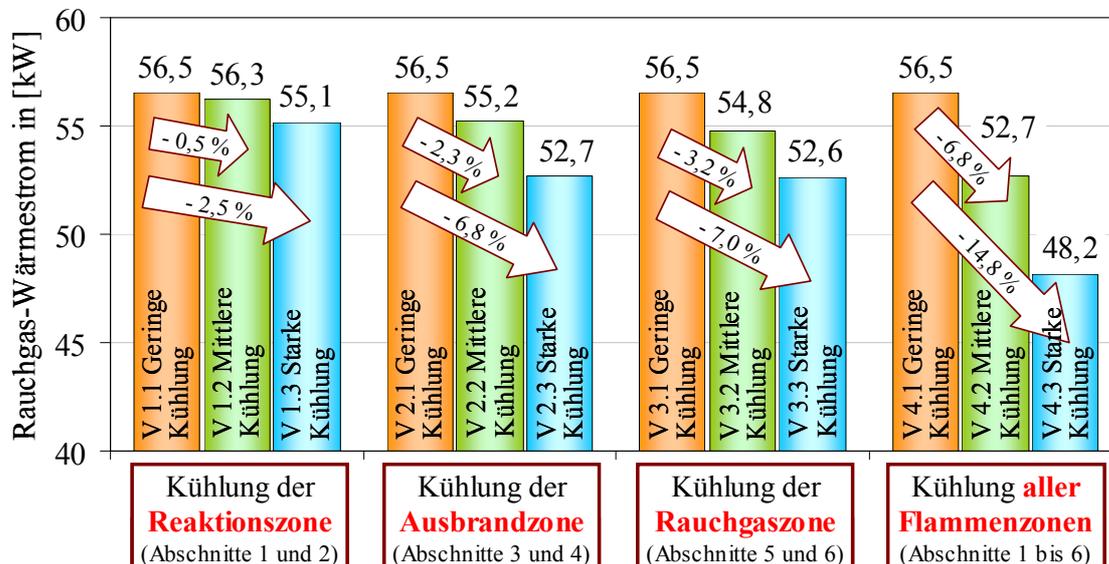


Abb. 5.2.2: Änderung der Rauchgas-Wärmeströme in der Brennkammer in Abhängigkeit der Kühlung der verschiedenen Flammenzonen.

Änderung der mittleren Feuerraumwandtemperaturen

Wichtig für die Simulation der Wärmeentbindung aus den verschiedenen Flammenzonen ist die Kenntnis über die Abstrahlung der Flamme an die Feuerraumwand. Da es sich hier um eine nichtrußende Flamme handelt, erfolgt die Abstrahlung hauptsächlich durch Gasstrahlung. Für eine Simulation der Wärmeentbindung durch Strahlung sind Kenntnisse über die Feuerraumwandtemperatur, die Emissionszahl der Feuerraumwand ε (hier $\varepsilon = 0,8$, bei $T = 20^\circ\text{C}$), die Flammentemperatur und die Majoritätsspezies-Verteilung notwendig.

Abb. 5.2.3 zeigt die Änderung der mittleren Feuerraumwandtemperatur in den 8 Abschnitten der Brennkammer in Abhängigkeit von der Kühlung in den verschiedenen Flammenzonen. Die maximale mittlere Feuerraumwandtemperatur wird im Referenzfall in den Abschnitten 3 und 4 erreicht und beträgt ca. 980 K. Wie in den vier Diagrammen zu erkennen ist, sinkt die Wandtemperatur in den jeweils gekühlten Abschnitten stark ab. Bei den Experimenten mit starker Kühlung fällt die Feuerraumwandtemperatur in einigen Ebenen um bis zu 450 K ab.

Zu beachten ist, dass durch die Kühlung sowohl die mittlere Wandtemperatur in den jeweils nachfolgenden (höher gelegenen) Abschnitten, als auch die in den vorangehenden (tiefer gelegenen) Abschnitte abgesenkt wird.

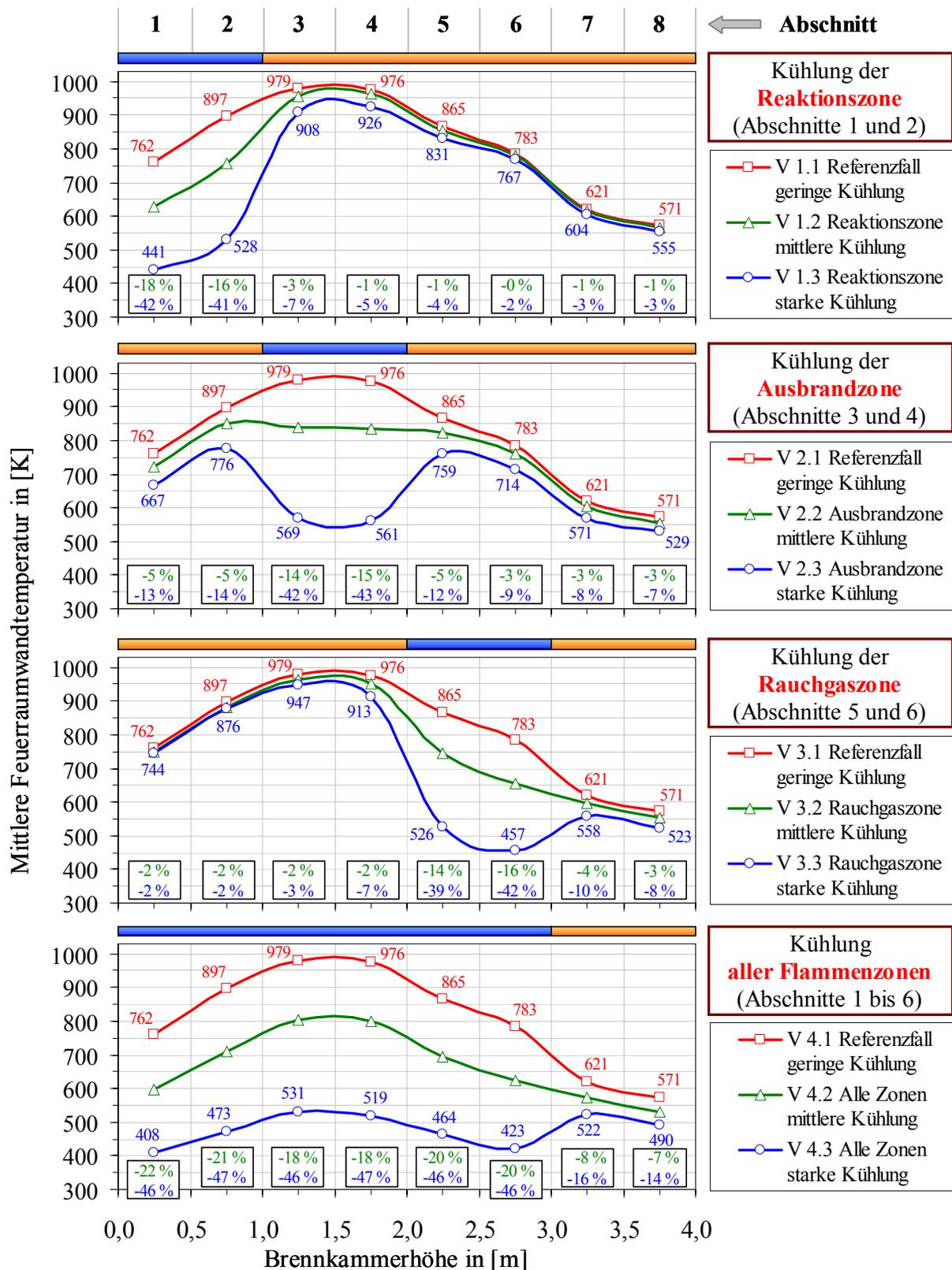


Abb. 5.2.3: Änderung der mittleren Feuerraumwandtemperatur der 8 Brennkammerabschnitte in Abhängigkeit von der Kühlung in den verschiedenen Flammenzonen. Abschnittweise Kühlung im Bereich der Reaktionszone, Ausbrandzone, Rauchgaszone und Kühlung im Bereich aller Flammenzonen.

Im folgenden Abschnitt werden die Auswirkungen der direkten Kühlung der Flamme auf die Flammentemperaturen und die Temperaturschwankungen beschrieben. Eine daraus resultierende Verminderung der NO-Bildung ist in Abschnitt 5.7 aufgezeigt.

5.3 Flammentemperaturen und deren Schwankungen

Die Flammentemperaturen wurden in der Versuchsbrennkammer in den unteren 6 Ebenen mit verschiedenen Messverfahren bestimmt und die Ergebnisse miteinander verglichen:

- Thermoelement-Messung mit Absaugsonde (einfach geschirmt)
- lineare Raman-Spektroskopie (Verhältnis Stokes/anti-Stokes-Signal)
- Rayleigh-Spektroskopie

In den heißen Flammenzonen sind die gemessenen Temperaturen aus der Thermoelement-Messung um etwa 50 K (Ebene 1) bzw. 20 K (Ebene 2) niedriger als die der laseroptischen Verfahren. Ursache dafür könnte eine Abstrahlung der heißen Thermoperle an die kühlere Feuerraumwand sein. Abweichungen zwischen den Raman- und Rayleigh-Messungen liegen in den Ebenen 5 und 6 vor, wobei hier die Temperaturen aus der Rayleigh-Messung bis zu 30 K niedriger sind. Ein Grund hierfür ist möglicherweise eine geringfügige Staubbelastung in den oberen Abschnitten, die durch sich von der Brennkammerwand ablösende Verzunderungen entsteht. In der Ebene 1 wurden die aus den Raman-Messungen bestimmten Temperaturen in den Bereichen mit $T < 1000$ K mit Hilfe der Thermoelement-Messung korrigiert (Fehler durch niedriges Signal-Rausch-Verhältnis des anti-Stokes'schen Raman-Signals, siehe Abschnitt 3.2.1).

Die im Folgenden aufgezeigten zeitlich gemittelten Flammentemperaturen wurden mit Hilfe der linearen Raman-Spektroskopie bestimmt, die Temperaturschwankungen (Standardabweichungen) mit der Rayleigh-Spektroskopie (Gegenüberstellung der Messverfahren in [168]).

Flammentemperaturen aus der linearen Raman-Spektroskopie

Flammentemperaturen in der Brennkammer im Referenzfall

Abb. 5.3.1 zeigt die zeitlich gemittelten Flammentemperaturen bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 6 der Brennkammer. Die maximale Temperatur in Ebene 1, 0,25 m über dem Brennermund, beträgt in der Flammenmitte in etwa 1670 K und fällt auf ein Minimum von 860 K bei $\pm 0,05$ m Brennkammerradius ab (Bereich mit erhöhtem Anteil an Mantelluft). In der Rezirkulationszone im Außenbereich erreicht die Temperatur einen Wert von ca. 1120 K. Die maximale Temperatur in Ebene 2 (Flammenmitte, 0,75 m über dem Brennermund) liegt bei 1665 K. Bis zur Ebene 6, 2,75 m über dem Brennermund, fällt die Temperatur auf 1162 K ab.

Aus den Temperaturprofilen ist zu ersehen, dass nur in der Ebene 1 ein ausgeprägtes Profil mit einer heißen Flammenzone, einer kühleren Zone mit erhöhtem Anteil an Mantelluft und einer Rezirkulationszone vorliegt. Von Ebenen 2 nach 6 vergleichmäßigiert sich das Temperaturprofil über dem Brennkammerradius.

Mit 1670 K liegt die maximale Flammentemperatur (Verbrennung bei $\lambda = 1,05$) deutlich unterhalb der adiabaten Flammentemperatur von ca. 2.220 K (bei $\lambda = 1$). Hier ist zu beachten, dass bereits bei „geringer“ Kühlung ca. 73 Prozent der in den 8 Abschnitten freigesetzten Wärme durch Kühlung der Flamme entzogen werden.

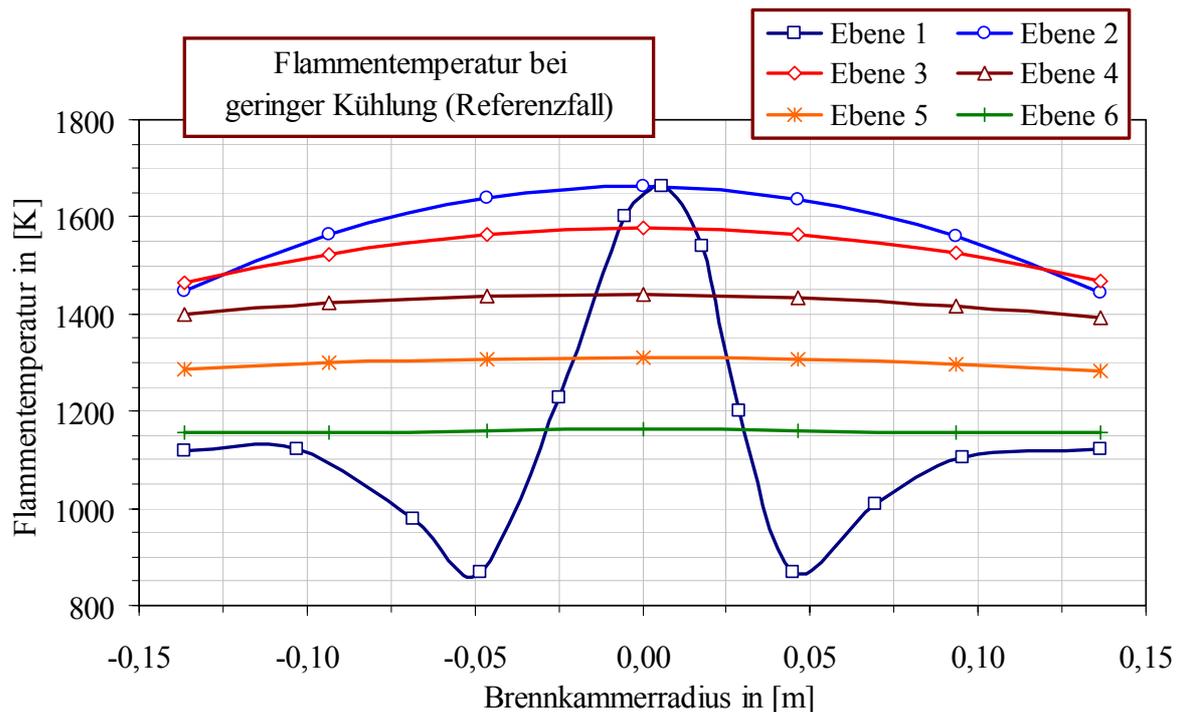


Abb. 5.3.1: Zeitlich gemittelte Flammentemperatur bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 6.

Einfluss der abschnittweisen Kühlung auf die Flammentemperatur

Durch Erhöhung der Kühlleistung in den verschiedenen Bereichen der Flamme sinken die Flammentemperaturen ab. Die Temperaturabsenkung hat direkten Einfluss auf die Bildung des thermischen NO. In Abb. 5.3.2 sind die Auswirkungen der abschnittweisen Flammenkühlung auf die Temperaturen, jeweils in der Flammenmitte, gegenübergestellt.

Kühlung der Reaktionszone (Abschnitte 1 und 2):

Wird die Kühlleistung in der Reaktionszone erhöht, so sinkt die Temperatur in Ebene 1 stärker ab als in Ebene 2. Ausgehend vom Referenzfall (V 1.1) nimmt die Flammentemperatur um etwa 105 K in Ebene 1 bzw. um 57 K in Ebene 2 (V 1.3) ab. Die Kühlung wirkt sich auch auf alle nachfolgenden Abschnitte aus.

Kühlung der Ausbrandzone (Abschnitte 3 und 4):

Bei der Kühlung im Bereich der Ausbrandzone ist auffällig, dass außer der Temperaturabsenkung in den Ebenen 3 und 4 und den darüber liegenden Ebenen auch die Temperatur in den Ebenen 1 und 2 absinkt. Dadurch wird die NO-Bildung bereits in den unteren beiden Abschnitten der Brennkammer maßgeblich beeinflusst, wie in Abschnitt 5.7 näher erläutert wird.

Kühlung der Rauchgaszone (Abschnitte 5 und 6):

Die Kühlung in der Rauchgaszone bewirkt nur eine geringe Abkühlung der Flamme.

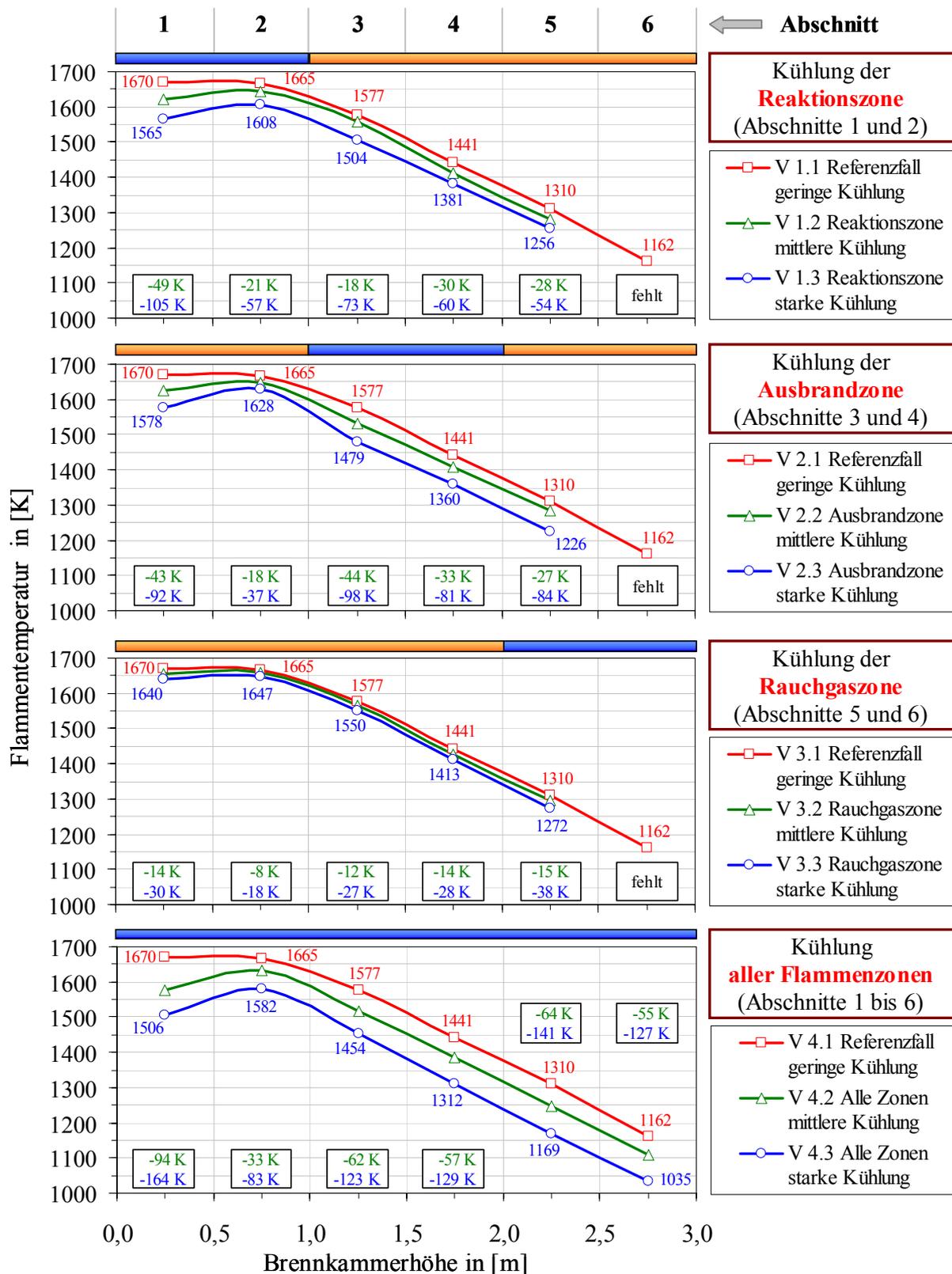


Abb. 5.3.2: Änderung der zeitlich gemittelten Flammentemperatur in den unteren 6 Ebenen der Brennkammer (jeweils Flammenmitte) in Abhängigkeit von der Kühlung der verschiedenen Flammenzonen. Abschnittweise Kühlung im Bereich der Reaktionszone, Ausbrandzone, Rauchgaszone und Kühlung aller Flammenzonen.

Kühlung aller Flammenzonen (Abschnitte 1 bis 6):

Die gleichzeitige Anhebung der Kühlleistung in den Abschnitten 1 bis 6 (Kühlung aller Flammenzonen, Abb. 5.3.2) bewirkt eine Absenkung der Temperatur in der Brennkammer um durchschnittlich 130 K (von V 4.1 nach V 4.3). Der Einfluss in Ebene 1 ist dabei mit minus 164 K am stärksten.

Die Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Flammentemperaturen mit Hilfe der linearen Raman-Spektroskopie hängt stark vom Signal-Rausch-Verhältnis des anti-Stokes-Signals ab. Bei einer Temperatur von 1200 K kann das anti-Stokes-Signal mit dem verwendeten Messsystem auf ± 10 Prozent genau bestimmt werden. Daraus resultiert ein absoluter Fehler der Temperatur von $\pm 3,5$ Prozent. Mit steigender Temperatur wird das anti-Stokes-Signal stärker und somit erhöht sich die Genauigkeit der Messungen.

Wichtig für die Beurteilung aller Messergebnisse sind die durch die Kühlung der Feuerraumwand erzielten Änderungen in der Flamme (jeweils ausgehend vom Referenzfall). Solche Relativmessungen können mit einer hohen Genauigkeit durchgeführt werden, da sich der absolute Fehler innerhalb einer Messreihe (z.B. von V 1.1 nach V 1.3) meist nur unwesentlich ändert.

Standardabweichung der Flammentemperatur

Betrachtet man nur die zeitlich gemittelten Flammentemperaturen so werden keine Temperaturen über 1750 K erreicht, die für signifikante NO-Bildungsraten maßgeblich sind ([57], [187]). Mehr Erkenntnisse ergeben sich bei der Betrachtung der Standardabweichung der Flammentemperatur, die aus den Einzelschussmessungen des Rayleigh-Signals ermittelt wird.

Die Anwendung der Rayleigh-Spektroskopie ist in technischen Flammen nur bei sehr geringer Partikelbelastung in der reagierenden Strömung möglich (z.B. Staub und Ruß). Daher wurde die Verbrennungsluft während der Durchführung der Experimente mit Feinstfiltern von Staubpartikeln gereinigt (siehe Abschnitt 3.3). Der Nachweis der geringen Rußbelastung in der Flamme erfolgte über das C_2 -Radikal, das als Rußindikator gilt. Im gesamten untersuchten Messvolumen konnten keine Fluoreszenzen des C_2 -Radikals nachgewiesen werden.

Die durch diese Maßnahmen erreichte Messgenauigkeit der Rayleigh-Spektroskopie für die zeitlich gemittelte Temperatur wird auf ± 4 Prozent abgeschätzt. In den Ebenen 5 und 6 sinkt die Messgenauigkeit aufgrund der vermutlich geringfügig ansteigenden Staubbeltung. Für die Standardabweichung in Ebene 1 kann keine Messgenauigkeit angegeben werden, da nur die zeitlich gemittelte Majoritätsspeziesverteilung bekannt ist. Erst bei geringer Schwankung der Gaszusammensetzung ist eine Berechnung der zeitaufgelösten Temperatur aus dem mittleren Rayleigh-Querschnittsverhältnis ε möglich (ab Ebene 2). Die Genauigkeit der Standardabweichung liegt in den Ebenen 2, 3 und 4 bei ± 5 Prozent. In den Ebenen 5 und 6 sind die errechneten Standardabweichungen geringfügig zu groß (Staubbeltung, Messgenauigkeit ± 10 Prozent).

Temperatur-Standardabweichung in der Brennkammer im Referenzfall

In Abb. 5.3.3 ist die Standardabweichung der Flammentemperatur σ_T der Ebenen 1 bis 6 bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) dargestellt. Die Standardabweichung erreicht in der Flammenmitte der Ebenen 1 ein Maximum von etwa 500 K (zum Teil fehlerbehaftet). Ursache für das ausgeprägte Profil in Ebene 1 sind die stärkeren Temperaturschwankungen durch turbulente Mischung. Ab Ebene 2 vergleichmäßigen sich die Temperaturschwankungen

über dem Brennkammerradius, sind jedoch mit durchschnittlich 150 K in Ebene 2 und 109 K in Ebene 3 noch relativ hoch. Erst ab Ebene 4 sinken die Standardabweichungen auf Werte unter 70 K ab.

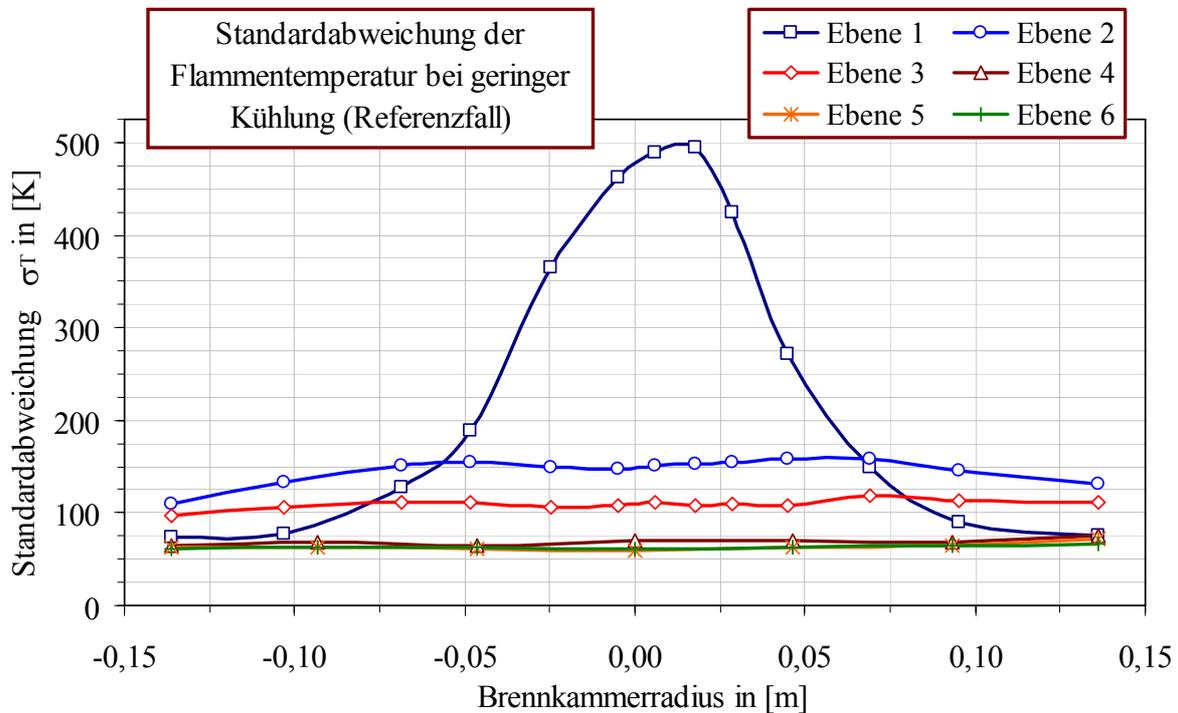


Abb. 5.3.3: Standardabweichung σ_T der Flammentemperatur bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 6 der Brennkammer.

Temperatur-Intensitätshistogramme in der Brennkammer im Referenzfall

Aufschlussreich für die Untersuchung der thermischen NO-Bildung ist es, wenn man die Häufigkeit der in der Flamme gemessenen Temperaturen über der Temperatur aufträgt. Abb. 5.3.4 zeigt solche Temperatur-Intensitätshistogramme in den Ebenen 1 bis 6 bei geringer Kühlung (Referenzfall, Werte jeweils in der Flammenmitte).

Die Häufigkeitsverteilung der Temperatur in Ebene 1 verläuft sehr flach. Ein Maximum liegt bei etwa 1200 K, ein weiteres bei 2180 K im Bereich der adiabaten Flammentemperatur. Bei einer zeitlich gemittelten Temperatur von 1670 K liegen aufgrund der hohen Temperaturschwankungen etwa 46 Prozent der gemessenen Temperaturen oberhalb von 1750 K. 14 Prozent der ermittelten Temperaturen befinden sich oberhalb der adiabaten Flammentemperatur (ein Hinweis auf die Fehlerbehaftung der Messungen in Ebene 1).

Auch in den Ebenen 2 und 3 werden noch Temperaturspitzen oberhalb von 1750 K gemessen. So liegen in der Ebene 2 ca. 33 Prozent und in Ebene 3 noch ca. 7 Prozent der Temperaturen über 1750 K. Diese Temperaturspitzen sind maßgeblich für die Bildung des thermischen NO verantwortlich (siehe Abschnitt 5.7).

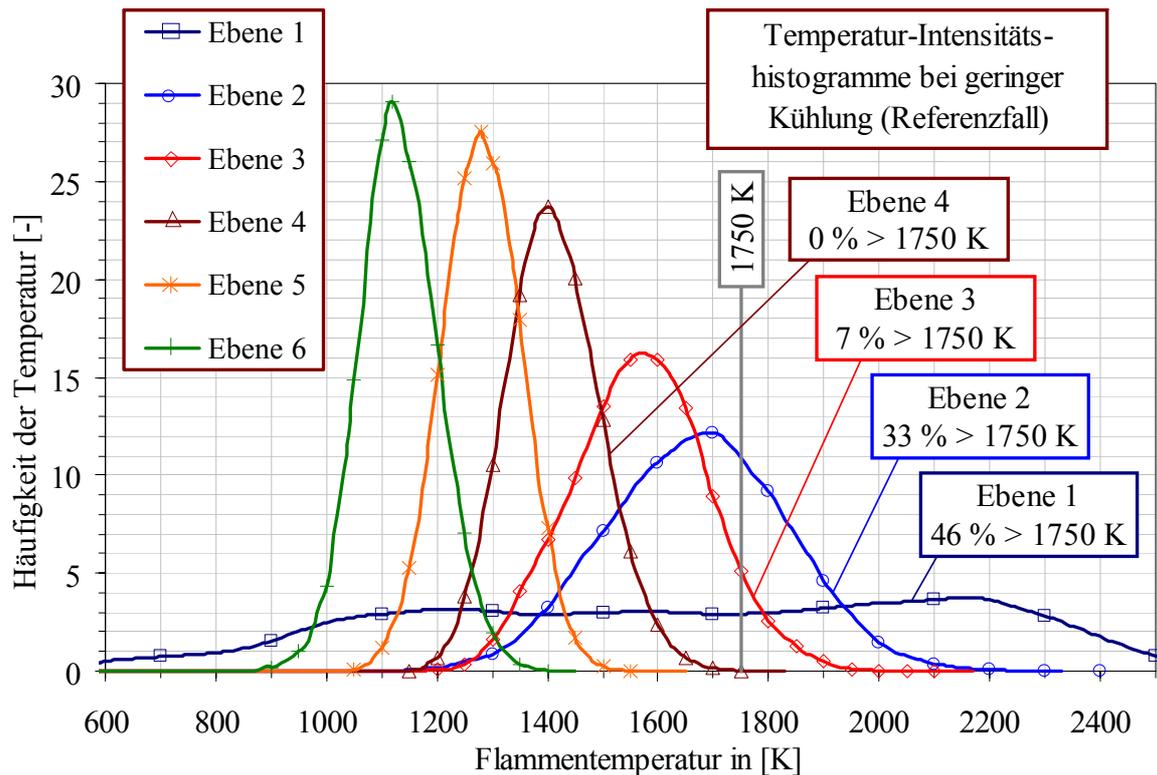


Abb. 5.3.4: Temperatur-Intensitätshistogramme (jeweils Flammenmitte) bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 6 der Brennkammer.

Einfluss der abschnittweisen Kühlung auf die Temperaturstandardabweichung

Wie sich die Standardabweichung bei zunehmender Kühlleistung in den Abschnitten 1 bis 6 ändert, ist in Abb. 5.3.5 aufgezeigt (Kühlung aller Flammenzonen). Es ist zu beobachten, dass die ermittelte Standardabweichung nur in Ebene 1 bei zunehmender Kühlung sinkt. In allen anderen Ebenen steigt die Standardabweichung bei Erhöhung der Kühlleistung. So nimmt z.B. die Standardabweichung in Ebene 2 ausgehend vom Referenzfall (V 4.1) von 150 K auf 179 K bei starker Kühlung (V 4.3) zu.

Erkenntnisse aus den Messungen der zeitlich gemittelten Flammentemperatur und der Temperaturstandardabweichung:

- Die maximalen Flammentemperaturen von ca. 1670 K werden in der Reaktionszone gemessen (Referenzfall).
- Großen Einfluss auf die Flammentemperaturen erreicht man durch Kühlung in der Reaktions- oder Ausbrandzone. Die durchschnittliche Abkühlung der Flamme bei einer Kühlung aller Flammenzonen (von V 4.1 nach V 4.3) beträgt ca. 130 K.
- Erst zeitaufgelöste Messungen bringen genaue Kenntnis über die tatsächlichen Temperaturverhältnisse in der Brennkammer. Die gemessenen Standardabweichungen in den Ebenen 1 bis 3 sind mit über 100 K hoch. Temperaturspitzen von über 1750 K (signifikante NO-Bildungsraten) werden hauptsächlich in der Reaktionszone und zum Teil noch in der Ausbrandzone gemessen (Ebenen 1 bis 3).

- Die Temperaturschwankungen (Standardabweichungen) ändern sich bei einer Kühlung der Flamme.

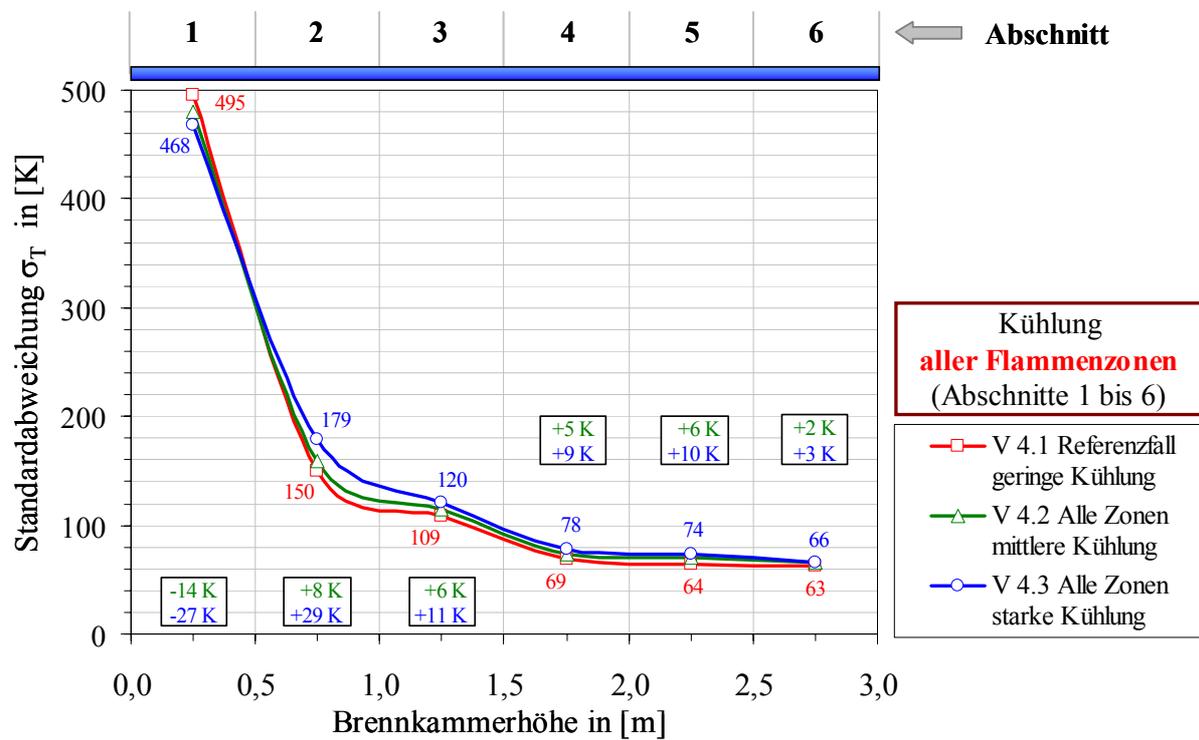


Abb. 5.3.5: Änderung der Standardabweichung der Flammentemperatur σ_T in den unteren 6 Ebenen der Brennkammer (jeweils Flammenmitte) in Abhängigkeit der Kühlung aller Flammenzonen.

5.4 Majoritätsspezies-Verteilung

Aus den mit der linearen Raman-Spektroskopie gemessenen Signalintensitäten lassen sich die Konzentrationen der verschiedenen Majoritätsspezies in der 200 kW Erdgas-Luft-Flamme ermitteln. Das hier verwendete Messverfahren erlaubt aufgrund der Ungenauigkeit bei der Trennung sich überlagernder Peaks (z.B. CO_2 und O_2 , siehe Abb. 3.7.3) keine Aussagen über Konzentrationsänderungen bei sich ändernden Randbedingungen. Daher wird im folgenden nur eine über die verschiedenen Versuche gemittelte Konzentrationsverteilung angegeben. Relativ zum jeweiligen Messwert beträgt die Messgenauigkeit für:

- N_2 : $\pm 1,5 \%$
- O_2 : $\pm 15 \%$ in der Flammenmitte der Ebene 1, ansonsten $\pm 30 \%$
- CH_4 : $\pm 8 \%$
- CO : $\pm 50 \%$ (CO-Raman-Querschnitt aus [47])
- CO_2 : $\pm 15 \%$
- H_2O : $\pm 8 \%$

Mittlere Majoritätsspezies-Verteilung in Ebene 1

In Abb. 5.4.1 ist die mittlere Verteilung der Majoritätsspezies N_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 und H_2O über dem Brennkammerradius in der Ebene 1 dargestellt. Die Hauptbestandteile in der Brennkammermitte sind 5 bis 6 Vol.-% Methan, 5 bis 6 Vol.-% Sauerstoff, 1 Vol.-% Kohlenmonoxid, 5 bis 6 Vol.-% Kohlendioxid, 10 bis 11 Vol.-% Wasserdampf und ca. 70 Vol.-% Stickstoff. Auffällig ist die geringe CO -Konzentration von nur etwa 1 Vol.-% in der Brennkammermitte. Aus der Methan-Konzentration lässt sich schließen, dass bis zur Ebene 1, 0,25 m über dem Brennermund, weniger als die Hälfte des Brennstoffs umgesetzt wird.

Im Bereich um $\pm 0,05$ m Brennkammerradius erreicht die Sauerstoffkonzentration ein Maximum von etwa 8 Vol.-% (Bereich mit erhöhtem Anteil an Mantelluft) und sinkt auf Werte um 2 Vol.-% in der Rezirkulationszone im Außenbereich. Die CO_2 - und H_2O -Konzentration steigt in der Rezirkulationszone nahezu auf Werte, wie sie im vollständig umgesetzten Rauchgas vorliegen (CO_2 9,1 Vol.-%, H_2O 18,2 Vol.-%).

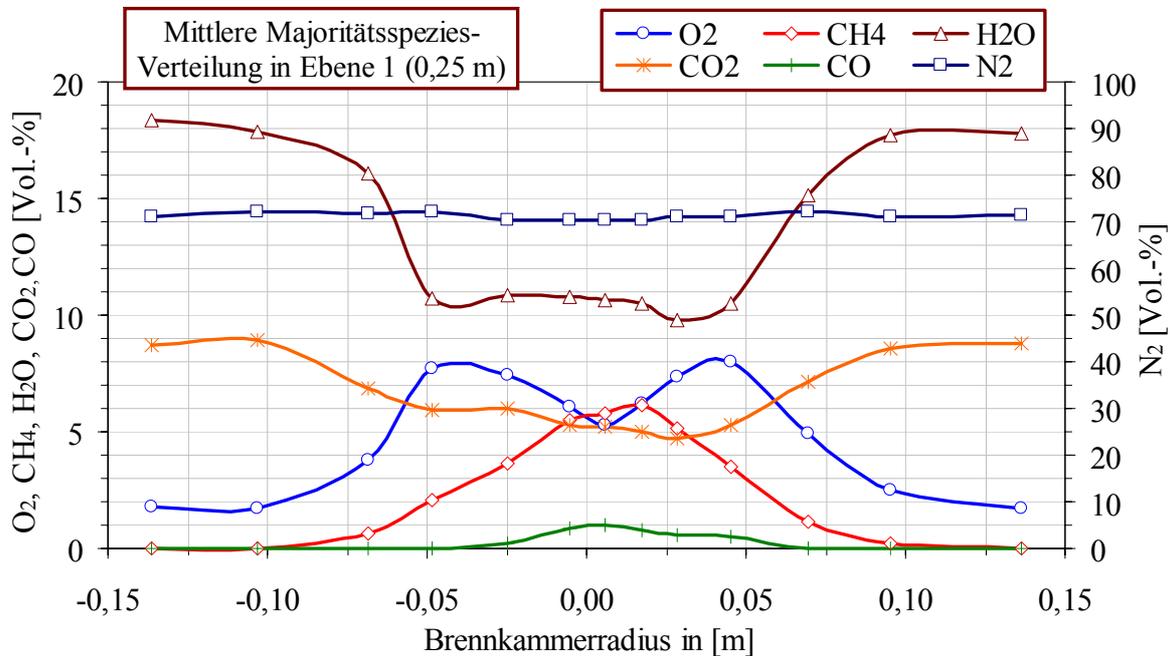


Abb. 5.4.1: Mittlere Konzentrationen der Majoritätsspezies N_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 und H_2O in Ebene 1, 0,25 m über dem Brennermund.

Mittlere Majoritätsspezies-Verteilung über der Brennkammerhöhe

Zur Beurteilung des Verbrennungsprozesses ist die Kenntnis über den Ablauf der Brennstoffumsetzung erforderlich. Dies ist anhand des Konzentrationsverlaufs der Majoritätsspezies über der Flammhöhe darstellbar. In Abb. 5.4.2 ist die mittlere Konzentration der Majoritätsspezies N_2 , O_2 , CH_4 , CO , CO_2 und H_2O über der Brennkammerhöhe, jeweils in der Flammenmitte, zu sehen. Der CH_4 -Gehalt in der Flamme sinkt von etwa 6 Vol.-% in Ebene 1 auf etwa 0,5 Vol.-% in Ebene 2 (0,75 m). In Ebene 3 (1,25 m) ist kein CH_4 mehr nachweisbar. Betrachtet man die Konzentrationen von O_2 , CO_2 und H_2O , so ist zu erkennen, dass diese in der Ebene 3 bereits nahe an den Konzentrationen des vollständig umgesetzten Rauchgases

liegen. Die Umsetzung des Erdgases in die Rauchgasprodukte ist in der Ebene 3 praktisch abgeschlossen. Lediglich CO wird noch zu CO₂ umgesetzt und der vorhandene Anteil an OH-Radikalen reagiert noch weiter zu H₂O (siehe Abschnitt 5.5).

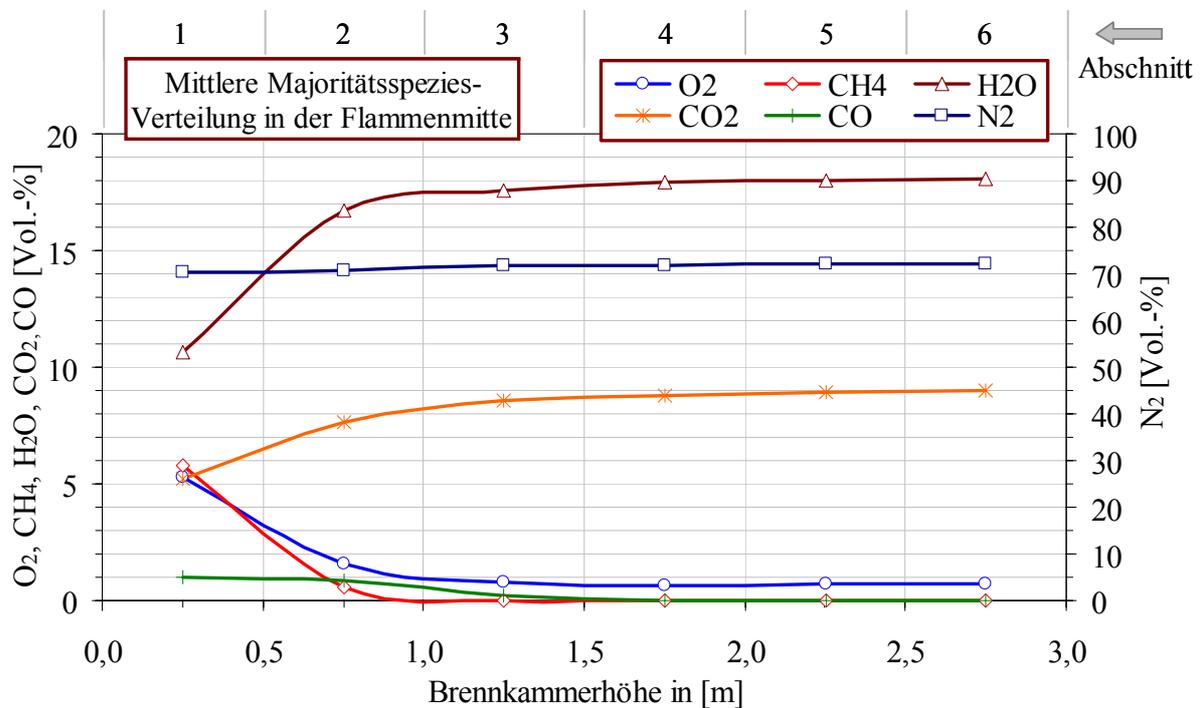


Abb. 5.4.2: Mittlere Konzentration der Majoritätsspezies N₂, O₂, CH₄, CO, CO₂ und H₂O über der Brennkammerhöhe, jeweils in der Flammenmitte.

5.5 OH-Radikal-Verteilung

Das OH-Radikal als Zwischenprodukt bei der chemischen Umsetzung des Brennstoffs zu H₂O dient hier zur Charakterisierung der Reaktionszone in der Versuchsbrennkammer. Um aus dem in der Flamme gemessenen OH-LIF-Signal Konzentrationen zu erhalten, wurde das Signal, wie in Abschnitt 3.4.1 für das NO-Molekül beschrieben, korrigiert (siehe auch Abb. 5.7.2). Lediglich die Kalibrierung des Signals auf einen absoluten Wert fehlt (Referenzmessung). In der Literatur werden maximale OH-Konzentration in CH₄/Luft-Flammen von ca. 4000 bis 8000 ppm OH angegeben ([6], [12] und [147]). Ausgehend von diesen Werten wurde die maximale OH-Konzentration in der Flammenmitte der Ebene 1 auf den beliebigen Wert 6600 [a.u.] gesetzt. Obwohl die absolute OH-Konzentration nicht bekannt ist, sind die Messergebnisse als Relativmessungen nützlich.

OH-Verteilung in der Brennkammer im Referenzfall

Abb. 5.5.1 zeigt die zeitlich gemittelte OH-Konzentration bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 6. Die höchste Konzentration an OH-Radikalen wird in der Flammenmitte in Ebene 1 erreicht. In den höher gelegenen Ebenen sinkt die OH-Konzentration ab und das OH-Profil über dem Brennkammerradius vergleichmäßigt sich. Es ist zu beobachten, dass in Ebene 3 (1,25 m über dem Brennermund) noch ein hoher Anteil an

OH-Radikale vorhanden ist, obwohl die Umsetzung des Brennstoffs aus Sicht der Majoritätsspezies bereits nahezu abgeschlossen ist. Bis etwa zur Ebene 5 (2,25 m) sind OH-Radikale in einem merklichen Maße nachweisbar und somit die Reaktionen noch nicht vollständig abgeschlossen.

Würde man das OH-Radikal als Indikator für die Flammenfront ansehen, so ergäbe sich aus Abb. 5.5.1, dass die Flammenfront bis ca. zur Ebene 4, 1,75 m über dem Brennermund, reicht (noch hoher Anteil an OH-Radikalen). Die Messungen des CH-Radikals in Abschnitt 5.6 führen jedoch zu einem anderen Ergebnis.

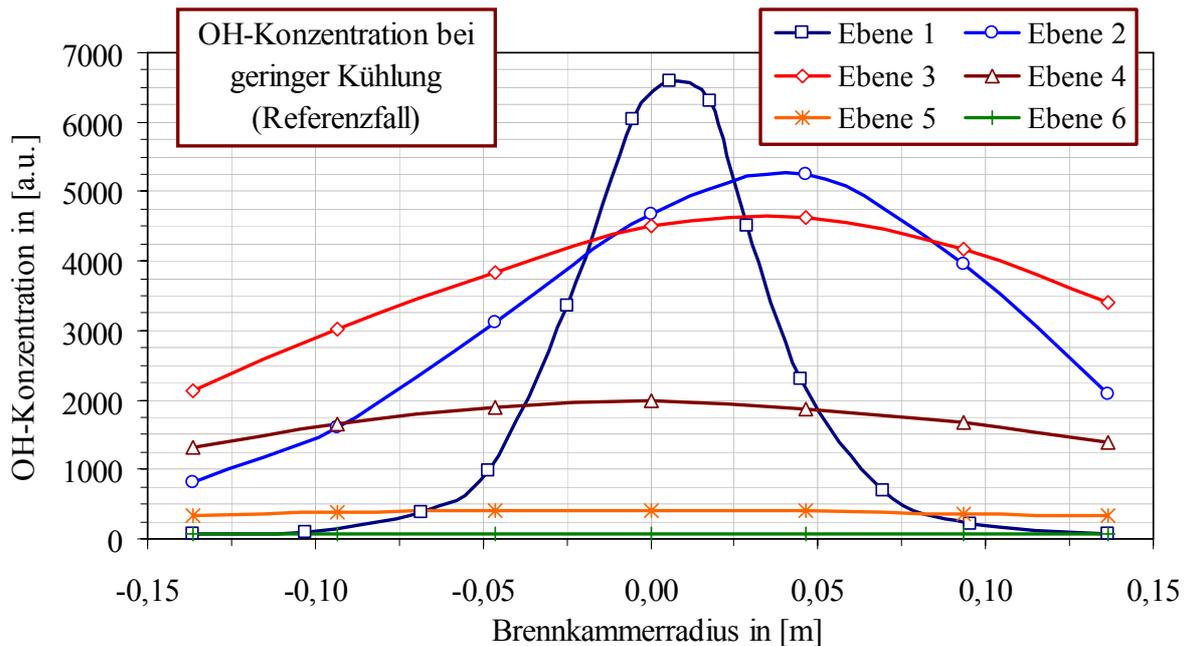


Abb. 5.5.1: OH-Konzentration bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 6.

Einfluss der abschnittweisen Kühlung auf die OH-Konzentrationen

Die Änderungen der OH-Konzentration in den unteren 6 Ebenen der Brennkammer (jeweils Flammenmitte) in Abhängigkeit der Kühlleistung in den Abschnitten 1 bis 6 (alle Flammenzonen) sind in Abb. 5.5.2 aufgetragen. Eine Zunahme der Kühlleistung führt nicht zu einer Verschiebung der maximalen OH-Konzentration, sondern zu einer allgemeinen Reduzierung des OH-Gehalts.

Je höher die Temperatur desto mehr OH-Radikale sind messbar. Geschwindigkeitsbestimmend bei den Reaktionsfolgen des OH-Radikals sind nicht die Reaktionen der Entstehung, sondern die Weiterreaktionen zu den Endprodukten.

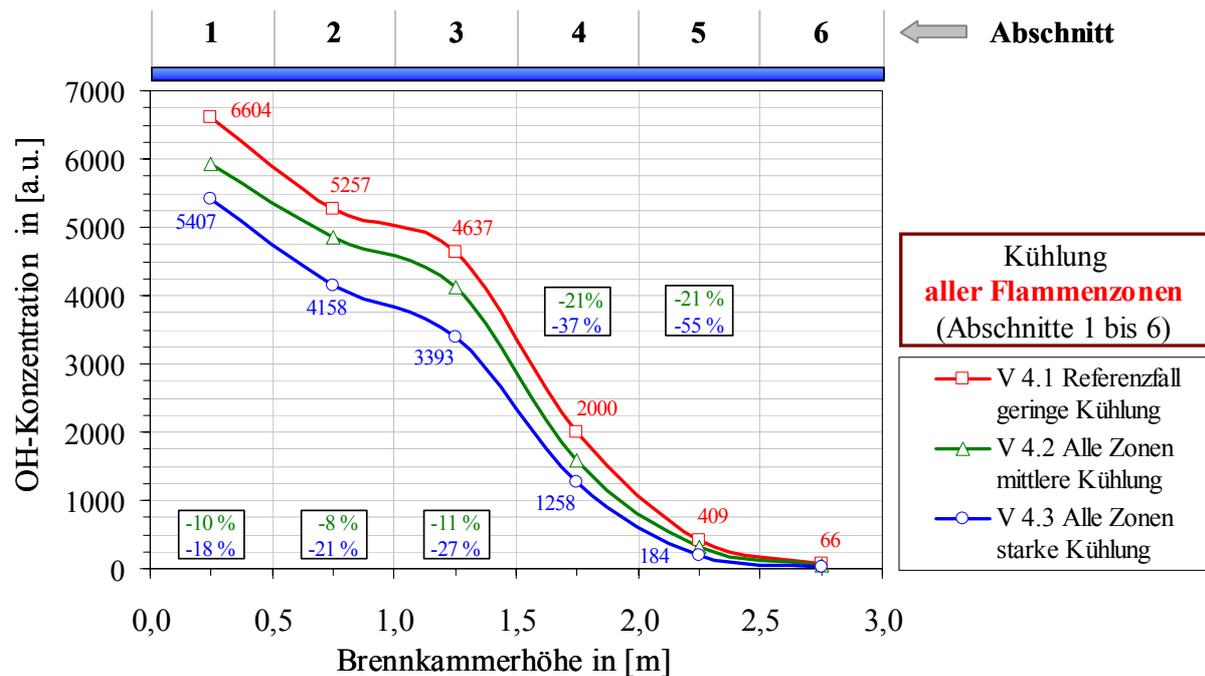


Abb. 5.5.2: Änderung der OH-Konzentration in den unteren 6 Ebenen der Brennkammer (jeweils Flammenmitte) in Abhängigkeit der Kühlung aller Flammenzonen.

5.6 CH-Radikal-Verteilung

Wesentlich schneller als das OH-Radikal reagiert das CH-Radikal ab. Da es bei der Verbrennung von Methan nur im Bereich der Flammenfront in nennenswerter Konzentration vorkommt, wird es hier zur Charakterisierung der Flammenfront verwendet. Außerdem ist das CH-Radikal bei der Bildung des prompten NO wesentlich beteiligt. Aus der CH-Radikal-Verteilung lassen sich Rückschlüsse auf die Entstehung des prompten NO ziehen.

Die Korrektur des CH-LIF-Signals wurde wie auch für das OH-LIF-Signal nach dem Verfahren, wie in Abschnitt 3.4.1 vorgestellt, durchgeführt. Aufgrund einer fehlenden Kalibriermöglichkeit ist die Angabe eines Absolutwertes für die CH-Konzentration nicht möglich. Jedoch kann durch einen Vergleich des CH-LIF-Signals mit der maximalen OH-Konzentration in Ebene 1 (6600 [a.u.], Abb. 5.5.1) das Verhältnis zwischen CH- und OH-Konzentration in etwa abgeschätzt werden. Zu berücksichtigen sind dabei die unterschiedlichen Laserpulsenergien, Quanteneffizienzen des Spektrographengitters und Bildverstärkers, Absorptionskoeffizienten und Quenchraten. Des Weiteren ist zu beachten, dass nur ein Teil des CH-LIF-Signals detektiert wird (Öffnen des Bildverstärkers nach Abklingen des Rayleigh-Streulichts, siehe Abschnitt 3.8, Annahme: Detektion von 20 % des LIF-Signals).

CH-Verteilung in der Brennkammer im Referenzfall

In Abb. 5.6.1 ist die zeitlich gemittelte CH-Konzentration bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 3 der Brennkammer gezeigt. Die CH-Konzentration erreicht in der Flammenmitte in Ebene 1 ein Maximum von etwa 0,07 [a.u.]. Bereits in Ebene 2 beträgt die maximale CH-Konzentration nur noch ca. 10 Prozent der Konzentration von Ebene

ne 1. In Ebene 3 (1,25 m über dem Brennermund) kann kein CH mehr nachgewiesen werden. Die Flammenfront endet im Bereich zwischen Ebene 2 und 3.

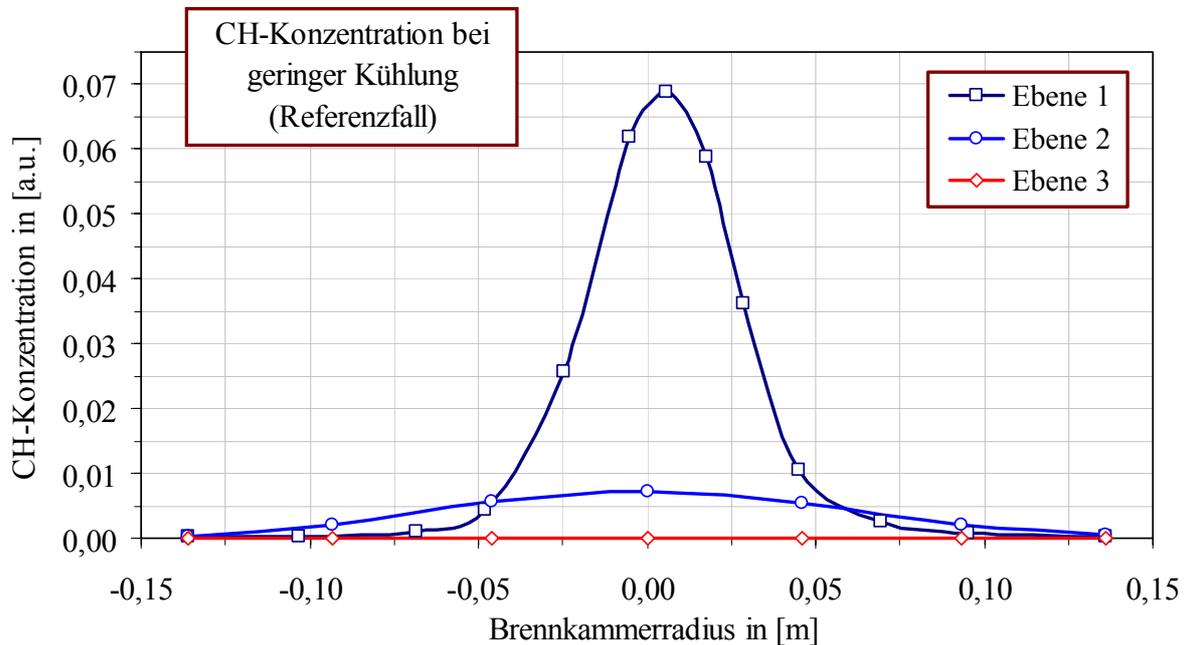


Abb. 5.6.1: CH-Konzentration bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 3 der Brennkammer.

In CH_4 /Luft-Flammen liegen die maximalen CH-Konzentrationen in der sehr schmalen Reaktionszone der Flammenfront im Bereich von 2 bis 4 ppm ([33], [113] und [177]). Die hier ermittelte maximale CH-Konzentration von etwa 0,07 [a.u.] entspricht in etwa einem Wert von 0,07 ppm (Genauigkeit ± 300 Prozent) und liegt weit unterhalb der Angaben in der Literatur. Es ist hier zu berücksichtigen, dass die gemessenen Werte in Abb. 5.6.1 den Mittelwerten im turbulenten Reaktionsbereich entsprechen und nicht den Maximalwerten innerhalb der sehr schmalen Flammenfront.

5.7 NO-Bildung in der Erdgasflamme

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen des Wärmeentzugs aus der Flamme auf die Bildung des Stickstoffmonoxids untersucht. Zunächst wird der Einfluss der direkten Flammenkühlung in den unterschiedlichen Flammenzonen auf den NO-Gehalt im Rauchgas aufgezeigt (globale Betrachtung). Die anschließende Analyse der NO-Verteilung innerhalb der verschiedenen Brennkammerebenen bringt zusätzliches Verständnis über die Entstehung des Stickstoffmonoxids in der Erdgasflamme (lokale Betrachtung).

Stickstoffmonoxid im Rauchgas

Der NO-Gehalt im Rauchgas wird im Rauchgaskanal, ca. 1 m nach dem Brennkammeraustritt, mit einem NO-Analysator bestimmt. Eine Umrechnung des Stickstoffmonoxid-Gehalts in Stickstoffdioxid (NO_2) in $[\text{mg}/\text{Nm}^3]$, bezogen auf 3 % O_2 im Rauchgas, wie in der Verbrennungstechnik üblich, erfolgt hier nicht. Im Weiteren beziehen sich alle hier angegebene

nen NO-Konzentrationen auf feuchtes Rauchgas. Dies soll die Handhabung der Daten zur Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen vereinfachen. Eine Umrechnung der NO-Werte in NO_2 kann mit der folgenden Gleichung vorgenommen werden (Faktor 1,838 nur gültig bei $[\text{O}_2]_{\text{Bezug}} = 3\%$ und $[\text{O}_2]_{\text{Rauchgas}} = 0,9\%$, entspricht den Versuchsbedingungen):

$$[\text{NO}_2 \text{ in mg/Nm}^3] = \frac{[\text{O}_2]_{\text{Luft}} - [\text{O}_2]_{\text{Bezug}}}{[\text{O}_2]_{\text{Luft}} - [\text{O}_2]_{\text{Rauchgas}}} \cdot 2,052 \cdot [\text{NO in ppm}] = 1,838 \cdot [\text{NO in ppm}] \quad (5.9)$$

Die Messgenauigkeit des NO-Analysators bezogen auf den NO-Absolutwert ist mit $\pm 4\%$ Prozent angegeben. Außer den absoluten Messwerten sind für die Beurteilung des Verbrennungsprozesses und der NO-Bildung die relativen Änderungen wichtig, die durch die direkte Kühlung der Flamme erzielt werden. Relativ zueinander ergeben sich hohe Genauigkeiten für die Messwerte.

Wie sich die abschnittsweise Kühlung der verschiedenen Flammenzonen auf den NO-Gehalt im Rauchgas auswirkt, ist in Abb. 5.7.1 dargestellt. Im Referenzfall wird ein maximaler NO-Gehalt von 31,7 ppm erreicht (entspricht $58,3 \text{ mg/Nm}^3 \text{ NO}_2$, bezogen auf $3\% \text{ O}_2$ im Rauchgas). Auch bei „geringer“ Kühlung der Flamme im Referenzfall führt die Verbrennung des Erdgases in der lang gestreckten Flamme des verwendeten Stufenbrenners zu einer niedrigen NO-Konzentration. Erwartungsgemäß verringert sich der NO-Gehalt im Rauchgas bei zunehmender Kühlleistung.

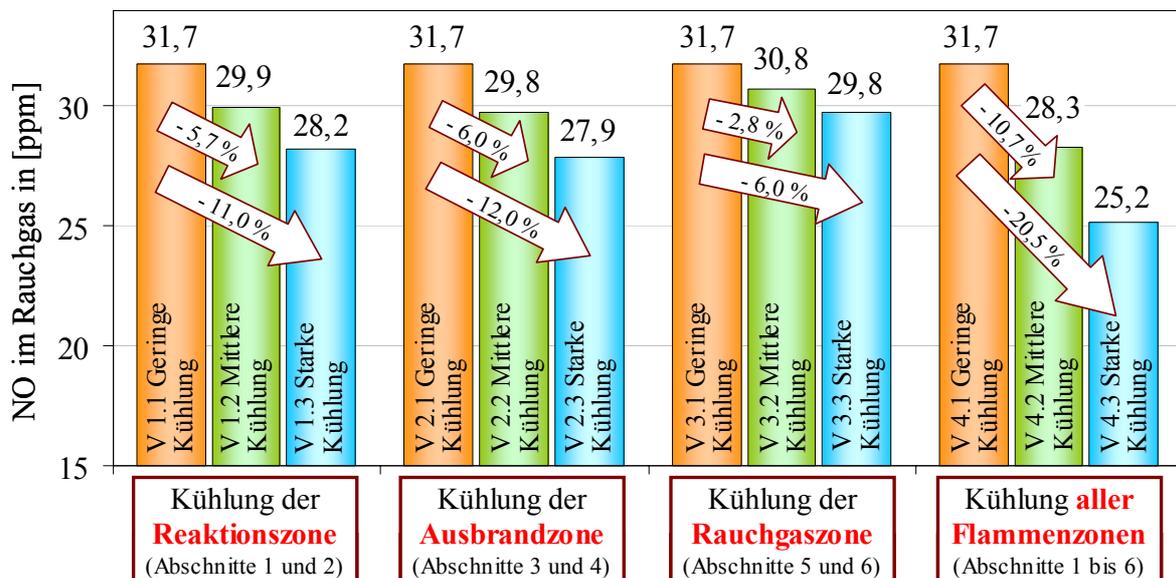


Abb. 5.7.1: Änderung des NO-Gehalts im Rauchgas in Abhängigkeit der Kühlung der verschiedenen Flammenzonen. Abschnittsweise Kühlung im Bereich der Reaktionszone, Ausbrandzone, Rauchgaszone und Kühlung aller Flammenzonen.

Kühlung der Reaktionszone (Abschnitte 1 und 2):

In Abb. 5.7.1 ist zu erkennen, dass bei einer Erhöhung der Kühlleistung im Bereich der Reaktionszone der NO-Gehalt im Rauchgas um 5,7 Prozent bei mittlerer Kühlung (V 1.2) und um 11,0 Prozent bei starker Kühlung (V 1.3) abnimmt. Dies wird trotz einer nur geringen Reduk-

tion des Rauchgas-Wärmestroms erreicht (siehe Abb. 5.2.2, Umverteilung der Kühlleistungen).

Ausschlaggebend für den Rückgang des NO ist die Absenkung der Flammentemperatur (Abb. 5.3.2) und die daraus resultierenden Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf. Aus der Höhe der NO-Reduktion durch die Absenkung der Flammentemperatur lässt sich schließen, dass nicht nur thermisches NO gebildet wird. Die Verringerung der Temperatur in Ebene 1 von 1670 K (V 1.1.) um 105 K (V 1.3) bewirkt eine Absenkung des Reaktionsgeschwindigkeits-Koeffizienten k_1 in Gleichung (2.6) um ca. 75 Prozent (Vereinfachende Betrachtung, ausgehend von Mittelwerten). In Ebene 2 wird eine Reduktion von k_1 um etwa 50 Prozent erreicht (-57 K). In den nachfolgenden Ebenen nehmen die Reaktionsgeschwindigkeits-Koeffizienten in etwa in gleichem Maße ab. Demnach müsste die NO-Reduktion im Rauchgas bei nur geringfügig steigenden Verweilzeiten und sich nur leicht ändernden Temperatur-Standardabweichungen stärker ausfallen. Dass durch die Flammenkühlung die O-Atom-Konzentration stark ansteigt, erscheint nicht wahrscheinlich. Eine mögliche Ursache der nur geringen NO-Absenkung könnte ein erhöhter Anteil an prompten NO sein, dessen Bildung weniger temperaturabhängig als die Bildung des thermischen NO ist. Die Reduktion des Anteils an thermischen NO fällt dann höher aus. Diese Erklärung gilt auch für die folgenden Versuchsreihen.

Kühlung der Ausbrandzone (Abschnitte 3 und 4):

Die direkte Kühlung der Flamme in der Ausbrandzone hat eine ähnlich starke Auswirkung auf den NO-Gehalt im Rauchgas, wie die Kühlung der Reaktionszone. Bei mittlerer Kühlung (V 2.2) sinkt die NO-Konzentration um 6,0 Prozent und bei starker Kühlung um 12,0 Prozent (V 2.3).

Über die Abschnitte 3 und 4 werden der Flamme bei starker Kühlung (V 2.3) insgesamt 21,7 kW mehr an Wärme entzogen. Dies führt zu einer Absenkung der Flammentemperatur in diesem Bereich um 98 K in Ebene 3 bzw. 81 K in Ebene 4 und zu einer Verminderung des Reaktionsgeschwindigkeits-Koeffizienten k_1 aus Gleichung (2.6) um über 75 Prozent. Die Auswirkungen auf den Rauchgas-Wärmestrom sind mit minus 3,8 kW moderat.

Kühlung der Rauchgaszone (Abschnitte 5 und 6):

Den geringsten Einfluss auf den NO-Gehalt im Rauchgas erreicht man erwartungsgemäß durch die Kühlung in der Rauchgaszone. Bei starker Kühlung vermindert sich die NO-Konzentration um 6,0 Prozent. Betrachtet man den Einfluss auf die Temperaturen in der Brennkammer, so zeigt sich eine Absenkung der bereits niedrigen Temperatur von 1310 K in Ebene 5 um 38 K.

Kühlung aller Flammenzonen (Abschnitte 1 bis 6):

Erwartungsgemäß sinkt die NO-Konzentration bei der Kühlung aller Flammenzonen am stärksten ab und ist in etwa doppelt so hoch wie bei der abschnittweisen Kühlung in der Reaktions- oder Ausbrandzone. Durch die direkte Kühlung sinkt die Flammentemperatur im Mittel um etwa 130 K und der Reaktionsgeschwindigkeits-Koeffizienten k_1 um mehr als 80 Prozent.

Erkenntnisse aus den NO-Messungen im Rauchgas:

- Die stärkste Reduzierung des NO-Gehalts im Rauchgas erreicht man durch Kühlung der Flamme im Bereich der Reaktionszone und der Ausbrandzone, also den Flammenzonen mit den höchsten Temperaturen und den größten Temperaturschwankungen. Dabei ist das Reduktionspotential in den beiden Zonen in etwa gleich groß.

- Für die alleinige Bildung von thermischem NO sind die erreichten NO-Reduktionen von etwa 20 Prozent bei einer Absenkung der Flammentemperatur um durchschnittlich 130 K zu gering. Ursache könnte ein erhöhter Anteil an prompten NO sein.

Stickstoffmonoxid-Verteilung in der Brennkammer

In Abschnitt 3.4.1 wurde ein LIF-Verfahren beschrieben, das die Bestimmung der NO-Konzentration direkt in der Flamme ermöglicht. Aus der NO-Verteilung in der Brennkammer lassen sich dann Rückschlüsse auf den Entstehungsort der NO-Moleküle ziehen.

Korrektur des NO-LIF-Signals

Um aus dem in der Brennkammer gemessenen NO-LIF-Signal Konzentrationen zu erhalten, müssen Korrekturen vorgenommen werden. In Abb. 5.7.2 sind die verschiedenen Korrekturen des NO-LIF-Signals am Beispiel des Referenzfalls (V 1.1) in Ebene 1 dargestellt. Die Korrekturen werden dabei in folgender Reihenfolge durchgeführt:

- 1) $S_{\text{LIF}}/S_{\text{LIF,REF}} \cdot [\text{NO}]_{\text{REF}}$: Kalibrierung des Messsignals mit der Referenzmessung in Ebene 6 (V 4.1); Profil entspricht dem kalibrierten Ausgangssignal.
- 2) K_N : Temperaturabhängigkeit des LIF-Signals und Dichte im Messvolumen.
- 3) K_Q : Einfluss der Stoßlöschung des angeregten Zustands (Quenching).
- 4) K_I : Änderung der Laserintensität.
- 5) K_{LED} : Änderung der Quantenausbeute des Bildverstärkers.
- 6) $K_{\text{A,LASER}}$: Absorption des Laserstrahls entlang der Ausbreitungsrichtung.
- 7) $K_{\text{A,LIF}}$: Absorption des LIF-Signals auf dem Weg vom Messvolumen zum Spektrographen.
- 8) K_T : Fehler aufgrund der Berechnung aus den zeitlich gemittelten Temperaturen; Profil entspricht dem tatsächlichen NO-Profil.

Zunächst wird das LIF-Signal anhand der Referenzmessung der Ebene 6 kalibriert (Gleichung (3.65)). Der Faktor K_N berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit des LIF-Signals und die Dichte im Messvolumen (Gleichung (3.66)). In Abb. 5.7.2 ist zu erkennen, wie das Signal in der Flammenmitte ansteigt und in den kälteren Bereichen absinkt. Der Faktor K_Q (Gleichung (3.68)) berücksichtigt den Quench-Einfluss und wirkt dem Anstieg durch den Faktor K_N entgegen.

Anschließend werden die unterschiedlichen Laserintensitäten durch K_I (Gleichung (3.67)) und die Änderung der Quantenausbeute des Bildverstärkers mit K_{LED} (Abschnitt 3.7.3) korrigiert. Aufgrund eines Unterschieds der Laserintensität zwischen Referenzmessung und der Messung in Ebene 1 sinkt hier das Signal nach der Korrektur mit K_I ab.

Mit dem Faktor $K_{\text{A,LASER}}$ lässt sich die Absorption des Laserstrahls entlang der Ausbreitungsrichtung berichtigen. Der Laserstrahl verläuft in Abb. 5.7.2 von rechts nach links. Die Korrektur mit dem Faktor $K_{\text{A,LASER}}$ führt zu einem Anstieg des Signals im Austrittsbereich des Laserstrahls (Abb. 5.7.2, links) um etwa 1 ppm. Im nächsten Schritt wird der Absorption des LIF-Signals auf dem Weg vom Messvolumen zum Spektrographen mit dem Faktor $K_{\text{A,LIF}}$ Rechnung getragen.

Der Faktor K_T (Gleichung (3.74)) berücksichtigt den Fehler, der aufgrund der Berechnung aus den zeitlich gemittelten Temperaturen entsteht. In der Flammenmitte ist zu erkennen, dass das

Signal durch die Korrektur mit K_T um etwa 0,5 ppm ansteigt (+ 6 %). Dagegen ist der Einfluss im Randbereich (Rezirkulationszone) mit niedriger Standardabweichung der Temperatur gering. Das so erhaltene Profil entspricht dem tatsächlichen NO-Profil im Referenzfall in der Ebene 1.

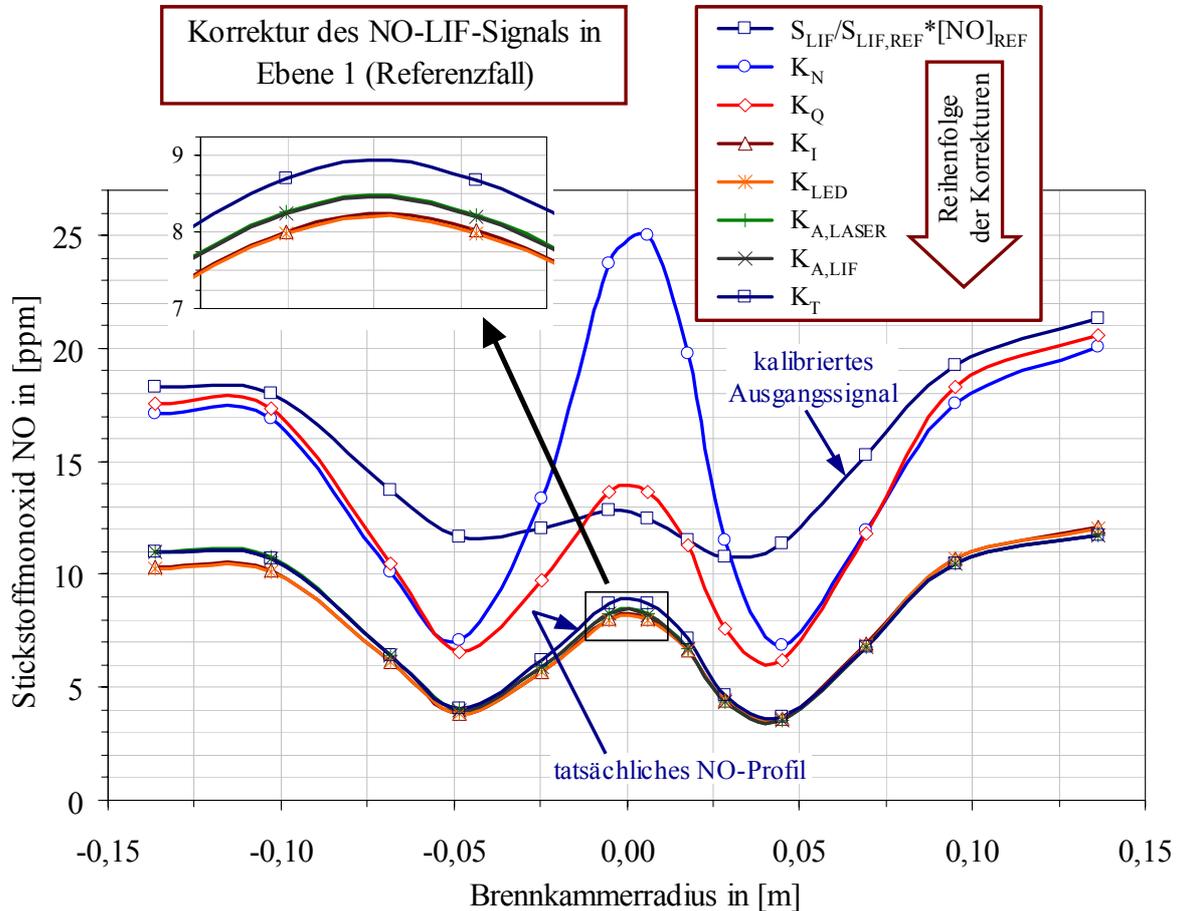


Abb. 5.7.2: Korrektur des NO-LIF-Signals in Ebene 1 (Referenzfall).

Mit dem in Abschnitt 3.4.1 vorgestellten LIF-Verfahren lassen sich sowohl qualitativ als auch quantitativ hochwertige Messergebnisse erzielen. Wichtig dabei ist eine sorgfältige Durchführung der Experimente und eine exakte Korrektur der Störeinflüsse. Die Messgenauigkeit des Absolutwertes der NO-Konzentration ist in der Ebene 6 von der Genauigkeit der Kalibrierung abhängig (± 4 Prozent) und fällt mit steigender Temperatur auf ± 15 Prozent in Ebene 1 ab.

NO-Konzentration in der Brennkammer im Referenzfall

In Abb. 5.7.3 ist die zeitlich gemittelte NO-Konzentration in den Ebenen 1 bis 6, bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall), dargestellt. Aus dem NO-Profil der Ebene 1 ist zu ersehen, dass in der Flammenmitte, bereits 0,25 m über dem Brennermund, ein NO-Gehalt von 8,7 ppm vorliegt. Dies entspricht einem Anteil von 27 Prozent des im Rauchgas gemessenen Maximalwerts. Im kalten Bereich bei $\pm 0,05$ m, in dem ein erhöhter Anteil an Mantelluft zu-

strömt, fällt der NO-Gehalt auf etwa 4 ppm ab und steigt anschließend in der Rezirkulationszone (Außenbereich des Profils) auf Werte um 11 bis 12 ppm an.

Bis zur Ebene 2 nimmt die NO-Konzentration in der Brennkammermitte auf 17,3 ppm zu. Es ist bereits eine Vergleichmäßigung des NO-Profiles zu erkennen (Mitte: 17,3 ppm NO, Randbereich 14,8 ppm NO). Um weitere 6,5 ppm auf insgesamt 23,8 ppm NO wächst die Konzentration bis zur Ebene 3 an (1,25 m über dem Brennermund). 75 Prozent des Stickstoffmonoxids im Rauchgas werden im Referenzfall bis zur Ebene 3, also 1,25 m über dem Brennermund, gebildet. Dies sind die Flammzonen mit Temperaturspitzen über 1750 K (thermisches NO) und nachweisbarer Konzentration an CH-Radikalen (promptes NO). Im Bereich zwischen Ebene 3 und 4 verschwinden die maximalen Temperaturspitzen mit Werten oberhalb von 1750 K. Nur noch 10 Prozent des gesamten NO-Gehalts kommen in diesem Bereich hinzu.

Nach Ebene 4 fällt die Temperatur in der Brennkammer auf unter 1440 K und die Standardabweichung sinkt auf unter 70 K. Aufgrund der längeren Verweilzeiten bei moderaten Rauchgastemperaturen bildet sich auch oberhalb der Ebene 4 noch NO, jedoch ist die Zunahme des NO-Gehalts gering. Die insgesamt 4,6 ppm NO die zwischen Ebene 4 und dem NO-Analysator hinzu kommen (Entfernung 3,25 m) entsprechen einem Anteil von etwa 15 Prozent des gesamten gebildeten NO (Annahme: keine Weiterreaktion von NO nach NO₂).

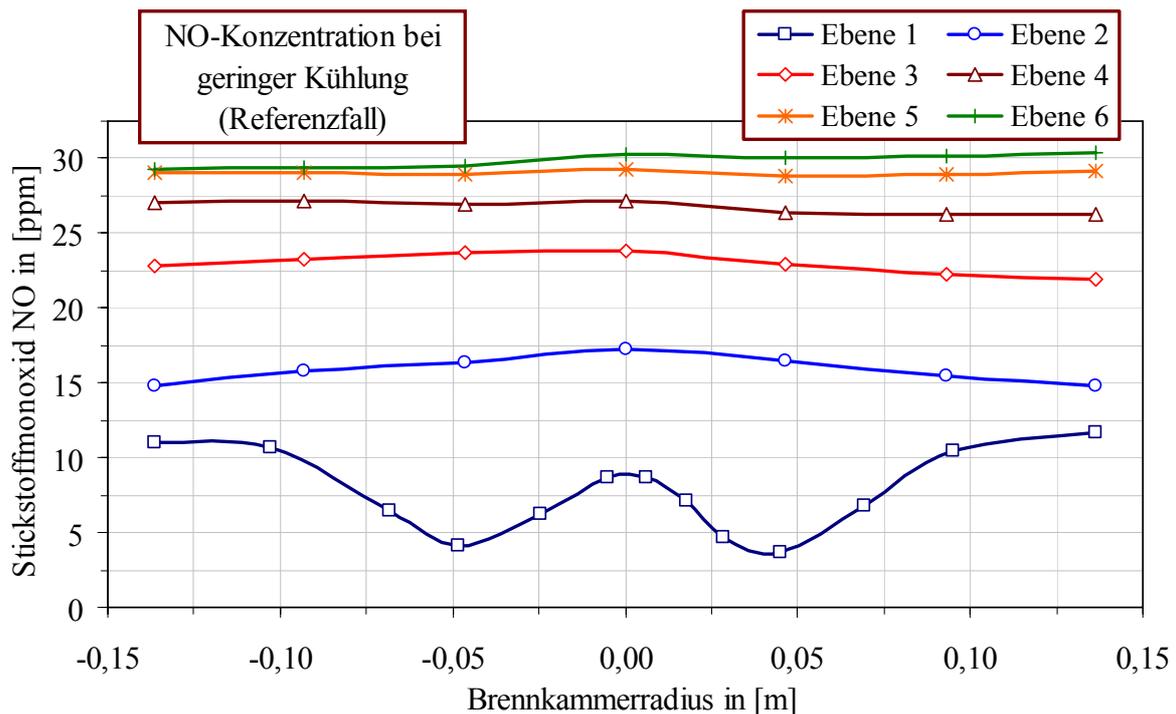


Abb. 5.7.3: NO-Konzentration bei geringer Kühlung der Flamme (Referenzfall) in den Ebenen 1 bis 6 der Brennkammer.

Einfluss der abschnittweisen Kühlung auf die NO-Konzentration in der Brennkammer

Abschließend werden die Auswirkungen der abschnittweisen Kühlung auf die NO-Konzentration direkt in der Flamme aufgezeigt. Dazu sind in Abb. 5.7.4 die durch die Kühlung verursachten Änderungen des NO-Gehalts in der Brennkammer gegenübergestellt.

Kühlung der Reaktionszone (Abschnitte 1 und 2):

Die starke Kühlung in der Reaktionszone (von V 1.1 nach V 1.3) bewirkt eine Absenkung des NO-Gehalts in den Ebenen 1 und 2 um etwa 16 Prozent. Das entspricht einem Absolutwert von 2,8 ppm in der Ebene 2. Ein Großteil der gesamten NO-Reduktion (3,5 ppm im Rauchgas, siehe Abb. 5.7.1) wird also bereits in den ersten beiden Abschnitten beobachtet. Der Einfluss auf die NO-Konzentration in den nachfolgenden Abschnitten fällt wesentlich geringer aus.

Kühlung der Ausbrandzone (Abschnitte 3 und 4):

Bei der Kühlung der Ausbrandzone ist zu beobachten, dass durch die Temperaturabsenkung in den vorangehenden Abschnitten 1 und 2 ein Teil der gesamten NO-Reduktion schon in diesen beiden Abschnitten stattfindet (1,5 ppm NO bis Ebene 2, von insgesamt 3,8 ppm; von V 2.1 nach V 2.3). Bis zur Ebene 5 wird die NO-Konzentration ausgehend vom Referenzfall um 3,6 ppm abgesenkt (V 2.3). Der Einfluss auf die Vorgänge in den nachfolgenden Abschnitten ist gering.

Kühlung der Rauchgaszone (Abschnitte 5 und 6):

Hier ist eine Reduzierung des NO-Gehalts in den Ebenen 1 bis 3 nicht feststellbar. Jedoch sinkt die NO-Konzentration in den Ebenen 4 und 5. Auch bei der Kühlung im Bereich moderater Rauchgastemperaturen wird ein großer Teil der NO-Minderung durch die Beeinflussung der vorangehenden heißen Flammenzonen bewirkt.

Kühlung aller Flammenzonen (Abschnitte 1 bis 6):

Der NO-Gehalt im Rauchgas sinkt durch starke Kühlung aller Flammenzonen (V 4.1 nach V 4.3) um insgesamt 6,5 ppm ab (siehe Abb. 5.7.1). Es ist zu beobachten, dass die Reduktion hauptsächlich in den ersten 3 Abschnitten der Brennkammer, also in den heißen Zonen der Flamme, abläuft. Ab Ebene 5 ist keine weitere nennenswerte Absenkung des NO-Gehalts feststellbar.

Erkenntnisse aus den ortsaufgelösten NO-Messungen:

- Ca. 75 Prozent des Stickstoffmonoxids im Rauchgas werden bis zur Ebene 3 in den heißen Flammenzonen mit Temperaturspitzen über 1750 K und nachweisbarer Konzentration an CH-Radikalen gebildet.
- Die NO-Reduktion bei direkter Kühlung der Flamme findet hauptsächlich in den Abschnitten 1 bis 3 statt. Dies sind die Flammenzonen, in denen der Großteil des Brennstoffumsatzes erfolgt.
- Das Reduktionspotential nach Ebene 5 ist nahezu null.
- Eine wichtige Rolle bei der Verminderung des NO-Gehalts in der Flamme spielt die Beeinflussung vorangehender Abschnitte in denen hohe Temperaturen vorliegen.

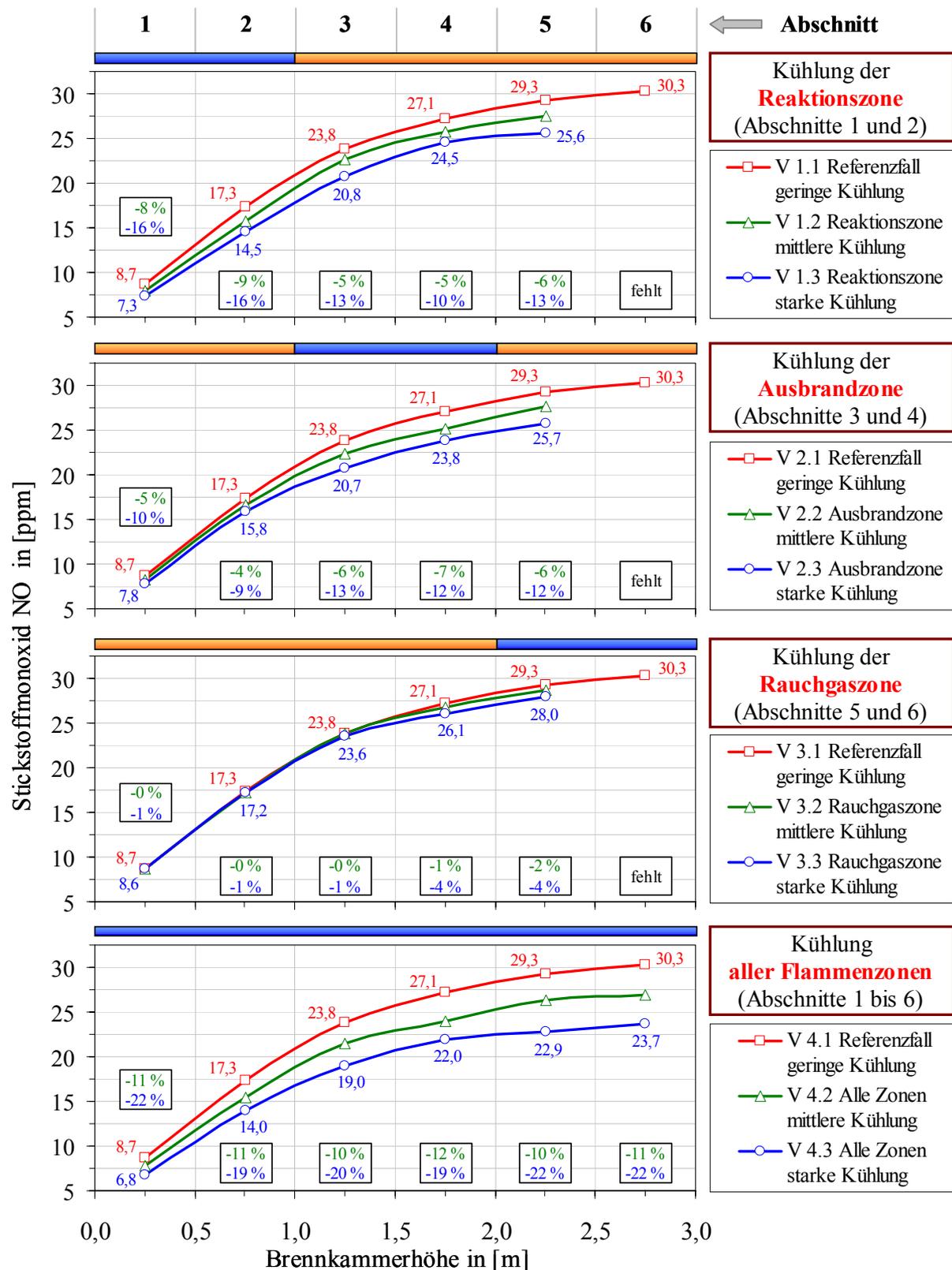


Abb. 5.7.4: Änderung der NO-Konzentration in den unteren 6 Abschnitten der Brennkammer (jeweils Flammenmitte) in Abhängigkeit von der Kühlung der verschiedenen Flammenzonen. Abschnittweise Kühlung im Bereich der Reaktionszone, Ausbrandzone, Rauchgaszone und Kühlung aller Flammenzonen.

Die in der Versuchsbrennkammer gewonnenen Ergebnisse und daraus abgeleitete Erkenntnisse über den Verbrennungsprozess und die Bildung von Stickstoffmonoxid dienen als Grundlage für die Entwicklung und Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen. Alle Messergebnisse sind in einer umfangreichen Datenbank zusammengestellt und werden zur Durchführung von Benchmarks im Internet unter

www.combustion-database.com

bereitgestellt [168].

6 Zusammenfassung

Für die Optimierung von Brennern und Feuerungen hinsichtlich Effizienz und Schadstoffbildung sind heute computergestützte Rechenprogramme unverzichtbar. Das Erstellen der hierfür erforderlichen mathematisch-physikalischen CFD-Verbrennungsmodelle erfordert eine detaillierte Kenntnis über den Ablauf des Verbrennungsprozesses (CFD, Computational Fluid Dynamics). Anhand von Versuchsdaten müssen die Modelle, die den Verbrennungsprozess und die Schadstoffbildung (insbesondere Stickstoffmonoxid NO) vereinfacht beschreiben, validiert werden. Hier ermöglichen laseroptische Messverfahren sowohl qualitativ als auch quantitativ hochwertige Messungen der verbrennungsrelevanten Größen in der reagierenden Strömung.

Messungen in Laborflammen mit einem mittelbandigen OPO-Lasersystem

In dieser Arbeit wurde zunächst untersucht, wie sich ein **durchstimmbares mittelbandiges OPO-Lasersystem** optimal zum Nachweis verbrennungsrelevanter Spezies in einer Flamme einsetzen lässt. Der weite Abstimmbereich der Anregungswellenlängen des OPO-Lasers im sichtbaren (VIS) von 670 nm bis 420 nm und im ultravioletten Bereich (UV) von 330 nm bis 210 nm bietet hier außerordentliche Möglichkeiten. Mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) konnten die Moleküle NO, CO, OH, O₂, CH, C₂ und CN in verschiedenen Laborflammen nachgewiesen werden (CH₄/Luft-, H₂/O₂- und C₂H₂/O₂-Flamme). Bei der Verwendung eines mittelbandigen Lasers werden meist mehrere Rotationslinien einer Spezies simultan angeregt (z.B. beim NO-Molekül oder OH-Radikal). In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Quantifizierung der NO-LIF-Signale bei Anregung mit einem mittelbandigen Laser vorgestellt. Das Verfahren berücksichtigt die simultane Anregung verschiedener Rotationslinien und konnte erfolgreich zur Bestimmung der NO-Konzentration eingesetzt werden.

Die Mittelbandigkeit des OPO-Laserlichts von ca. 5 bis 8 cm⁻¹ ermöglicht nur in wenigen Fällen die Anregung einer einzelnen Spezies. Zur Visualisierung der Spezies-Verteilungen brachten die Experimente in den Laborflammen Erkenntnisse über die Lage der verschiedenen Emissionen, die Trennbarkeit der Signale und die Signalintensität bei simultaner Anregung mehrerer Rotationslinien einer Spezies. Mit Hilfe von Absorptions-Emissions-Spektren (AES) wurden Anregungsstrategien für einen selektiven Nachweis der Spezies aufgezeigt. Weiterhin wurden Anregungswellenlängen angegeben, bei denen die verschiedenen LIF-Signale voneinander trennbar sind.

Stickstoffmonoxid-Molekül

Mit dem OPO-Laser ist es möglich, die elektronischen Übergänge der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ (0,4), (0,3), (0,2), (0,1), (0,0) und (1,0) γ -Banden des Stickstoffmonoxids anzuregen. Die NO-LIF-Signale überlagern sich zum Teil mit O₂-LIF, OH-LIF und breitbandiger LIF kohlenstoffhal-

tiger Moleküle. Besonders geeignet für einen selektiven Nachweis des NO-Radikals sind die NO-Übergänge in der $A \leftarrow X$ (0,1) Vibrationsbande bei 236 nm und in der (0,0) Bande bei 226 nm. Es werden hohe LIF-Signalintensitäten erreicht, die Absorption des Laserlichts in der Flamme ist gering bis mäßig und die NO-LIF-Signale lassen sich bei den angegebenen Wellenlängen selektieren. Das Messen der NO-Verteilung in der $A \leftarrow X$ (0,2) Bande bei 247 nm und in der (1,0) Bande bei 215 nm ist mit dem OPO-Laser noch bedingt möglich. Nachteile im Vergleich zu den (0,1) und (0,0) Vibrationsbanden sind die geringere NO-LIF-Ausbeute in der (0,2) Bande und die stärkere Laserstrahlabsorption im Bereich der (1,0) Bande.

Kohlenmonoxid-Molekül

Das Kohlenmonoxids-Molekül kann mit dem OPO-Lasersystem in drei verschiedenen Vibrationsbanden nachgewiesen werden. Dies sind die $B \leftarrow X$ (0,0) Übergänge bei 230,16 nm, die $B \leftarrow X$ (1,1) Übergänge bei 230,30 nm und die $C \leftarrow X$ (0,0) Übergänge bei 217,64 nm. Die Überlagerung der CO-LIF-Signale mit NO-LIF, O_2 -LIF, C_2 -LIF oder breitbandigen Fluoreszenzen erschweren ein selektives Messen von CO. Bei der Anregung im CO $B \leftarrow X$ (0,0) Band wurden die Fluoreszenzen in der $B \rightarrow A$ (0,0) Angström-Bande bei 451 nm und in der (0,1) Angström-Bande bei 483 nm als brauchbar identifiziert.

OH-Radikal

Zur Bestimmung der OH-Verteilung mit dem mittelbandigen OPO-Lasersystem sind die Anregungswellenlängen in der OH $A \leftarrow X$ (1,0) Bande im Bereich um 282 nm und in der (2,0) Bande um 262 nm den anderen Übergängen (z.B. OH $A \leftarrow X$ (0,0)) vorzuziehen. Die auftretenden Fluoreszenzen sind zum Rayleigh-Streulicht spektral verschoben. Auch sind die erreichbaren LIF-Signalintensitäten in diesen Bändern hoch und die Absorption des Laserstrahls gering. Ein Nachteil sind die in Richtung UV-Anregungswellenlängen stärker werdenden O_2 -Fluoreszenzen der $B \leftarrow X$ Schumann-Runge-Bänder, die das OH-LIF-Signal stören. Hier zeigen die Absorptions-Emissions-Spektren die Wellenlängenbereiche auf, in denen sich die Signale überlagern oder sich trennen lassen. Ungeeignet zum Messen der OH-Radikale mit dem OPO-System ist der prädissoziierende OH $A \leftarrow X$ (3,0) Übergang. Die Signalintensitäten, die erreicht werden, sind zum einen gering, zum anderen überlagern sich die OH-Emissionen mit NO-LIF und O_2 -LIF.

CH-Radikal

Für den spektroskopischen Nachweis des CH-Radikals ist der $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi$ (0,0) Übergang bei 431 nm von Bedeutung. In den Experimenten ist es gelungen, die CH-Fluoreszenzen vom unerwünschten Rayleigh-Streulicht über die Belichtungszeit des Bildverstärkers zu trennen, da die Signale zum Teil zeitversetzt auftreten. Aufgrund der geringen CH-Konzentration in den Flammen sind die elektronischen Übergänge im OPO-Anregungswellenlängenbereich um 431,4 nm wegen der hohen Signalintensität von Vorteil.

C_2 -Radikal

Nahezu im gesamten Anregungs-Wellenlängenbereich des OPO-Lasers (UV und VIS) sind C_2 -LIF-Signale zu finden. Diese Signale stören zum Teil die LIF-Messungen anderer Spezies. Mit Hilfe der Absorptions-Emissions-Spektren wurde die genaue Lage der C_2 -Fluoreszenzen aufgezeigt um eventuell auftretende Störeinflüsse vermeiden zu können.

CN-Radikal

Aufgrund der hohen Signalintensität die mit dem mittelbandigen OPO-System im CN B \leftarrow X (0,1) Band bei 421,9 nm zu erreichen ist, eignen sich diese Übergänge zum Messen der CN-Radikal-Verteilung. CN-LIF überlagert sich jedoch zum Teil mit C₂-LIF.

Abschnittweise Kühlung von Flammenzonen einer 200 kW Erdgasflamme

Mit Hilfe der Erkenntnisse aus den Messungen in den Laborflammen war es möglich, das OPO-Lasersystem zum Nachweis verbrennungsrelevanter Spezies in einer technischen Flamme einzusetzen. In einer 200 kW Erdgas-Luft-Flamme wurde der Einfluss einer abschnittweisen direkten Kühlung einzelner Flammenzonen auf die Stickoxidbildung untersucht und quantifiziert. Aus den Ergebnissen konnte eine Datenbank erstellt werden, die dem Entwickler von CFD-Verbrennungsmodellen ein Werkzeug zur Validierung von Modellen an die Hand gibt.

Die direkte Kühlung der Flamme beeinflusst den örtlichen Wärmeentzug aus der Flamme und somit die Temperaturverteilung, den Reaktionsverlauf und die Bildung von Stickstoffmonoxid. Zur Quantifizierung des örtlichen Wärmeentzugs und dessen Auswirkung auf die Schadstoffbildung wurde eine Versuchsbrennkammer errichtet, die eine abschnittweise unterschiedlich starke Kühlung von Reaktionszone, Ausbrandzone und Rauchgaszone ermöglicht. Um den Wärmeentzug aus der Flamme in den verschiedenen Flammenzonen unabhängig voneinander beeinflussen zu können wurde ein Stufenbrenner mit einer lang gestreckten, weichen Flamme verwendet (Zuströmung der Verbrennungsluft ohne Drall).

Die Untersuchungen geben detaillierte Auskunft über den Verbrennungsverlauf und die Bildung von Stickstoffmonoxid. Die angeführten Zahlenwerte gelten für den eingesetzten Stufenbrenner und die gewählten Randbedingungen.

Erkenntnisse aus den Messungen in der 200 kW Versuchsbrennkammer:

- In der Reaktionszone konnten mit der linearen Raman-Spektroskopie zeitlich gemittelte Flammentemperaturen von etwa 1670 K bestimmt werden. Erst zeitaufgelöste Messungen mit Hilfe der Rayleigh-Spektroskopie brachten Erkenntnisse über die Temperaturverteilung in der Brennkammer. Temperaturspitzen von über 1750 K (signifikante NO-Bildungsraten) wurden hauptsächlich in der Reaktionszone und zum Teil noch in der Ausbrandzone gemessen.
- Die Verteilung der Majoritätsspezies zeigt, dass die Umsetzung des Erdgases in die Rauchgasprodukte bereits zu Beginn der Ausbrandzone (Ebene 3) nahezu abgeschlossen ist.
- Das CH-Radikal, verantwortlich für die Bildung von promptem NO und Indikator für die Flammenfront, kommt nur in der Reaktionszone vor. Demgegenüber kann das OH-Radikal auch noch in der Ausbrandzone in merklichem Maße nachgewiesen werden.
- Ca. 75 Prozent des Stickstoffmonoxids im Rauchgas werden bis zur Ebene 3 (Anfangsbereich der Ausbrandzone), in den heißen Flammenzonen mit Temperaturspitzen über 1750 K und nachweisbarer Konzentration an CH-Radikalen, gebildet.
- Für die alleinige Bildung von thermischem NO in der Flamme sind die gemessenen NO-Reduktionen von etwa 20 Prozent bei einer Absenkung der Flammentemperatur

um durchschnittlich 130 K zu gering. Ursache könnte ein erhöhter Anteil an promptem NO sein.

- Die stärkste Reduzierung des NO-Gehalts bei abschnittweiser Kühlung der Flamme erreicht man durch Kühlung der Reaktionszone und der Ausbrandzone, also den Flammzonen mit den höchsten Temperaturen und den größten Temperaturschwankungen. Dabei ist das Reduktionspotential in den beiden Zonen in etwa gleich groß.
- Die NO-Reduktion findet hauptsächlich in der Reaktionszone und zu Beginn der Ausbrandzone statt (Abschnitte 1 bis 3). Dies sind die Flammzonen, in denen der Großteil des Brennstoffumsatzes erfolgt. Das Reduktionspotential in der Ausbrandzone ist nahezu null.
- Eine wichtige Rolle bei der Verringerung des NO-Gehalts spielt die Abstrahlung in den der Kühlung vorangehenden Abschnitten. Durch diese Wärmeabstrahlung aus der heißen Flamme in Richtung der gekühlten Bereiche wird bereits vor der eigentlichen Kühlzone eine Reduktion des NO-Gehalts in der Flamme erzielt.

Online-Datenbanken

Die in dieser Arbeit beschriebenen Absorptions-Emissions-Spektren stellen eine Auswahl aus einer Vielzahl von Experimenten dar, die in Laborflammen durchgeführt wurden. Der gesamte Datensatz ist in einer Datenbank zusammengestellt. Mit Hilfe der Datenbank können ausführliche Informationen über die Anregungs- und Emissionswellenlängen der Spezies, die Signalintensitäten und die Überlagerung von LIF-Signalen sowie weitere Daten abgerufen werden.

Die in der Versuchsbrennkammer gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse über den Verbrennungsprozess und die Bildung von Stickstoffmonoxid dienen als Grundlage für die Entwicklung und Validierung von CFD-Verbrennungsmodellen. Dazu wurden die Messergebnisse zu einer umfangreichen Datenbank aufbereitet. Die Datenbank stellt ein nützliches Werkzeug für den Entwickler von Verbrennungsmodellen dar und dient zur Durchführung von Benchmarks.

Die Datenbanken sind im Internet unter

www.combustion-database.com

bereitgestellt [168].

A Anhang

Die Anregungsspektren des $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ γ -Systems des Stickstoffmonoxids sind im Abschnitt A.1 dargestellt.

In Abschnitt A.2 sind die an den einzelnen Peaks beteiligten Rotationslinien des $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Systems des OH-Radikals bezeichnet. Die einzelnen Peaks in den Spektren sind nummeriert und die jeweils beteiligten Rotationslinien identifiziert. Die in den Tabellen grau hinterlegten Rotationslinien sind die jeweils intensivsten Übergänge eines Peaks (alle Rotationslinien mit einer Intensität von 50 bis 100 % der stärksten Rotationslinie des Peaks, berechnet bei 2000 K [111], T_{vib} und T_{rot} im thermischen Gleichgewicht). Rotationslinien mit einer Intensität < 10 % sind kursiv dargestellt, alle anderen in normaler Schrift.

Die Tabelle A.3.1 in Abschnitt A.3 gibt einen Überblick über die intensivsten Bandenköpfe im $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ Schumann-Runge System. In Abschnitt A.4 sind Absorptions-Emissions-Spektren der $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ Swan-Banden des C_2 -Radikals dargestellt.

A.1 Die $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Banden des NO-Radikals, angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem

A.1.1 Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,4)$ und $(1,5)$ Banden von NO

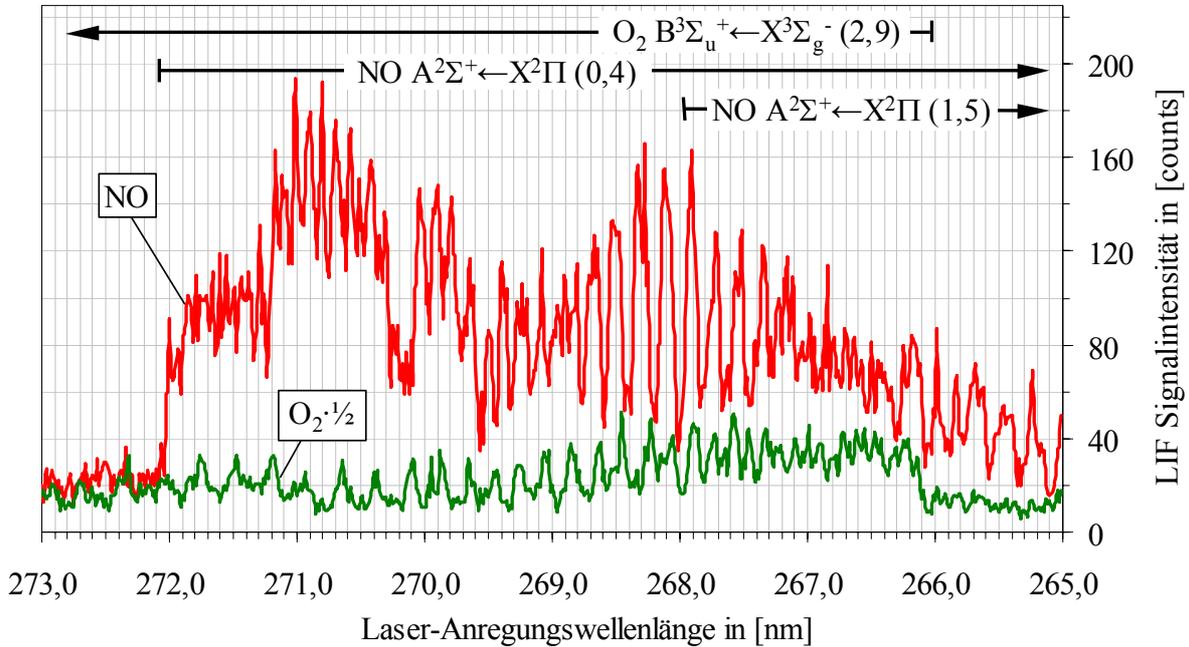


Abb. A 1: Anregungsspektrum des NO-Radikals im $A \leftarrow X(0,4)$ und $(1,5)$ Band und des O₂-Moleküls im $B \leftarrow X(2,9)$ Band einer H₂/O₂-Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 273,0 nm bis 265,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Die NO-Emissionen sind im $(0,1)$ Band, die O₂-Fluoreszenzen der Schumann-Runge-Bänder im $(2,7)$ Band aufsummiert.

A.1.2 Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,3)$ Bande von NO

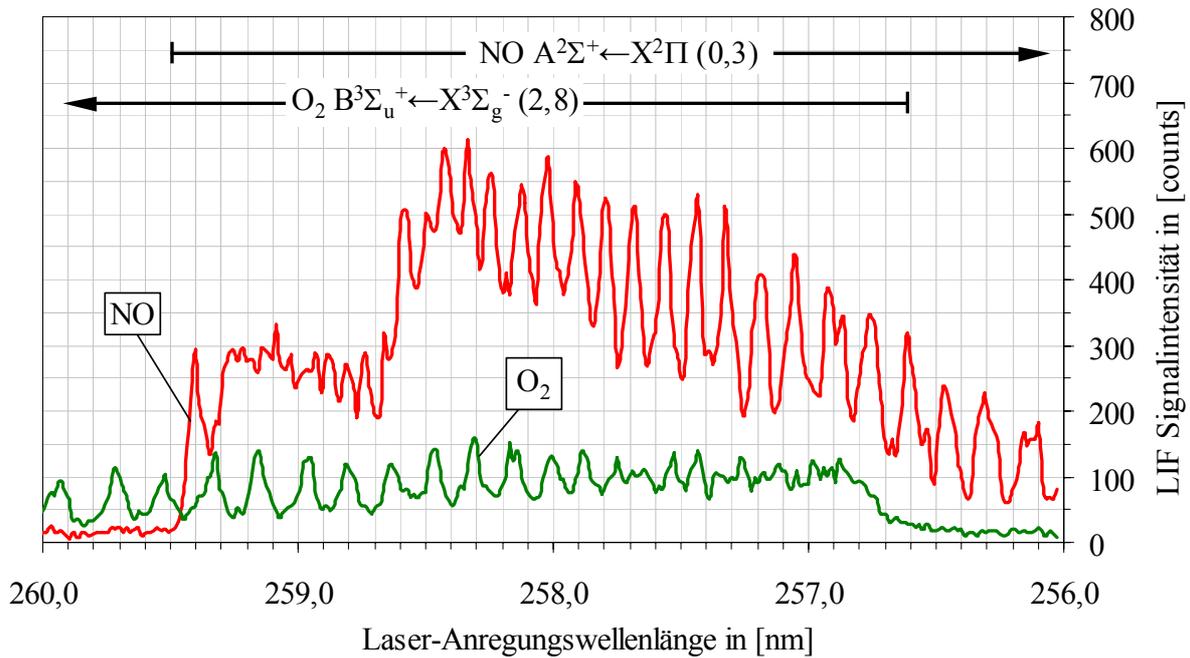


Abb. A 2: Anregungsspektrum des NO-Radikals im $A \leftarrow X(0,3)$ Band und des O₂-Moleküls im $B \leftarrow X(2,8)$ Band einer H₂/O₂-Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 260,0 nm bis 256,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Die NO-Emissionen sind im (0,1) Band, die O₂-Fluoreszenzen der Schumann-Runge-Bänder im (2,7) Band aufsummiert.

A.1.3 Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,2)$ und $(1,3)$ Banden von NO

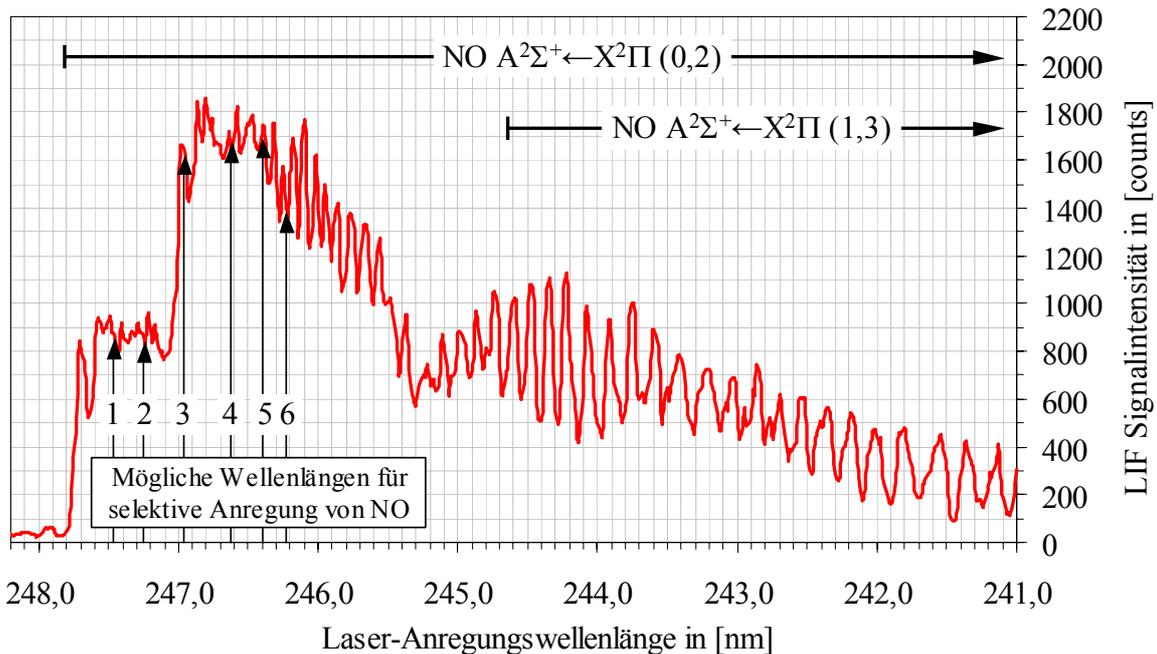


Abb. A 3: Anregungsspektrum des NO-Radikals im $A \leftarrow X(0,2)$ und $(1,3)$ Band einer H_2/O_2 -Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 248,2 nm bis 241,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Die NO-Emissionen wurden im $(0,3)$ Band aufsummiert. Mögliche Wellenlängen für eine selektive Anregung von NO sind mit 1 bis 6 gekennzeichnet. Die am Übergang beteiligten Rotationslinien sind im Folgenden aufgeführt (Linienbreite des Lasers: 7 cm^{-1} FWHM).

An Übergängen beteiligte Rotationslinien (berechnet mit Lifbase [111]):

Wellenlänge mit 1 gekennzeichnet, bei $247,47\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($247,67\text{ nm}$ nach Lifbase):

$Q_{12}(9,5)$, $P_2(9,5)$, $R_{12}(3,5)$, $Q_2(3,5)$, $P_{12}(20,5)$, $Q_{12}(10,5)$, $P_2(10,5)$, $R_2(1,5)$, $R_{12}(4,5)$, $Q_2(4,5)$, $Q_{12}(11,5)$, $P_2(11,5)$, $P_{12}(21,5)$, $R_{12}(5,5)$, $Q_2(5,5)$, $R_2(2,5)$.

Wellenlänge mit 2 gekennzeichnet, bei $247,24\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($247,38\text{ nm}$ nach Lifbase):

$R_2(6,5)$, $Q_{12}(17,5)$, $P_2(17,5)$, $P_{12}(26,5)$, $Q_2(11,5)$, $R_{12}(11,5)$, $R_2(7,5)$, $Q_{12}(18,5)$, $P_2(18,5)$.

Wellenlänge mit 3 gekennzeichnet, bei $246,97\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($247,16\text{ nm}$ nach Lifbase):

$R_2(9,5)$, $P_1(8,5)$, $P_1(7,5)$, $R_{12}(14,5)$, $Q_2(14,5)$, $P_1(9,5)$, $P_1(6,5)$, $P_1(10,5)$, $P_1(5,5)$, $P_{12}(29,5)$, $P_1(11,5)$, $P_1(4,5)$, $Q_{12}(21,5)$, $P_2(21,5)$, $P_1(12,5)$, $P_1(3,5)$, $R_2(10,5)$, $P_1(13,5)$, $P_1(2,5)$, $R_{12}(15,5)$, $Q_2(15,5)$, $P_1(14,5)$.

Wellenlänge mit 4 gekennzeichnet, bei $246,63\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($246,82\text{ nm}$ nach Lifbase):

$P_1(20,5)$, $Q_1(12,5)$, $P_{21}(12,5)$, $R_{21}(3,5)$, $Q_{12}(25,5)$, $P_2(25,5)$, $P_{12}(33,5)$, $R_1(7,5)$, $Q_{21}(7,5)$, $Q_1(13,5)$, $P_{21}(13,5)$, $P_1(21,5)$, $R_{12}(19,5)$, $Q_2(19,5)$, $R_2(14,5)$, $R_{21}(4,5)$.

Wellenlänge mit 5 gekennzeichnet, bei $246,40\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($246,60\text{ nm}$ nach Lifbase):

$Q_1(16,5)$, $P_{21}(16,5)$, $P_{12}(35,5)$, $R_{12}(21,5)$, $Q_2(21,5)$, $P_1(24,5)$, $R_2(16,5)$, $R_{21}(7,5)$, $R_1(11,5)$, $Q_{21}(11,5)$, $Q_1(17,5)$, $P_{21}(17,5)$, $Q_{12}(28,5)$, $P_2(28,5)$.

Wellenlänge mit 6 gekennzeichnet, bei $246,23\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($246,43\text{ nm}$ nach Lifbase):

$P_1(26,5)$, $R_1(13,5)$, $Q_{21}(13,5)$, $Q_{12}(29,5)$, $P_2(29,5)$, $R_{21}(9,5)$, $Q_1(19,5)$, $P_{21}(19,5)$, $P_{12}(37,5)$, $R_{12}(23,5)$, $Q_2(23,5)$, $R_2(18,5)$, $R_1(14,5)$, $Q_{21}(14,5)$.

A.1.4 Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,1)$ Bande von NO

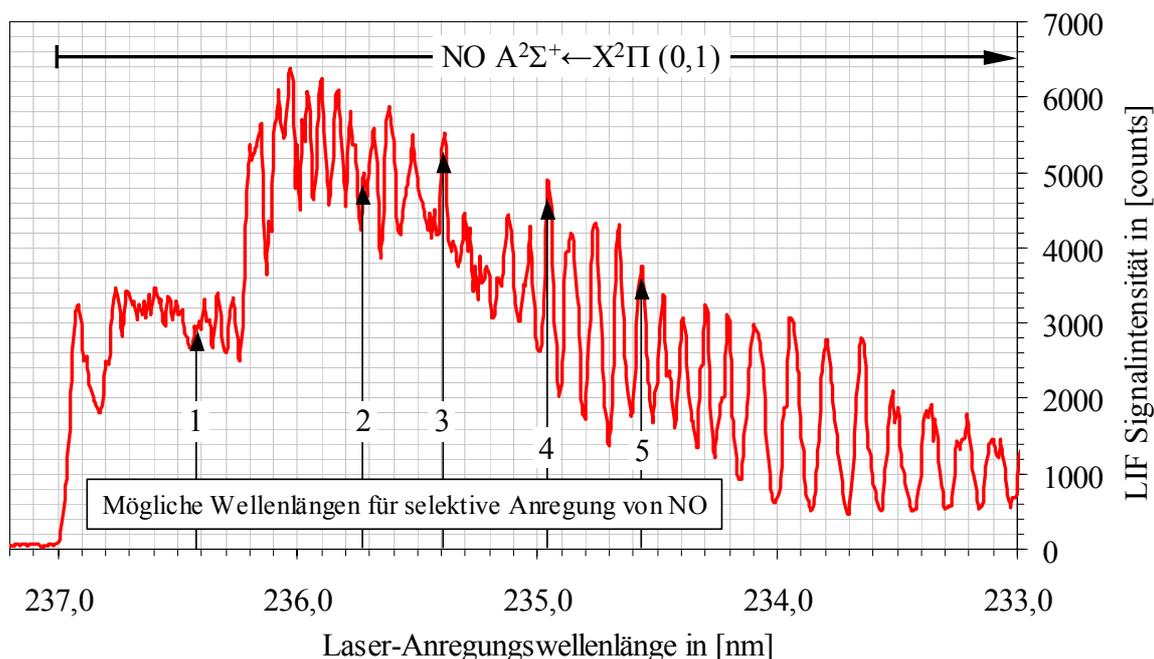


Abb. A 4: Anregungsspektrum des NO-Radikals im $A \leftarrow X(0,1)$ Band einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 237,2 nm bis 233,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Die NO-Emissionen wurden im (0,2) Band aufsummiert. Mögliche Wellenlängen für eine selektive Anregung von NO sind mit 1 bis 5 gekennzeichnet. Die am Übergang beteiligten Rotationslinien sind im Folgenden aufgeführt (Linienbreite des Lasers: 7 cm^{-1} FWHM).

An Übergängen beteiligte Rotationslinien (berechnet mit Lifbase [111]):

Wellenlänge mit 1 gekennzeichnet, bei $236,42\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($236,62\text{ nm}$ nach Lifbase):

$R_{12}(10,5)$, $Q_2(10,5)$, $Q_{12}(17,5)$, $P_2(17,5)$, $R_2(6,5)$, $P_{12}(27,5)$, $R_{12}(11,5)$, $Q_2(11,5)$, $Q_{12}(18,5)$, $P_2(18,5)$, $R_2(7,5)$.

Wellenlänge mit 2 gekennzeichnet, bei $235,72\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($235,87\text{ nm}$ nach Lifbase):

$Q_{12}(28,5)$, $P_2(28,5)$, $R_2(16,5)$, $Q_1(17,5)$, $P_{21}(17,5)$, $Q_1(17,5)$, $R_1(11,5)$, $Q_{21}(11,5)$, $P_1(25,5)$, $R_{21}(7,5)$, $P_{12}(37,5)$, $R_{12}(22,5)$, $Q_2(22,5)$.

Wellenlänge mit 3 gekennzeichnet, bei $235,39\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($235,56\text{ nm}$ nach Lifbase):

$P_1(29,5)$, $R_{21}(11,5)$, $R_{12}(25,5)$, $Q_2(25,5)$, $P_{12}(40,5)$, $Q_1(22,5)$, $P_{21}(22,5)$, $Q_{12}(32,5)$, $P_2(32,5)$, $R_1(16,5)$, $Q_{21}(16,5)$, $P_1(30,5)$, $R_1(20,5)$.

Wellenlänge mit 4 gekennzeichnet, bei $234,96\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($235,15\text{ nm}$ nach Lifbase):

$P_1(34,5)$, $R_{12}(29,5)$, $Q_2(29,5)$, $R_{21}(16,5)$, $Q_1(27,5)$, $P_{21}(27,5)$, $Q_{12}(36,5)$, $P_2(36,5)$, $R_1(21,5)$, $Q_{21}(21,5)$, $P_{12}(44,5)$.

Wellenlänge mit 5 gekennzeichnet, bei $234,57\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($234,76\text{ nm}$ nach Lifbase):

$P_1(38,5)$, $P_{12}(47,5)$, $Q_1(31,5)$, $P_{21}(31,5)$, $R_1(25,5)$, $Q_{21}(25,5)$, $R_{21}(20,5)$, $R_2(27,5)$, $R_{12}(33,5)$, $Q_2(33,5)$.

A.1.5 Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0)$ und $(1,1)$ Banden von NO

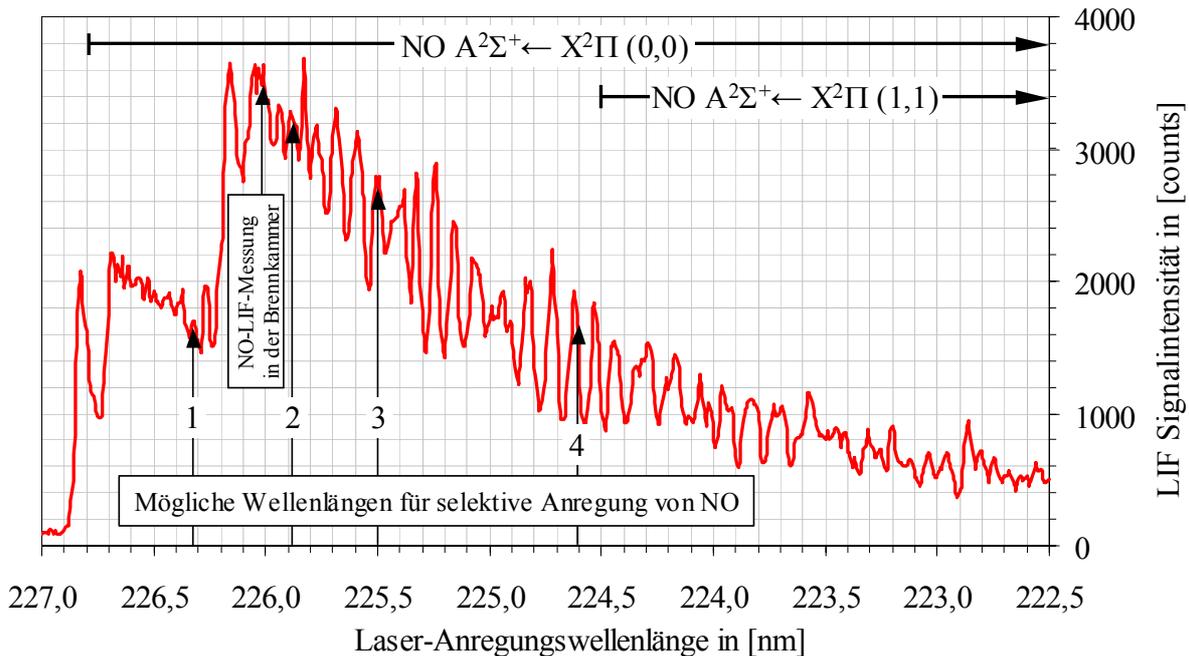


Abb. A 5: Anregungsspektrum des NO-Radikals im $A \leftarrow X(0,0)$ und $(1,1)$ Band einer H_2/O_2 -Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 227,0 nm bis 222,5 nm ($\pm 0,2$ nm). Die NO-Emissionen wurden im $(0,2)$ Band aufsummiert. Mögliche Wellenlängen für eine selektive Anregung von NO sind mit 1 bis 4 gekennzeichnet. Die am Übergang beteiligten Rotationslinien sind im Folgenden aufgeführt (Linienbreite des Lasers: 7 cm^{-1} FWHM). Die Wellenlänge der NO-LIF-Messung in der Brennkammer ist gekennzeichnet.

An Übergängen beteiligte Rotationslinien (berechnet mit Lifbase [111]):

Wellenlänge mit 1 gekennzeichnet, bei $226,32\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($226,5\text{ nm}$ nach Lifbase):

$R_{12}(11,5)$, $Q_2(11,5)$, $Q_{12}(19,5)$, $P_2(19,5)$, $P_{12}(29,5)$, $R_2(7,5)$, $R_{12}(12,5)$, $Q_2(12,5)$, $Q_{12}(20,5)$, $P_2(20,5)$.

Wellenlänge mit 2 gekennzeichnet, bei $225,87\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($226,03\text{ nm}$ nach Lifbase):

$Q_1(13,5)$, $P_{21}(13,5)$, $R_2(14,5)$, $Q_{12}(27,5)$, $P_{12}(36,5)$, $P_2(27,5)$, $R_1(7,5)$, $Q_{21}(7,5)$, $R_{12}(20,5)$, $Q_2(20,5)$, $Q_1(14,5)$, $P_{21}(14,5)$, $P_1(23,5)$, $R_{21}(4,5)$, $R_1(8,5)$, $Q_{21}(8,5)$, $R_2(15,5)$.

Wellenlänge mit 3 gekennzeichnet, bei $225,50\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($225,68\text{ nm}$ nach Lifbase):

$P_1(29,5)$, $Q_1(21,5)$, $P_{21}(21,5)$, $Q_{12}(32,5)$, $P_2(32,5)$, $R_2(19,5)$, $R_1(15,5)$, $Q_{21}(15,5)$, $R_{12}(25,5)$, $Q_2(25,5)$, $P_{12}(41,5)$.

Wellenlänge mit 4 gekennzeichnet, bei $224,61\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($224,80\text{ nm}$ nach Lifbase):

$Q_{12}(41,5)$, $P_2(41,5)$, $R_{12}(34,5)$, $R_1(26,5)$, $Q_{21}(26,5)$, $Q_2(34,5)$, $P_1(40,5)$, $R_2(28,5)$, $R_{21}(21,5)$.

NO-LIF-Messung in der Brennkammer:

Anregungswellenlänge: $226,01\text{ nm} \pm 0,2\text{ nm}$ ($226,172\text{ nm}$ nach Lifbase).

A.1.6 Anregungsspektrum der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$ und $(2,1)$ Banden von NO

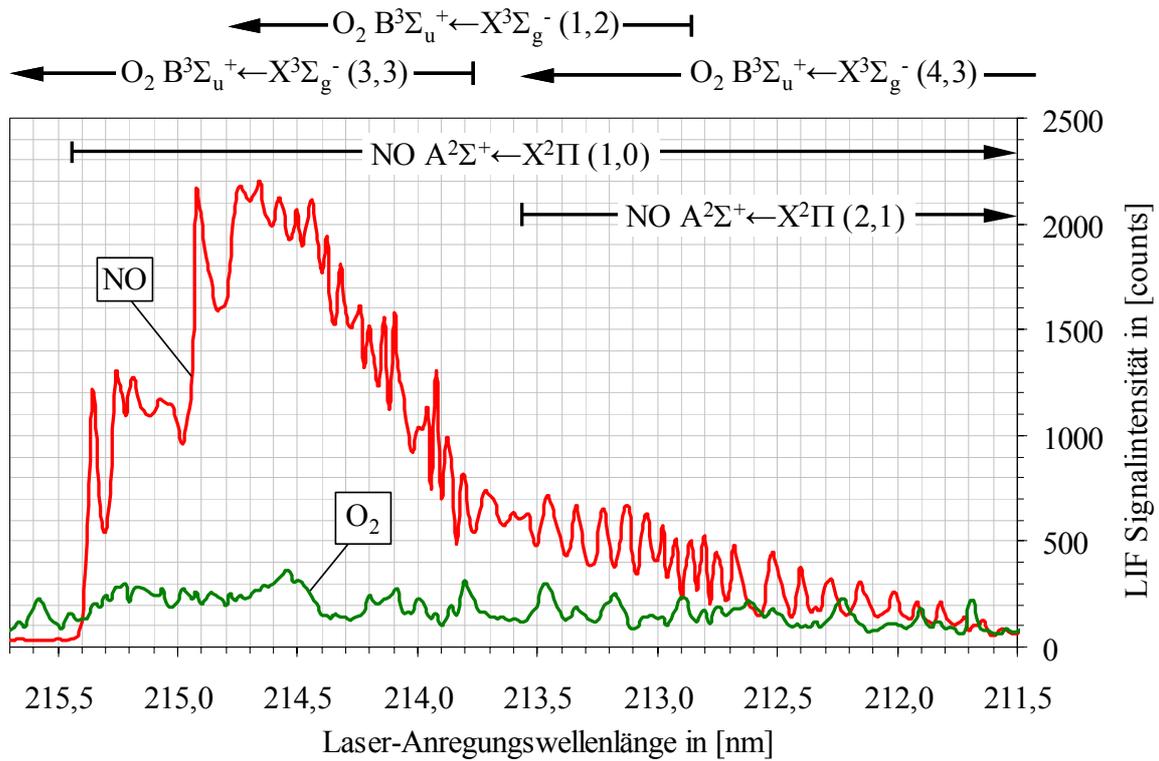


Abb. A 6: Anregungsspektrum des NO-Radikals im $A \leftarrow X(1,0)$ und $(2,1)$ Band und des O₂-Moleküls im $B \leftarrow X(3,3)$ und $(4,3)$ Band einer H₂/O₂-Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 215,7 nm bis 211,5 nm ($\pm 0,2$ nm). Die NO-Emissionen wurden im $(0,3)$ Band aufsummiert, die O₂-Fluoreszenzen der Schumann-Runge-Bänder im $(3,5)$ und $(4,5)$ Band.

A.2 Die $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ Banden des OH-Radikals, angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem

A.2.1 Rotationsübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0,0), (1,1)$ und $(2,2)$ System von OH

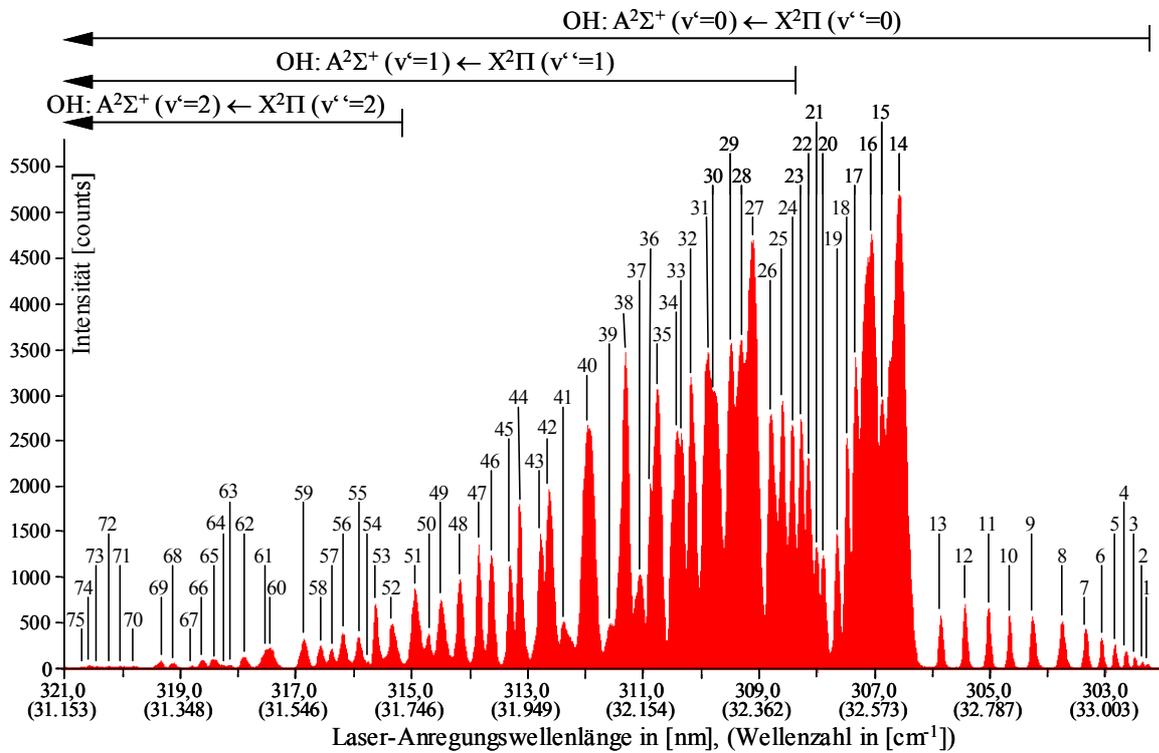


Abb. A 7: Anregungsspektrum des OH-Radikals in einer Methan-Luft-Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 321,0 nm bis 302,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Fluoreszenz-Signale sind im Emissions-Wellenlängenintervall von 306,2 nm bis 307,2 nm gemittelt. Die beteiligten Rotationslinien der nummerierten Peaks sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Peak 1 33.081 $S_{21}(15)$ 33.088,6 $S_{21}(14)$ 33.083,7 $S_{21}(17)$ 33.083,3	Peak 7 32.964 $S_{21}(8)$ 32.956,3	Peak 14 32.617 $S_{21}(1)$ 32.643,4 $R_1(9)$ 32.632,2 $R_1(8)$ 32.630,5 $R_1(10)$ 32.630,5 $R_{21}(9)$ 32.629,9 $R_{21}(8)$ 32.628,4 $R_{21}(10)$ 32.627,9 $R_1(7)$ 32.625,6 $R_1(11)$ 32.625,1 $R_{21}(7)$ 32.623,6 $R_{21}(11)$ 32.622,3 $R_1(6)$ 32.617,5 $R_1(12)$ 32.616,0 $R_{21}(6)$ 32.615,8 $R_{21}(12)$ 32.612,9	Peak 16 32.567 $R_{21}(13)$ 32.599,7 $R_1(4)$ 32.593,1 $R_{21}(4)$ 32.591,9 $R_{21}(10)$ 32.588,6 $R_2(9)$ 32.587,4 $R_1(14)$ 32.585,9 $R_2(11)$ 32.585,6 $R_2(8)$ 32.582,0 $R_2(12)$ 32.578,5 $R_1(3)$ 32.577,6 $R_{21}(3)$ 32.576,6 $R_2(7)$ 32.572,5	Peak 18 32.522 $R_1(1)$ 32.542,5 $R_{21}(1)$ 32.542,0 $R_2(5)$ 32.540,5 $R_1(16)$ 32.539,4 $R_2(15)$ 32.531,5	Peak 22 32.452 $Q_1(2)$ 32.458,6 $Q_{21}(2)$ 32.458,0 $R_2(2)$ 32.455,7
Peak 2 33.072 $S_{21}(13)$ 33.073,8 $S_{21}(18)$ 33.072,6	Peak 9 32.864 $S_{21}(6)$ 32.881,1	Peak 10 32.822 $S_{21}(5)$ 32.838,4	Peak 17 32.538 $R_2(13)$ 32.567,1 $R_1(15)$ 32.564,8 $R_1(2)$ 32.560,5 $R_{21}(2)$ 32.559,7 $R_2(6)$ 32.558,7 $R_2(14)$ 32.551,5	Peak 19 32.503 $R_2(4)$ 32.517,5 $R_1(17)$ 32.509,6 $R_2(16)$ 32.507,0	Peak 23 32.437 $R_2(18)$ 32.444,5 $Q_1(3)$ 32.441,8 $Q_{21}(3)$ 32.441,0 $P_1(1)$ 32.440,6 $R_1(19)$ 32.436,4
Peak 3 33.056 $S_{21}(12)$ 33.059,1 $S_{21}(19)$ 33.056,3	Peak 11 32.783 $S_{21}(4)$ 32.792,8	Peak 12 32.739 $S_{21}(3)$ 32.744,6	Peak 20 32.478 $R_2(3)$ 32.489,5	Peak 21 32.466 $R_2(17)$ 32.478,1 $R_1(18)$ 32.475,3 $Q_1(1)$ 32.474,6 $Q_{21}(1)$ 32.474,2	Peak 24 32.421 $Q_1(4)$ 32.423,6 $Q_{21}(4)$ 32.422,6 $R_2(1)$ 32.415,5
Peak 4 33.040 $S_{21}(11)$ 33.039,9 $S_{21}(20)$ 33.034,3	Peak 13 32.694 $S_{21}(2)$ 32.694,6	Peak 15 32.585 $R_1(5)$ 32.606,6 $R_{21}(5)$ 32.605,1 $R_1(13)$ 32.603,0	Peak 25 32.404 $Q_1(5)$ 32.403,4 $Q_{21}(5)$ 32.402,2		
Peak 5 33.020 $S_{21}(10)$ 33.016,2					
Peak 6 32.994 $S_{21}(9)$ 32.988,3					

*) Rotationslinien der OH A-X (1,1) Bande

**) Rotationslinien der OH A-X (2,2) Bande

Tabelle zu Abb. A 7, Teil 1: OH $A \leftarrow X$ (0,0), (1,1) und (2,2) Übergänge. Identifizierung der Rotationslinien der Peaks in Abb. A 7. Oben links: Peak-Nummerierung. Oben rechts: Gemessene Wellenzahl des Peaks. Lage der Rotationslinien mit Lifbase [111] berechnet.

Peak 26 32.383	Peak 35 32.178	Peak 44 31.934	Peak 50 31.774	Peak 56 31.624	Peak 65 31.403
P ₁ (2) 32.390,9	Q ₁₂ (11) 32.192,4	R ₂ (9)* 31.977,0	Q ₂ (19) 31.781,8	Q ₁ (11)* 31.628,3	P ₁ (17) 31.408,2
Q ₁ (6) 32.380,9	Q ₂ (11) 32.189,8	R ₂ (8)* 31.975,6	O ₁₂ (8) 31.781,5	Q ₂ (10)* 31.628,0	Q ₂ (15)* 31.402,6
Q ₂₁ (6) 32.379,4	Q ₁ (12) 32.186,2	R ₁ (13)* 31.974,5		P ₁₂ (14) 31.620,4	O ₁₂ (12) 31.399,0
	Q ₁₂ (3) 32.185,8	R ₂ (10)* 31.974,0	Peak 51 31.750	P ₂ (14) 31.617,3	Q ₂ (24) 31.398,3
	Q ₂₁ (12) 32.183,4	R ₁ (2)* 31.973,5	Q ₁₂ (2)* 31.772,0	O ₁₂ (3)* 31.610,3	
	P ₁ (6) 32.180,8	R ₂₁ (2)* 31.972,8	Q ₁₂ (3)* 31.771,5		Peak 66 31.384
		R ₂ (7)* 31.969,8	Q ₂ (2)* 31.771,5		Q ₁₂ (6)* 31.385,4
	Peak 36 32.166	R ₂ (11)* 31.966,5	Q ₂ (3)* 31.770,8	Peak 57 31.606	P ₁₂ (17) 31.380,9
	P ₁₂ (5) 32.171,3	Q ₂ (16) 31.963,1	Q ₁ (7)* 31.767,6	P ₁ (6)* 31.604,2	P ₁₂ (9)* 31.380,2
	P ₂ (5) 32.170,3	R ₂ (6)* 31.959,4	Q ₁₂ (1)* 31.766,2	O ₁₂ (10) 31.595,8	P ₂ (9)* 31.378,4
		P ₁₂ (9) 31.959,0	Q ₂₁ (7)* 31.766,0	P ₁₂ (5)* 31.593,4	P ₂ (17) 31.377,2
	Peak 37 32.148	P ₂ (9) 31.957,1	Q ₂ (1)* 31.765,8	P ₂ (5)* 31.592,5	Q ₁ (16)* 31.374,3
	Q ₁₂ (12) 32.154,7	R ₂₁ (1)* 31.957,1	Q ₁₂ (4)* 31.765,3	Q ₂ (11)* 31.590,9	
	Q ₂ (12) 32.151,8	O ₁₂ (6) 31.954,7	P ₁₂ (12) 31.765,0	Q ₁ (22) 31.588,1	Peak 67 31.366
	Q ₁ (13) 32.142,7	R ₂ (12)* 31.954,6	Q ₂ (4)* 31.764,3	Q ₁ (12)* 31.584,9	P ₁ (11)* 31.357,9
	Q ₂₁ (13) 32.139,6		P ₁ (3)* 31.763,0	Q ₂₁ (12)* 31.582,2	Q ₂ (16)* 31.345,5
		Peak 45 31.917	P ₂ (12) 31.762,4		
		R ₂ (5)* 31.944,3	Q ₁₂ (5)* 31.753,8	Peak 58 31.587	Peak 68 31.333
		R ₂ (13)* 31.938,1	Q ₂ (5)* 31.752,6	P ₁ (15) 31.573,1	Q ₁ (25) 31.330,9
	Peak 38 32.121	P ₁ (11) 31.936,8		Q ₂ (22) 31.564,5	P ₁ (18) 31.321,4
	P ₁₂ (6) 32.123,7	Q ₁ (17) 31.933,8	Peak 52 31.711		P ₁₂ (10)* 31.317,7
	P ₁ (7) 32.123,4	R ₂ (4)* 31.924,3	Q ₁ (20) 31.738,3	Peak 59 31.557	P ₂ (10)* 31.315,7
	P ₂ (6) 32.122,5		Q ₁ (8)* 31.737,7	Q ₂ (12)* 31.549,8	Q ₁ (17)* 31.312,0
	O ₁₂ (4) 32.113,2	Peak 46 31.884	Q ₁₂ (6)* 31.737,6	P ₁₂ (6)* 31.546,7	Peak 69 31.312
	Q ₂ (13) 32.110,2	Q ₂ (17) 31.906,5	Q ₂ (6)* 31.736,2	P ₂ (6)* 31.544,8	Q ₂ (25) 31.308,5
		R ₂ (3)* 31.898,9	Q ₂₁ (8)* 31.735,8	P ₁₂ (15) 31.543,6	O ₁₂ (7)* 31.302,0
	Peak 39 32.094	P ₁₂ (10) 31.897,5	P ₁₂ (1)* 31.733,6	P ₂ (15) 31.540,3	O ₁₂ (13) 31.296,7
	Q ₁ (14) 32.095,7	P ₂ (10) 31.895,3	P ₁ (13) 31.726,8	O ₁₂ (4)* 31.540,0	P ₁₂ (18) 31.295,0
	Q ₂₁ (14) 32.092,5	Q ₁ (1)* 31.893,0	Q ₁₂ (7)* 31.717,0	Q ₁ (13)* 31.537,9	P ₂ (18) 31.291,0
		Q ₂₁ (1)* 31.892,7	Q ₂ (7)* 31.715,4		P ₁ (11)* 31.289,3
	Peak 40 32.056	Peak 47 31.861	Q ₂ (20) 31.713,5	Peak 60 31.500	Q ₂ (17)* 31.284,2
	P ₁₂ (7) 32.072,3	Q ₁ (2)* 31.876,7	P ₁ (4)* 31.712,1	Q ₁ (23) 31.506,8	Peak 70 31.268
	P ₂ (7) 32.070,8	Q ₂₁ (2)* 31.876,1		Q ₂ (13)* 31.504,7	P ₁₂ (11)* 31.251,9
	Q ₂ (14) 32.064,9	Q ₁ (18) 31.872,4	Peak 53 31.682	O ₁₂ (11) 31.498,7	P ₂ (11)* 31.249,6
	P ₁ (8) 32.063,7	O ₁₂ (7) 31.869,7	P ₁₂ (2)* 31.707,2	P ₁₂ (7)* 31.494,5	R ₂₁ (15)** 31.246,7
		P ₁ (11) 31.869,4	P ₂ (2)* 31.706,9	P ₂ (7)* 31.493,1	Q ₁ (18)* 31.245,5
	Peak 41 32.011	R ₂ (2)* 31.867,7	Q ₁ (9)* 31.704,6	P ₁ (16) 31.492,1	
	Q ₁ (15) 32.045,3	P ₁ (1)* 31.860,7	P ₁₂ (13) 31.694,2		Peak 61 31.494
	Q ₂₁ (15) 32.041,8	Q ₁ (3)* 31.859,2	P ₂ (13) 31.691,4	Peak 62 31.455	Q ₁ (14)* 31.487,2
	O ₁₂ (5) 32.036,0	Q ₂₁ (3)* 31.858,5	Q ₂ (8)* 31.690,3	O ₁₂ (5)* 31.464,8	P ₁ (8)* 31.486,5
			O ₁₂ (9) 31.690,1	P ₁₂ (16) 31.463,7	Q ₂ (23) 31.483,6
	Peak 42 31.986	Peak 48 31.828	Peak 54 31.668	P ₂ (16) 31.460,2	
	R ₁ (8)* 32.025,1	Q ₂ (18) 31.846,1	O ₁₂ (2)* 31.675,1	Q ₂ (14)* 31.455,7	Peak 72 31.226
	R ₁ (7)* 32.023,8	Q ₁ (4)* 31.840,0	P ₁₂ (3)* 31.674,6		Q ₂ (18)* 31.218,7
	R ₁ (9)* 32.022,7	Q ₂₁ (4)* 31.839,0	P ₂ (3)* 31.674,1	Peak 63 31.430	P ₁ (12)* 31.217,8
	R ₁ (6)* 32.019,2	P ₁₂ (11) 31.832,8	Q ₁ (10)* 31.668,1	P ₁₂ (8)* 31.432,7	O ₁₂ (8)* 31.215,0
	P ₁₂ (8) 32.017,3	P ₂ (11) 31.830,4	Q ₂₁ (10)* 31.665,9	Q ₁ (15)* 31.432,7	Q ₂ (26) 31.214,1
	R ₁ (10)* 32.016,7	R ₂ (1)* 31.830,0	Q ₁ (21) 31.665,3		Peak 73 31.206
	Q ₂ (15) 32.015,9	Q ₁ (5)* 31.818,5	Q ₁₂ (9)* 31.663,2	Peak 64 31.417	P ₁₂ (19) 31.206,0
	P ₁ (8) 32.015,6	Q ₂₁ (5)* 31.817,3	Q ₂ (9)* 31.661,2	P ₁ (9)* 31.423,6	P ₂ (19) 31.201,8
	R ₁ (5)* 32.011,6			Q ₁ (24) 31.421,1	
	R ₂₁ (5)* 32.010,2	Peak 49 31.795	Peak 55 31.652		Peak 74 31.193
		P ₁ (2)* 31.812,3	P ₁ (5)* 31.659,3		O ₁₂ (14) 31.192,0
	Peak 43 31.971	Q ₁ (19) 31.807,3	P ₁ (14) 31.651,3	Peak 65 31.417	Peak 75 31.179
	R ₁ (11)* 32.006,7	P ₁ (12) 31.799,4	Q ₂ (21) 31.641,1	P ₁ (9)* 31.423,6	P ₁₂ (12)* 31.182,6
	P ₁ (9) 32.001,5	Q ₁ (6)* 31.794,5	P ₁₂ (4)* 31.636,5	Q ₁ (24) 31.421,1	P ₂ (12)* 31.180,1
	R ₁ (4)* 32.001,1	Q ₂₁ (6)* 31.793,1	P ₂ (4)* 31.635,7		Q ₁ (6)** 31.177,5
	R ₂₁ (4)* 31.999,9				
	R ₁ (12)* 31.992,7				
	Q ₁ (16) 31.991,4				
	R ₁ (3)* 31.988,2				
	R ₂₁ (3)* 31.987,3				

* Rotationslinien der OH A-X (1,1) Bande ** Rotationslinien der OH A-X (2,2) Bande

Tabelle zu Abb. A 7, Teil 2: OH A←X (0,0), (1,1) und (2,2) Übergänge. Identifizierung der Rotationslinien der Peaks in Abb. A 7. Oben links: Peak-Nummerierung. Oben rechts: Gemessene Wellenzahl des Peaks. Lage der Rotationslinien mit Lifbase [111] berechnet.

A.2.2 Rotationsübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(1,0)$ und $(2,1)$ System von OH

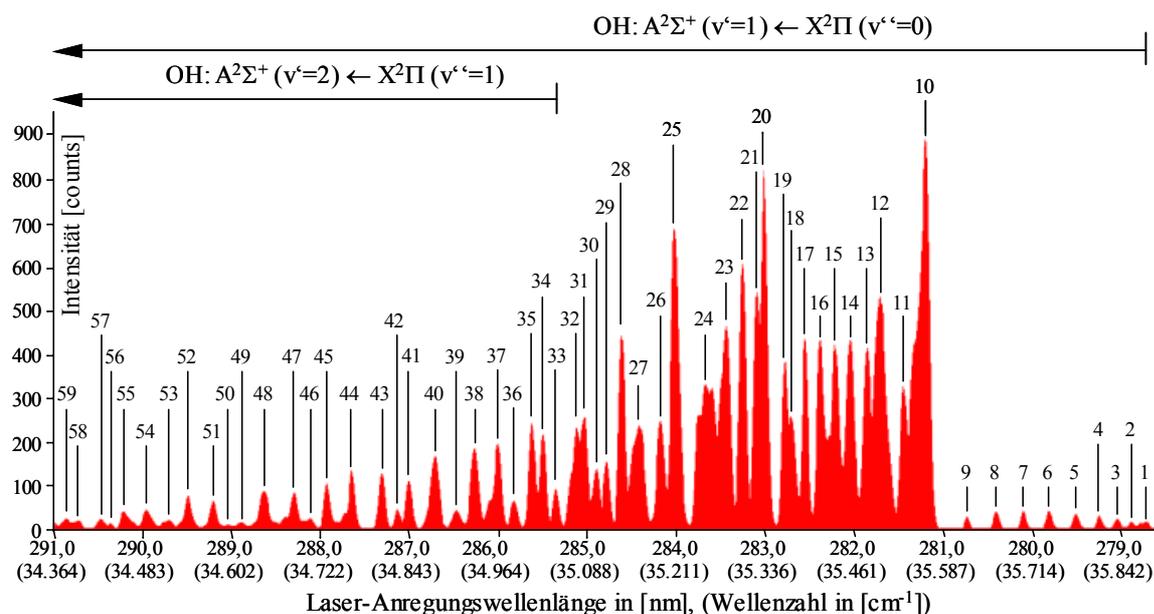


Abb. A 8: Anregungsspektrum des OH-Radikals in einer Methan-Luft-Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 291,0 nm bis 278,5 nm ($\pm 0,2$ nm). Fluoreszenz-Signale sind im Emissions-Wellenlängenintervall von 305,0 nm bis 317,0 nm gemittelt. Die beteiligten Rotationslinien der nummerierten Peaks sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Peak 1 35.878 S ₂₁ (11) 35.876,9 S ₂₁ (10) 35.874,8 S ₂₁ (12) 35.872,9 S ₂₁ (9) 35.866,9 S ₂₁ (13) 35.862,6	Peak 9 35.621 S ₂₁ (1) 35.621,9	R ₂ (6) 35.500,6 R ₂ (8) 35.495,6 R ₂ (5) 35.494,0	Peak 17 35.391 R ₂ (1) 35.399,1 Q ₁ (4) 35.395,4 Q ₂₁ (4) 35.394,5	Peak 22 35.303 Q ₁₂ (5) 35.303,5 P ₁₂ (1) 35.302,7 Q ₂ (5) 35.302,3 Q ₁ (7) 35.297,6 Q ₂₁ (7) 35.296,0 R ₂ (15) 35.293,7	Peak 26 35.188 P ₁₂ (4) 35.193,3 P ₂ (4) 35.192,5
Peak 2 35.858 S ₂₁ (8) 35.853,2 S ₂₁ (14) 35.845,9	Peak 10 35.562 R ₁ (5) 35.560,0 R ₁ (6) 35.559,3 R ₂₁ (5) 35.558,6 R ₂₁ (6) 35.557,6 R ₁ (4) 35.556,6 R ₂₁ (4) 35.555,4 R ₁ (7) 35.554,0 R ₂₁ (7) 35.552,2 R ₁ (3) 35.549,4 R ₂₁ (3) 35.548,5 R ₁ (8) 35.544,0 R ₂₁ (8) 35.541,9 R ₁ (2) 35.539,0 R ₂₁ (2) 35.538,3	Peak 13 35.479 R ₂ (9) 35.484,3 R ₁ (11) 35.483,6 R ₂ (4) 35.481,1 R ₂₁ (11) 35.480,9	Peak 18 35.372 R ₂ (13) 35.380,9 P ₁ (2) 35.377,8 R ₁ (14) 35.374,6	Peak 23 35.281 Q ₁₂ (6) 35.278,8 Q ₂ (6) 35.277,4 P ₁₂ (2) 35.273,8 P ₂ (2) 35.273,4 P ₁ (4) 35.267,6	Peak 27 35.158 O ₁₂ (3) 35.172,7 Q ₁₂ (9) 35.170,4 Q ₂ (9) 35.168,3 Q ₁ (10) 35.160,2 Q ₂₁ (10) 35.157,9
Peak 3 35.837 S ₂₁ (7) 35.834,1 S ₂₁ (15) 35.822,7	Peak 11 35.530 R ₁ (9) 35.529,0 R ₂₁ (9) 35.526,7 R ₁ (1) 35.526,1 R ₂₁ (1) 35.525,5	Peak 14 35.455 R ₂ (10) 35.467,1 Q ₁ (1) 35.461,5 R ₂ (3) 35.461,3 Q ₂₁ (1) 35.461,1	Peak 19 35.363 Q ₁ (5) 35.366,9 Q ₂₁ (5) 35.365,7	Peak 24 35.251 Q ₁ (8) 35.256,4 Q ₂₁ (8) 35.254,6 Q ₁₂ (7) 35.248,2 Q ₂ (7) 35.246,6 R ₂ (16) 35.241,1 P ₁₂ (3) 35.237,0 P ₂ (3) 35.236,5	Peak 28 35.135 P ₁ (6) 35.144,3 P ₁₂ (5) 35.143,2 P ₂ (5) 35.142,2
Peak 4 35.811 S ₂₁ (6) 35.809,7	Peak 12 35.497 R ₁ (10) 35.508,9 R ₂₁ (10) 35.506,5 R ₂ (7) 35.501,0	Peak 15 35.433 R ₁ (12) 35.452,8 R ₂₁ (12) 35.449,9 R ₂ (11) 35.444,2 Q ₁ (2) 35.442,1 Q ₂₁ (2) 35.441,6 R ₂ (2) 35.434,2	Peak 20 35.333 R ₂ (14) 35.340,3 Q ₁₂ (2) 35.338,6 Q ₂ (2) 35.338,0 Q ₁₂ (1) 35.335,2 Q ₂ (1) 35.334,9 Q ₁ (6) 35.334,4 Q ₁₂ (3) 35.334,0 Q ₂ (3) 35.333,2 Q ₂₁ (6) 35.333,0	Peak 29 35.114 Q ₁₂ (10) 35.123,3 Q ₂ (10) 35.121,0	
Peak 5 35.777 S ₂₁ (5) 35.780,3	Peak 16 35.413 P ₁ (1) 35.429,2 Q ₁ (3) 35.420,4 Q ₂₁ (3) 35.419,6 R ₁ (13) 35.416,6 R ₂ (12) 35.415,5	Peak 21 35.323 R ₁ (15) 35.326,9 P ₁ (3) 35.324,1 Q ₁₂ (4) 35.322,1 Q ₂ (4) 35.321,1	Peak 25 35.208 Q ₁₂ (8) 35.212,0 Q ₂ (9) 35.210,6 Q ₂ (8) 35.210,2 Q ₂₁ (9) 35.208,6 P ₁ (5) 35.207,8	Peak 30 35.100 Q ₁ (11) 35.104,9 Q ₂₁ (11) 35.102,4 O ₁₂ (4) 35.096,8	
Peak 6 35.739 S ₂₁ (4) 35.746,3	Peak 7 35.702 S ₂₁ (3) 35.708,2	Peak 8 35.663 S ₂₁ (2) 35.666,5			

*) Rotationslinien der OH A-X (2,1) Bande

Tabelle zu Abb. A 8, Teil 1: OH $A \leftarrow X(1,0)$ und $(2,1)$ Übergänge. Identifizierung der Rotationslinien der Peaks in Abb. A 8. Oben links: Peak-Nummerierung. Oben rechts: Gemessene Wellenzahl des Peaks. Lage der Rotationslinien mit Lifbase [111] berechnet.

Peak 32 35.072 P ₁ (7) 35.076,9 Q ₁₂ (11) 35.070,9 Q ₂ (11) 35.068,4	Peak 39 34.906 Q ₁ (14) 34.909,3 Q ₂₁ (14) 34.906,2	Peak 44 34.763 R ₁ (5)* 34.769,2 R ₁ (4)* 34.768,9 P ₁ (11) 34.766,2 R ₁ (6)* 34.765,1 R ₁ (3)* 34.764,5 R ₂₁ (3)* 34.763,5 R ₁ (2)* 34.756,5 R ₁ (7)* 34.756,2 R ₂₁ (2)* 34.755,8 Q ₁ (16) 34.753,5 R ₂₁ (1)* 34.745,1	R ₂ (2)* 34.650,7 P ₁₂ (12) 34.643,5 Q ₁ (3)* 34.642,2 Q ₂₁ (3)* 34.641,5 P ₂ (12) 34.641,0 Q ₂ (17) 34.640,6 O ₁₂ (9) 34.631,9	Q ₁ (6)* 34.552,1 P ₁ (3)* 34.551,0 Q ₂ (18) 34.550,3 P ₂ (13) 34.550,0 Q ₁₂ (4)* 34.541,5 Q ₂ (4)* 34.540,6	Peak 56 34.439 P ₁ (5)* 34.435,5
Peak 33 35.043 Q ₁ (12) 35.044,7 Q ₂₁ (12) 35.042,0	Peak 40 34.877 P ₁₂ (9) 34.887,5 P ₂ (9) 34.885,6 Q ₂ (14) 34.878,6	Peak 45 34.729 O ₁₂ (8) 34.734,9 P ₁₂ (11) 34.729,5 P ₂ (11) 34.727,3 Q ₂ (16) 34.725,4	Peak 49 34.614 R ₂ (1)* 34.618,1 Q ₁ (4)* 34.616,2 Q ₂₁ (4)* 34.615,3	Peak 53 34.517 P ₁₂ (1)* 34.526,7 O ₁₂ (10) 34.524,2 Q ₁₂ (5)* 34.521,6 Q ₂ (5)* 34.520,5 Q ₁ (7)* 34.513,4 Q ₂₁ (7)* 34.511,9	Peak 57 34.426 Q ₁₂ (8)* 34.424,5 Q ₂ (8)* 34.422,8 Q ₁ (9)* 34.421,7 Q ₂₁ (9)* 34.419,8 P ₁₂ (4)* 34.419,4 P ₂ (4)* 34.418,7 O ₁₂ (11) 34.412,2
Peak 34 35.026 P ₁₂ (7) 35.025,8 P ₂ (7) 35.024,4	Peak 41 34.842 P ₁ (10) 34.850,2	Peak 46 34.708 R ₂ (6)* 34.705,3 R ₂ (7)* 34.702,2 R ₂ (5)* 34.702,0 R ₁ (10)* 34.698,4 R ₂₁ (10)* 34.696,0 R ₂ (8)* 34.692,9 R ₂ (4)* 34.692,1	Peak 50 34.597 P ₁ (2)* 34.603,7	Peak 54 34.486 P ₁₂ (2)* 34.498,6 P ₂ (2)* 34.498,3 P ₁ (4)* 34.495,1 Q ₂ (6)* 34.494,0 P ₁ (14) 34.488,2	Peak 58 34.394 O ₁₂ (3)* 34.401,7 P ₁ (15) 34.386,8
Peak 35 35.009 O ₁₂ (5) 35.014,5 Q ₁₂ (12) 35.013,2 Q ₂ (12) 35.010,5 P ₁ (8) 35.005,5	Peak 42 34.825 Q ₁ (15) 34.834,0 Q ₁₂ (7) 34.833,2 Q ₂₁ (15) 34.830,7	Peak 47 34.685 Q ₁ (1)* 34.684,4 Q ₂₁ (1)* 34.684,1 P ₁ (12) 34.677,9 R ₂ (3)* 34.675,2 Q ₁ (17) 34.667,6 Q ₁ (2)* 34.664,7 Q ₂₁ (2)* 34.664,2	Peak 51 34.576 Q ₁ (5)* 34.586,3 P ₁ (13) 34.585,3 Q ₂₁ (5)* 34.585,2 Q ₁ (18) 34.576,4	Peak 55 34.456 Q ₁ (8)* 34.470,0 O ₁₂ (2)* 34.468,2 P ₁₂ (3)* 34.462,6 P ₂ (3)* 34.462,1 Q ₂ (7)* 34.461,3 P ₁₂ (14) 34.457,3 P ₂ (14) 34.454,3	Peak 59 34.378 Q ₂ (9)* 34.378,4 Q ₁ (20) 34.377,5 P ₁ (6)* 34.372,0 P ₁₂ (5)* 34.369,7 P ₂ (5)* 34.368,7 Q ₁ (10)* 34.368,4
Peak 36 34.986 Q ₁ (13) 34.979,5 Q ₂₁ (13) 34.976,6	Peak 43 34.804 P ₁₂ (10) 34.810,9 P ₂ (10) 34.808,8 Q ₂ (15) 34.804,7	Peak 48 34.644 P ₁ (1)* 34.653,8	Peak 52 34.542 Q ₁₂ (2)* 34.560,1 Q ₂ (2)* 34.559,5 Q ₁₂ (1)* 34.557,6 Q ₂ (1)* 34.557,3 Q ₁₂ (3)* 34.554,5 Q ₂ (3)* 34.553,8 P ₁₂ (13) 34.552,7		
Peak 37 34.964 P ₁₂ (8) 34.959,1 P ₂ (8) 34.957,5 Q ₂ (13) 34.947,2	Peak 38 34.932 P ₁ (9) 34.929,9				

*) Rotationslinien der OH A-X (2,1) Bande

Tabelle zu Abb. A 8, Teil 2: OH A←X (1,0) und (2,1) Übergänge. Identifizierung der Rotationslinien der Peaks in Abb. A 8. Oben links: Peak-Nummerierung. Oben rechts: Gemessene Wellenzahl des Peaks. Lage der Rotationslinien mit Lifbase [111] berechnet.

A.2.3 Rotationsübergänge im A²Σ⁺←X²Π(2,0) und (3,1) System von OH

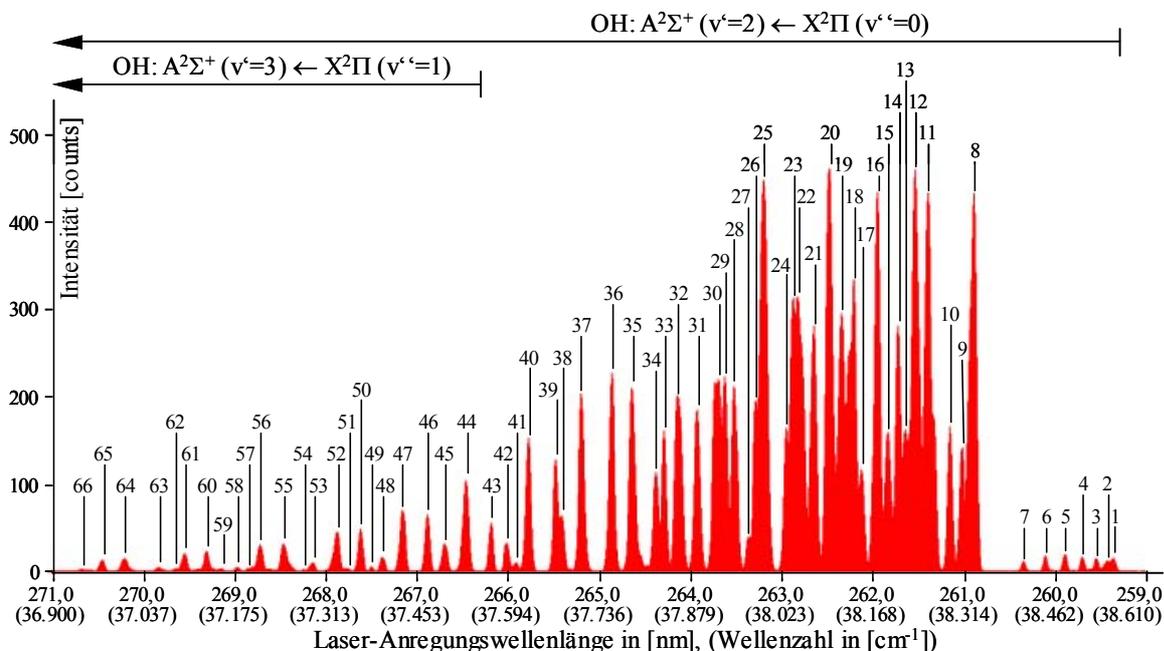


Abb. A 9: Anregungsspektrum des OH-Radikals in einer Methan-Luft-Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 271,0 nm bis 259,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Fluoreszenz-Signale sind im Emissions-Wellenlängenintervall von 286,5 nm bis 290,7 nm gemittelt. Die beteiligten Rotationslinien der nummerierten Peaks sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Peak 1 38.559	Q ₂₁ (2) 38.229,7	P ₁ (4) 38.050,6	Peak 34 37.826	P ₂ (11) 37.427,7	Peak 59 37.155
S ₂₁ (8) 38.553,6	R ₁ (9) 38.229,3	O ₁₂ (2) 38.034,8	Q ₁₂ (10) 37.823,6	Q ₁ (15) 37.424,4	Q ₁ (5)* 37.153,9
S ₂₁ (7) 38.551,3	R ₂₁ (9) 38.227,1	R ₁ (13) 38.032,3	Q ₂ (10) 37.821,4		Q ₂₁ (5)* 37.152,8
S ₂₁ (9) 38.548,7				Peak 48 37.400	Q ₁₂ (1)* 37.149,4
	Peak 13 38.222	Peak 23 38.043	Peak 35 37.789	Q ₁₂ (15) 37.398,4	Q ₂ (1)* 37.149,1
Peak 2 38.549	P ₁ (1) 38.222,3	Q ₁ (7) 38.043,5	O ₁ (5) 37.797,5	Q ₂ (15) 37.395,2	Q ₁₂ (2)* 37.148,4
S ₂₁ (6) 38.542,1	R ₂ (2) 38.217,2	Q ₂₁ (7) 38.041,9	Q ₁ (11) 37.786,6		Q ₂ (2)* 37.147,9
S ₂₁ (10) 38.536,4	R ₂ (8) 38.212,8	Q ₁₂ (6) 38.036,5	Q ₂₁ (11) 37.784,2	Peak 49 37.383	
		Q ₂ (6) 38.035,1	P ₁₂ (7) 37.783,4	O ₁₂ (9) 37.377,7	Peak 60 37.132
	Peak 14 38.210	Peak 24 38.031	P ₂ (7) 37.782,1		P ₁ (3)* 37.139,4
Peak 3 38.531	Q ₁ (3) 38.203,3	P ₁₂ (3) 38.025,1		Peak 50 37.366	Q ₂ (3)* 37.137,0
S ₂₁ (5) 38.526,2	Q ₂₁ (3) 38.202,6	P ₂ (3) 38.024,5	Peak 36 37.756	P ₁ (12) 37.359,6	O ₁₂ (11) 37.129,3
S ₂₁ (11) 38.516,5			Q ₁₂ (11) 37.752,6		P ₁ (14) 37.127,7
	Peak 15 38.194	Peak 25 37.995	P ₁ (8) 37.751,3	Peak 51 37.347	Q ₂ (4)* 37.116,8
Peak 4 38.507	R ₁ (10) 38.190,6	R ₂ (13) 37.996,7	Q ₂ (11) 37.750,2	R ₁ (3)* 37.340,7	
S ₂₁ (4) 38.504,0	R ₂₁ (10) 38.188,3	Q ₁₂ (7) 37.994,1		R ₂₁ (3)* 37.339,8	Peak 61 37.100
	R ₂ (1) 38.187,1	Q ₂ (7) 37.992,5	Peak 37 37.709	R ₁ (2)* 37.339,7	Q ₁ (6)* 37.109,3
Peak 5 38.481	R ₂ (9) 38.184,6	Q ₁ (8) 37.988,8	Q ₁ (12) 37.706,1	R ₂₁ (2)* 37.339,0	P ₁₂ (14) 37.096,7
S ₂₁ (12) 38.488,8		Q ₂₁ (8) 37.987,0	P ₁₂ (8) 37.705,0	R ₁ (4)* 37.336,5	P ₂ (14) 37.093,9
S ₂₁ (3) 38.476,0		P ₁ (5) 37.984,0	P ₂ (8) 37.703,4	R ₂₁ (4)* 37.335,4	Q ₂ (5)* 37.088,1
	Peak 16 38.177	Peak 26 37.982	O ₁₂ (6) 37.702,8	R ₁ (1)* 37.334,0	
Peak 6 38.448	Q ₁ (4) 38.171,7	P ₁₂ (4) 37.976,2		R ₂₁ (1)* 37.333,5	Peak 62 37.088
S ₂₁ (2) 38.442,7	Q ₂₁ (4) 38.170,7	P ₂ (4) 37.975,5	Peak 38 37.679		Q ₁ (18) 37.080,0
	P ₁ (2) 38.169,2		Q ₁₂ (12) 37.674,6	Peak 52 37.330	P ₁ (4)* 37.078,2
Peak 7 38.413	Peak 17 38.152	Peak 27 37.972	Q ₂ (12) 37.672,0	P ₁₂ (12) 37.325,2	
S ₂₁ (1) 38.404,9	R ₂ (10) 38.149,0	R ₁ (14) 37.965,0		P ₂ (12) 37.322,8	Peak 63 37.059
	R ₂₁ (11) 38.145,0	O ₁₂ (3) 37.964,2	Peak 39 37.669	Q ₁ (16) 37.316,7	R ₁ (12)* 37.067,3
Peak 8 38.333	Peak 18 38.140	Peak 28 37.949	P ₁ (9) 37.662,3		O ₁₂ (2)* 37.061,8
R ₁ (3) 38.325,6	Q ₁ (5) 38.134,7	Q ₁₂ (8) 37.944,4	Peak 40 37.627	Peak 53 37.295	Q ₁ (7)* 37.058,5
R ₂₁ (3) 38.324,7	Q ₂₁ (5) 38.133,6	Q ₂ (8) 37.942,6	P ₁ (2)(9) 37.619,8	Q ₁₂ (16) 37.292,1	Q ₂₁ (7)* 37.057,0
R ₁ (4) 38.324,4	Q ₁₂ (1) 38.126,6		Q ₁ (13) 37.619,0	Q ₂ (16) 37.288,7	Q ₂ (18) 37.054,1
R ₂₁ (4) 38.323,3	Q ₁₂ (2) 38.126,6	Peak 29 37.935	P ₂ (9) 37.618,1	R ₁ (7)* 37.287,4	Q ₁₂ (6)* 37.052,5
R ₁ (2) 38.322,0	Q ₂ (1) 38.126,3	R ₂ (14) 37.930,8	Peak 41 37.607		Q ₂ (6)* 37.051,2
R ₂₁ (2) 38.321,3	Q ₂ (2) 38.126,3	Q ₁ (9) 37.927,8	O ₁₂ (7) 37.601,0	Peak 54 37.280	P ₁₂ (3)* 37.051,0
R ₁ (5) 38.317,7	Q ₂ (2) 38.126,1	Q ₂₁ (9) 37.925,9		Q ₁ (1)* 37.276,2	P ₂ (3)* 37.050,5
R ₂₁ (5) 38.316,4			Peak 42 37.593	Q ₂₁ (1)* 37.275,9	
R ₁ (1) 38.314,1	Peak 19 38.120	Peak 30 37.922	Q ₁₂ (13) 37.589,6	R ₁ (21) 37.274,3	Peak 64 37.008
R ₂₁ (1) 38.313,6	Q ₁₂ (3) 38.116,9	P ₁₂ (5) 37.919,4	Q ₂ (13) 37.586,8		P ₁ (5)* 37.011,8
	Q ₂ (3) 38.116,2	P ₂ (5) 37.918,5		Peak 55 37.249	Q ₂ (7)* 37.006,5
Peak 9 38.314	P ₁ (3) 38.112,2	P ₁ (6) 37.912,0	Peak 43 37.569	O ₁₂ (10) 37.256,6	P ₁ (15) 37.002,5
R ₁ (6) 38.305,1	R ₂ (11) 38.105,8		P ₁ (10) 37.567,4	P ₁ (13) 37.246,7	P ₂ (4)* 37.001,9
R ₂₁ (6) 38.303,6		Peak 31 37.892		Peak 56 37.213	Q ₁ (8)* 37.001,2
	Peak 20 38.101	Q ₁₂ (9) 37.887,5	Peak 44 37.529	Q ₁ (3)* 37.225,3	O ₁₂ (12) 36.996,1
Peak 10 38.294	Q ₁₂ (4) 38.098,3	Q ₂ (9) 37.885,6	P ₁₂ (10) 37.528,1	P ₁₂ (13) 37.214,1	
R ₁ (7) 38.286,4	Q ₂ (4) 38.097,4	O ₁₂ (4) 37.884,8	P ₂ (10) 37.526,1	P ₂ (13) 37.211,5	Peak 65 36.974
R ₂₁ (7) 38.284,6	P ₁₂ (1) 38.095,8		Q ₁ (14) 37.525,1	Q ₁ (17) 37.201,9	P ₁₂ (15) 36.972,9
	R ₁ (12) 38.092,3	Peak 32 37.862		Peak 57 37.195	P ₂ (15) 36.969,9
Peak 11 38.258	Q ₁ (6) 38.092,1	Q ₁ (10) 37.860,5	Peak 45 37.497	Q ₂₁ (17) 37.198,3	Peak 66 36.942
R ₁ (8) 38.261,2	Q ₂₁ (6) 38.090,7	Q ₂₁ (10) 37.858,3	Q ₁₂ (14) 37.497,5	P ₁ (2)* 37.195,5	Q ₁₂ (8)* 36.955,7
R ₂₁ (8) 38.259,2		P ₁₂ (6) 37.855,0	Q ₂ (14) 37.494,5	Q ₁ (4)* 37.192,4	Q ₂ (8)* 36.954,0
Q ₁ (1) 38.252,9	Peak 21 38.076	P ₂ (6) 37.853,8	O ₁₂ (8) 37.492,6	Q ₂₁ (4)* 37.191,5	Q ₁ (19) 36.950,9
Q ₂₁ (1) 38.252,6	Q ₁₂ (5) 38.071,3				P ₁₂ (5)* 36.945,9
R ₂ (5) 38.251,8	Q ₂ (5) 38.070,2	Peak 33 37.839	Peak 46 37.470	Peak 58 37.179	P ₂ (5)* 36.945,0
R ₂ (4) 38.248,9	P ₁₂ (2) 38.065,2	P ₁ (7) 37.834,5	P ₁ (11) 37.466,5	Q ₁₂ (17) 37.178,7	P ₁ (6)* 36.939,6
R ₂ (6) 38.246,5	P ₂ (2) 38.064,9			R ₁ (10)* 37.177,3	Q ₁ (9)* 36.937,3
	Peak 22 38.050	Peak 47 37.432		R ₂ (9)* 37.175,6	Q ₂₁ (9)* 36.935,4
Peak 12 38.238	R ₂ (12) 38.055,0	P ₁₂ (11) 37.429,8		Q ₂ (17) 37.175,0	R ₁ (14)* 36.926,4
R ₂ (3) 38.237,6					Q ₂ (19) 36.925,7
R ₂ (7) 38.233,5					
Q ₁ (2) 38.230,2					

*) Rotationslinien der OH A-X (3,1) Bande

Tabelle zu Abb. A 9: OH A←X (2,0) und (3,1) Übergänge. Identifizierung der Rotationslinien der Peaks in Abb. A 9. Oben links: Peak-Nummerierung. Oben rechts: Gemessene Wellenzahl des Peaks. Lage der Rotationslinien mit Lifbase [111] berechnet.

A.2.4 Rotationsübergänge im $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(3,0)$ und $(4,1)$ System von OH

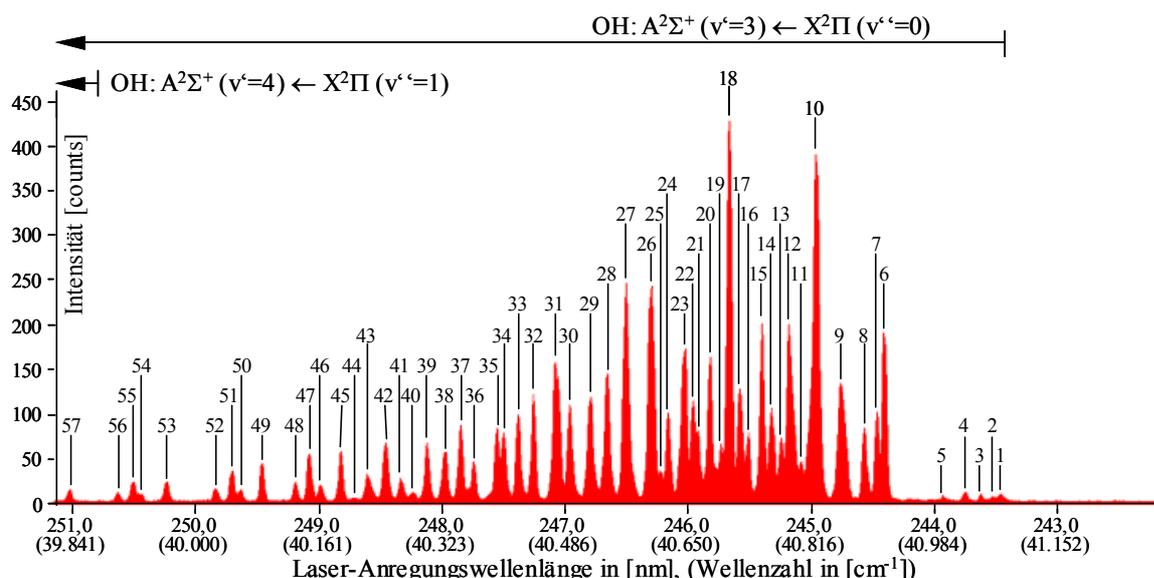


Abb. A 10: Anregungsspektrum des OH-Radikals in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme. Die Anregungswellenlänge reicht von 251,1 nm bis 242,2 nm ($\pm 0,2$ nm). Fluoreszenz-Signale sind im Emissions-Wellenlängenintervall von 294,0 nm bis 297,5 nm gemittelt. Die beteiligten Rotationslinien der nummerierten Peaks sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Peak 1 41.073 S ₂₁ (6) 41.073,4 S ₂₁ (5) 41.071,3 S ₂₁ (7) 41.067,0	Peak 8 40.886 R ₁ (5) 40.874,9 R ₂₁ (5) 40.873,6	R₂₁(8) 40.774,8	Peak 20 40.679 Q ₁₂ (4) 40.674,5 Q ₂ (4) 40.673,6 R ₁ (10) 40.669,6	Q₁(7) 40.588,5 Q ₂₁ (7) 40.587,1	Peak 32 40.443 Q ₁ (9) 40.443,3 R ₁ (13) 40.442,8 Q ₂₁ (9) 40.441,5
Peak 2 41.061 S ₂₁ (4) 41.061,3	Peak 9 40.855 R ₁ (6) 40.850,2 R ₂₁ (6) 40.848,7 Q ₁ (1) 40.844,7 Q ₂₁ (1) 40.844,4	Peak 14 40.761 R ₂ (7) 40.764,7 P ₁ (2) 40.761,0	Peak 21 40.662 P ₁₂ (2) 40.657,0 P ₂ (2) 40.656,7	Peak 27 40.566 R ₂ (11) 40.563,8 P ₁ (5) 40.560,2 P ₁₂ (4) 40.559,4 P ₂ (4) 40.558,7 O ₁₂ (3) 40.556,0	Peak 33 40.420 P ₁₂ (6) 40.422,6 P ₂ (6) 40.421,5
Peak 3 41.068 S ₂₁ (8) 41.051,8 S ₂₁ (3) 41.043,6	Peak 10 40.821 Q ₁ (2) 40.818,5 Q ₂₁ (2) 40.818,0 R ₁ (7) 40.817,5 R ₂ (4) 40.816,6 R ₂₁ (7) 40.815,8	Peak 15 40.748 Q ₁ (4) 40.747,9 Q ₂₁ (4) 40.747,0	Peak 22 40.655 Q ₁ (6) 40.649,2 Q ₂₁ (6) 40.648,0	Peak 28 40.542 Q ₁₂ (7) 40.539,2 Q ₂ (7) 40.537,7	Peak 34 40.404 R ₂ (13) 40.407,4 Q ₁₂ (9) 40.403,1 Q ₂ (9) 40.401,2
Peak 4 41.024 S ₂₁ (9) 41.027,7 S ₂₁ (2) 41.019,0	Peak 11 40.801 R ₂ (2) 40.800,4	Peak 16 40.730 R ₂ (8) 40.728,4 R ₁ (9) 40.727,4 R ₂₁ (9) 40.725,4	Peak 23 40.645 Q ₁₂ (5) 40.638,9 Q ₂ (5) 40.637,8 P ₁ (4) 40.633,8 O ₁₂ (2) 40.628,3 R ₂ (10) 40.628,0	Peak 29 40.519 R ₁ (12) 40.527,4 Q ₁ (8) 40.520,0 Q ₂₁ (8) 40.518,3	Peak 35 40.394 P ₁ (7) 40.391,7 O ₁₂ (5) 40.380,7
Peak 5 40.994 S ₂₁ (10) 40.994,4 S ₂₁ (1) 40.988,1	Peak 12 40.785 R ₂ (6) 40.791,6 Q ₁ (3) 40.786,5 Q ₂₁ (3) 40.785,8	Peak 17 40.718 Q ₁₂ (1) 40.718,4 Q ₂ (1) 40.718,1 Q ₁₂ (2) 40.715,0 Q ₂ (2) 40.714,5	Peak 24 40.622 P ₁₂ (3) 40.613,4 P ₂ (3) 40.612,9	Peak 30 40.491 P ₁₂ (5) 40.495,6 P ₂ (5) 40.494,7 R ₂ (12) 40.490,3	Peak 36 40.365 Q ₁ (10) 40.358,6 Q ₂₁ (10) 40.356,5
Peak 6 40.913 R ₁ (2) 40.905,1 R ₂₁ (2) 40.904,5 R ₁ (1) 40.902,5 R ₂₁ (1) 40.902,0 R ₁ (3) 40.901,9 R ₂₁ (3) 40.901,0	Peak 13 40.775 R ₁ (8) 40.776,7 R ₂ (1) 40.775,5	Peak 18 40.705 Q ₁ (5) 40.702,3 Q ₂₁ (5) 40.701,2 P ₁ (3) 40.700,5 Q ₁₂ (3) 40.700,1 Q ₂ (3) 40.699,4	Peak 25 40.612 R ₁ (11) 40.603,0 R ₂₁ (11) 40.600,5	Peak 31 40.473 P ₁ (6) 40.479,6 Q ₁₂ (8) 40.475,6 Q ₂ (8) 40.473,9 O ₁₂ (4) 40.473,2	Peak 37 40.347 R ₁ (14) 40.349,0 P ₁₂ (7) 40.340,6 P ₂ (7) 40.339,3
Peak 7 40.903 R ₁ (4) 40.892,0 R ₂₁ (4) 40.890,9	Peak 19 40.693 P ₁₂ (1) 40.689,4 R ₂ (9) 40.682,9	Peak 26 40.601 Q ₁₂ (6) 40.593,7 Q ₂ (6) 40.592,4		Peak 38 40.327 Q ₁₂ (10) 40.321,7 Q ₂ (10) 40.319,6 R ₂ (14) 40.314,9	

Tabelle zu Abb. A 10, Teil 1: OH $A \leftarrow X(3,0)$ und $(4,1)$ Übergänge. Identifizierung der Rotationslinien der Peaks in Abb. A 10. Oben links: Peak-Nummerierung. Oben rechts: Gemessene Wellenzahl des Peaks. Lage der Rotationslinien mit Lifbase [111] berechnet.

Peak 39 40.303 P ₁ (8) 40.296,4	Peak 43 40.224 Q ₁₂ (11) 40.231,5 Q ₂ (11) 40.229,3	Q ₂₁ (12) 40.161,6	Peak 50 40.059 Q ₁ (13) 40.054,1 Q ₂₁ (13) 40.051,5 O ₁₂ (8) 40.049,8	Peak 53 39.963 P ₁ (11) 39.964,6	Peak 56 39.899 Q ₁₂ (14) 39.908,0 Q ₂ (14) 39.905,2
Peak 40 40.284 O ₁₂ (6) 40.279,0	Peak 44 40.207 R ₂ (15) 40.212,8	Peak 47 40.148 P ₁₂ (9) 40.151,0 P ₂ (9) 40.149,3	Peak 51 40.048 P ₁₂ (10) 40.043,6 P ₂ (10) 40.041,7	Peak 54 39.930 Q ₁ (14) 39.935,6 Q ₂₁ (14) 39.932,7	Peak 57 39.837 P ₁ (12) 39.838,6
Peak 41 40.267 Q ₁ (11) 40.265,5 Q ₂₁ (11) 40.263,3	Peak 45 40.190 P ₁ (9) 40.193,5	Peak 48 40.130 R ₁ (16) 40.132,8 Q ₁₂ (12) 40.132,5 Q ₂ (12) 40.130,1	Peak 52 40.026 Q ₁₂ (13) 40.024,7 Q ₂ (13) 40.022,1	Peak 55 39.920 P ₁₂ (11) 39.928,0 P ₂ (11) 39.925,9 O ₁₂ (9) 39.922,8	
Peak 42 40.248 P ₁₂ (8) 40.250,0 P ₂ (8) 40.248,5	Peak 46 40.162 O ₁₂ (7) 40.168,6 Q ₁ (12) 40.164,1	Peak 49 40.087 P ₁ (11) 40.082,9			

Tabelle zu Abb. A 10, Teil 2: OH A←X (3,0) und (4,1) Übergänge. Identifizierung der Rotationslinien der Peaks in Abb. A 10. Oben links: Peak-Nummerierung. Oben rechts: Gemessene Wellenzahl des Peaks. Lage der Rotationslinien mit Libbase [111] berechnet.

A.3 Die B³Σ_u⁻ ← X³Σ_g⁻ Schumann-Runge Banden des heißen O₂-Moleküls angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem

Übergänge im O ₂ Schumann-Runge System	Anregungswellenlänge am Bandenkopf in [nm]
B←X (0,12) Band	310,5 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,12) Band	304,0 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,11) Band	298,4 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,12) Band	298,0 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,12) Band	292,4 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,11) Band	292,4 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,10) Band	287,1 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,11) Band	286,9 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,11) Band	281,7 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,10) Band	281,5 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,9) Band	276,4 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,10) Band	276,3 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,10) Band	271,5 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,9) Band	271,2 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,9) Band	266,4 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,8) Band	266,3 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,9) Band	261,9 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,8) Band	261,5 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,8) Band	257,0 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,7) Band	256,7 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,8) Band	252,8 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,7) Band	252,3 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,7) Band	248,1 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,6) Band	247,7 nm, Abschwächung Richtung rot

Tabelle A.3.1, Teil 1: B³Σ_u⁻ ← X³Σ_g⁻ Schumann-Runge Banden des heißen O₂-Moleküls im Abstimmbereich des OPO-Lasers mit Anregungswellenlänge am Bandenkopf nach [78].

Übergänge im O ₂ Schumann-Runge System	Anregungswellenlänge am Bandenkopf in [nm]
B←X (3,7) Band	244,2 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,6) Band	243,6 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,6) Band	239,7 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,5) Band	239,2 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,6) Band	236,1 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,5) Band	235,3 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,5) Band	231,7 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,4) Band	231,1 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,5) Band	228,3 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,4) Band	227,5 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,4) Band	224,1 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,3) Band	223,4 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,4) Band	220,9 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,3) Band	220,0 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,3) Band	216,9 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,2) Band	216,1 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,3) Band	213,9 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,2) Band	213,0 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (4,3) Band	211,1 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (2,2) Band	210,0 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (0,1) Band	209,2 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (3,2) Band	207,2 nm, Abschwächung Richtung rot
B←X (1,1) Band	206,2 nm, Abschwächung Richtung rot

Tabelle A.3.1, Teil 2: $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ Schumann-Runge Banden des heißen O₂-Moleküls im Abstimmbereich des OPO-Lasers mit Anregungswellenlänge am Bandenkopf nach [78].

A.4 Die $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ Swan-Banden des C_2 -Radikals, angeregt mit dem mittelbandigen OPO (Typ II) Lasersystem

A.4.1 Anregung in den C_2 $d \leftarrow a$ (0,2), (1,3) und (2,4) Swan-Bändern

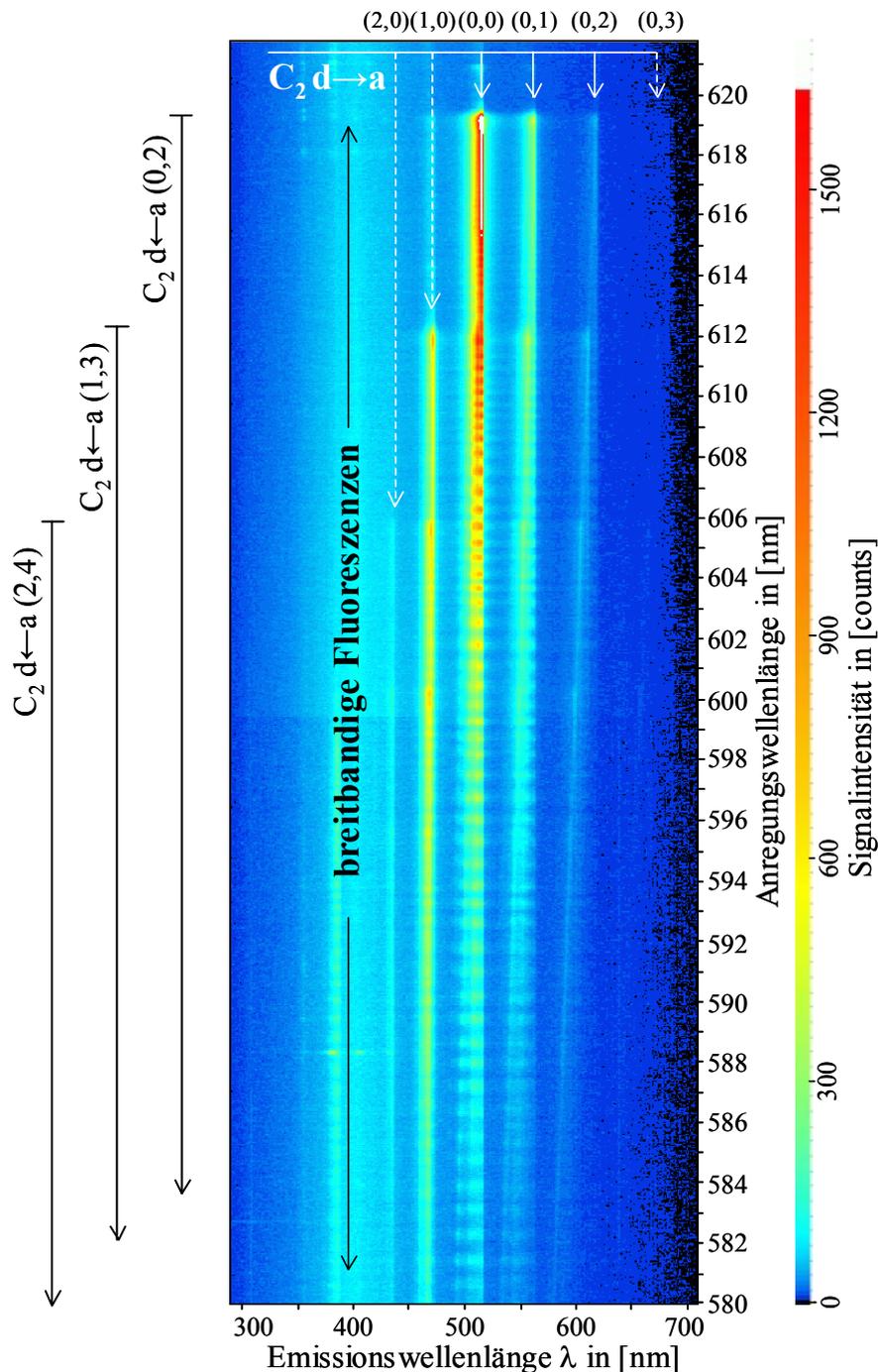


Abb. A 11: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 622,0 nm bis 580,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 290 nm bis 705 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: C_2 -LIF $d \rightarrow a$ (Swan-Bänder) und breitbandige Fluoreszenzen (aufgezeichnet im gelblich leuchtenden Flammenkegel).

A.4.2 Anregung in den C_2 $d\leftarrow a$ (0,1), (1,2) und (2,3) Swan-Bändern

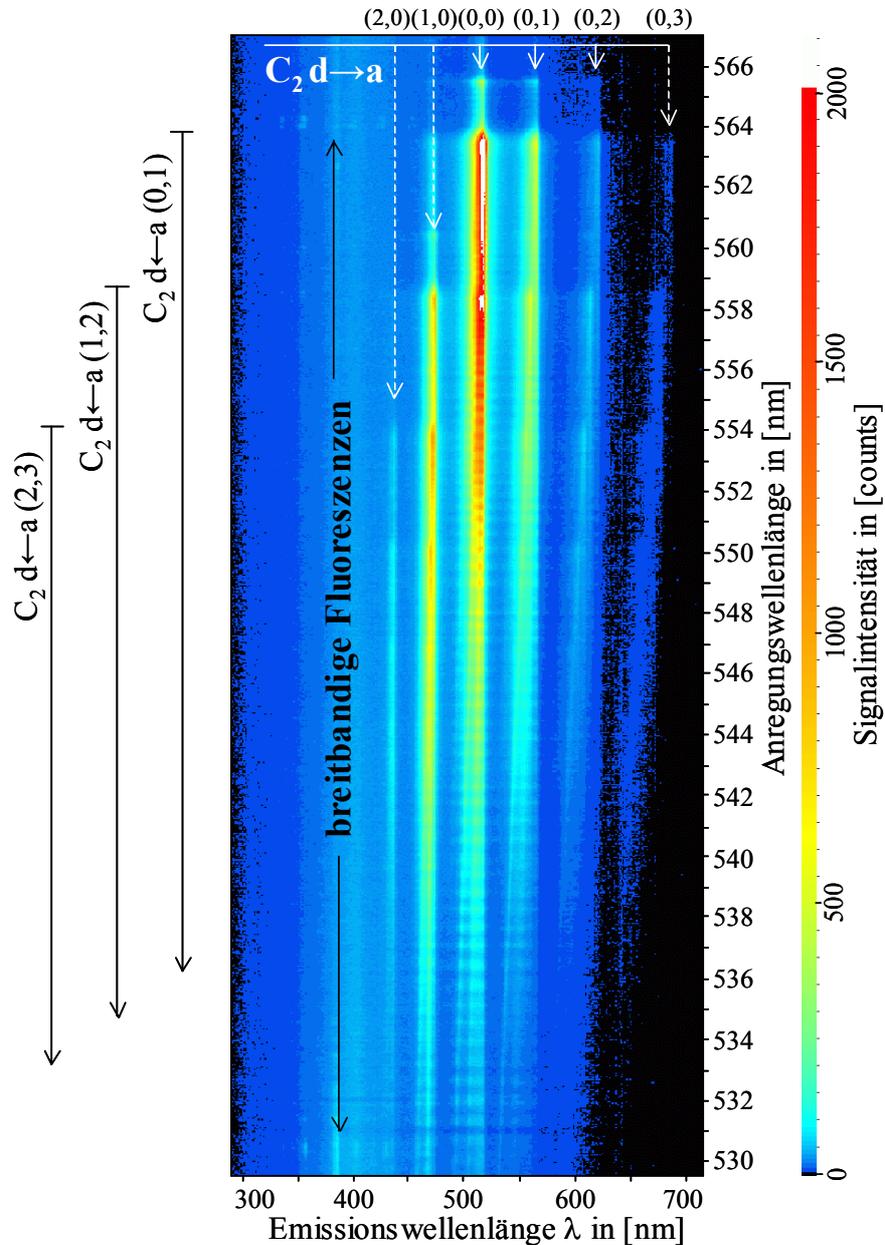


Abb. A 12: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 567,0 nm bis 529,5 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 290 nm bis 705 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: C_2 -LIF $d\rightarrow a$ (Swan-Bänder) und breitbandige Fluoreszenzen (aufgezeichnet im gelblich leuchtenden Flammenkegel).

A.4.3 Anregung in den C_2 $d\leftarrow a$ (0,0), (1,1), (2,2) und (3,3) Swan-Bändern

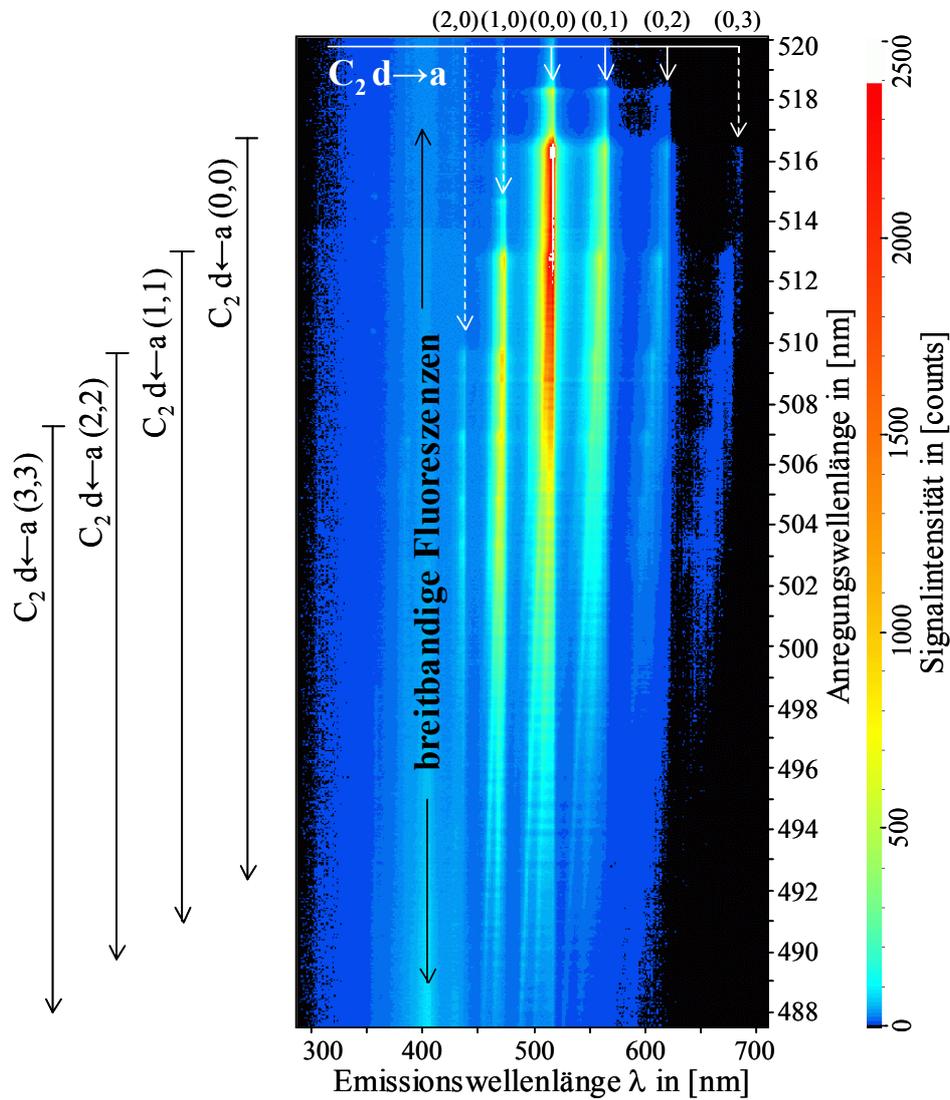


Abb. A 13: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 520,0 nm bis 487,5 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 290 nm bis 705 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: C_2 -LIF $d\rightarrow a$ (Swan-Bänder) und breitbandige Fluoreszenzen (aufgezeichnet im gelblich leuchtenden Flammenkegel).

A.4.4 Anregung in den C_2 $d\leftarrow a$ (1,0), (2,1), (3,2) und (4,3) Swan-Bändern

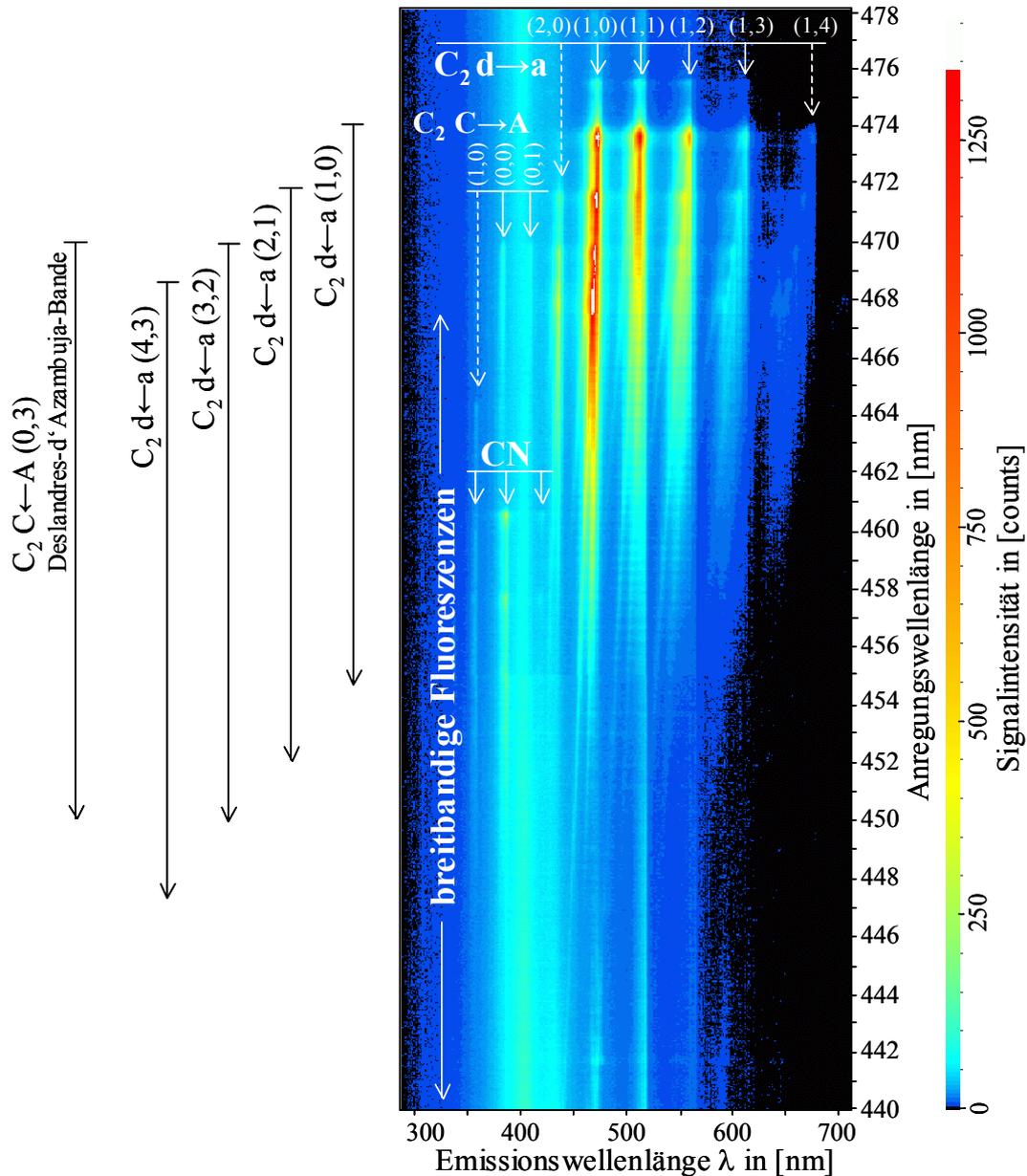


Abb. A 14: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 478,0 nm bis 440,0 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 290 nm bis 705 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: C_2 -LIF $d\rightarrow a$ (Swan-Bänder), C_2 -LIF $C\rightarrow A$, CN-LIF $B\rightarrow X$ und breitbandige Fluoreszenzen (aufgezeichnet im gelblich leuchtenden Flammenkegel).

A.4.5 Anregung in den C_2 $d\leftarrow a$ (2,0), (3,1) und (4,2) Swan-Bändern

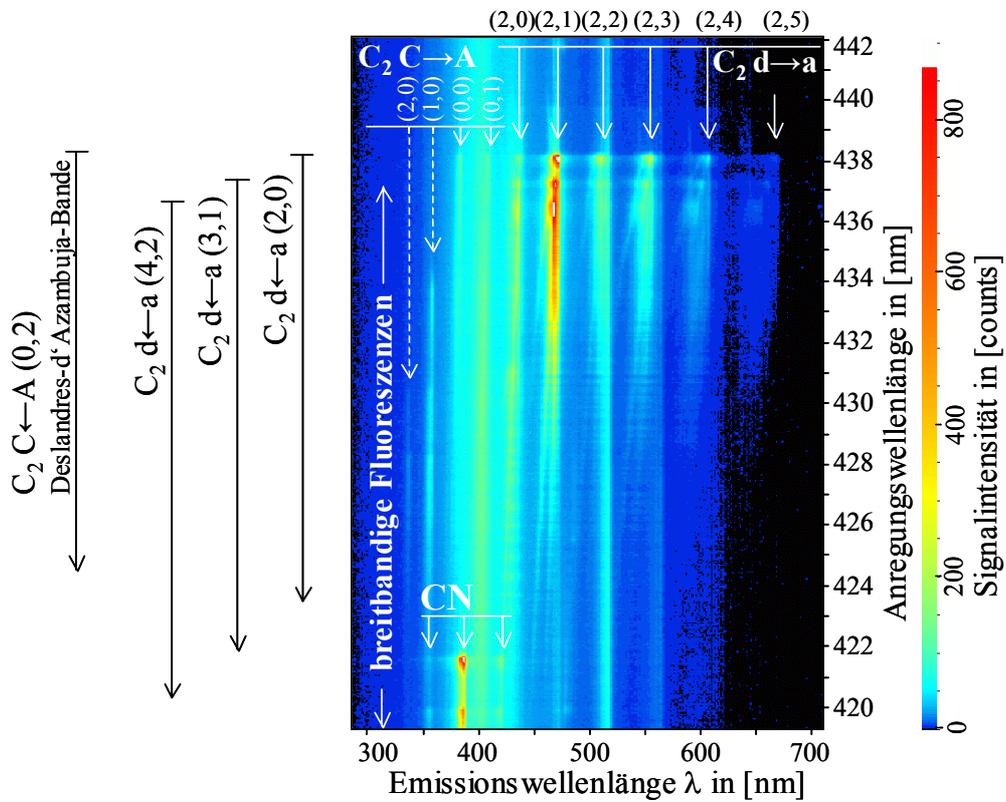


Abb. A 15: AES einer C_2H_2/O_2 -Flamme. Anregungswellenlänge: 442,0 nm bis 419,2 nm ($\pm 0,2$ nm). Emissionswellenlänge: 290 nm bis 710 nm (100 l/mm Gitter). Gemessene Signale: C_2 -LIF $d\rightarrow a$ (Swan-Bänder), C_2 -LIF $C\rightarrow A$, CN-LIF $B\rightarrow X$ und breitbandige Fluoreszenzen (aufgezeichnet im gelblich leuchtenden Flammenkegel).

7 Literaturverzeichnis

- [1] Aldén M., Wallin S., Wendt W.: Applications of Two-Photon Absorption for Detection of CO in combustion gases. *Applied Physics B*, Vol. 33, S. 205 – 212, 1984.
- [2] Al-Halbouni A.: Kontinuierliche Luftstufung: Ein neuer Weg zur Beherrschung des Verbrennungs- und Schadstoffverhaltens von Gasflammen. *GASWÄRME International*, Bd. 49, Heft 4/5, S. 207 – 212, 2000.
- [3] Anderson Jr. J. D.: *Computational Fluid Dynamics. The Basics with Applications*. McGraw-Hill, New York, 1995.
- [4] Andresen P., Bath A., Gröger W., Lülff H. W., Meijer G., ter Meulen J. J.: Laser-induced fluorescence with tunable excimer lasers as a possible method for instantaneous temperature field measurements at high pressure: checks with an atmospheric flame. *Applied Optics*, Vol. 27, S. 365 – 378, 1988.
- [5] Andresen P., Meijer G., Schlüter H., Voges H., Koch A., Hentschel W., Oppermann W., Rothe E.: Fluorescence imaging inside an internal combustion engine using tunable excimer lasers. *Applied Optics*, Vol. 29, No. 16, S. 2392 – 2404, 1990.
- [6] Arnold A., Bombach R., Käppeli B., Schlegel A.: Quantitative measurements of OH concentration fields by two-dimensional laser-induced fluorescence. *Applied Physics B*, Vol. 64, S. 579 – 583, 1997.
- [7] Atakan B., Heinze J., Meier U. E.: OH laser-induced fluorescence at high pressures: spectroscopic and two-dimensional measurements exiting the A-X (1,0) transition. *Applied Physics B*, Vol. 64, S. 585 – 591, 1997.
- [8] Atkins P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH-Verlag, Weinheim, 1996.
- [9] Barlow R. S., Carter C. D.: Raman/Rayleigh/LIF Measurements of Nitric Oxide Formation in Turbulent Hydrogen Jet Flames. *Combustion and Flame*, Vol. 97, S. 261 – 280, 1994.
- [10] Barlow R. S., Carter C. D., Pitz R. W.: Multi-species diagnostics in turbulent flames. *Applied Combustion Diagnostics*, Kohse-Höinghaus K. and Jeffries J. B., Taylor & Francis, New York, 2002.
- [11] Barlow R. S., Fiechtner G. J., Chen J. Y.: Oxygen Atom Concentrations and NO Production Rates in a Turbulent H₂/N₂ Jet Flame. 26th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 2199 – 2205, 1996.
- [12] Bechtel J. H., Teets R. E.: Hydroxyl and its concentration profile in methane-air flames. *Applied Optics*, Vol. 18, No. 24, S. 4138 – 4144, 1979.

- [13] Beckervordersandforth C. B., Flamme M., Kremer H.: Untersuchung NO_x -mindernder Maßnahmen an Industrie-Gasbrennern für Hochtemperaturprozesse. VDI-Berichte 645, 13. Deutscher Flammentag, S. 279 – 297, 1987.
- [14] Bengtsson P.-E.: Simultaneous Two-Dimensional Visualization of Soot and OH in Flames Using Laser-Induced Fluorescence. *Applied Spectroscopy*, Vol. 50, S. 1182 – 1186, 1996.
- [15] Bengtsson P.-E., Aldén M.: Optical Investigation of Laser-Produced C_2 in Premixed Sooty Ethylene Flames. *Combustion and Flame*, Vol. 80, S. 322 – 328, 1990.
- [16] Bengtsson P.-E., Aldén M.: Soot Visualization Strategies using Laser Techniques: Laser-Induced Fluorescence in C_2 from Laser-Vaporized Soot (LIF(C_2)LVS), and Laser-Induced Soot Incandescence (LII). *Applied Physics B*, Vol. 60, S. 51 – 59, 1995.
- [17] Bergmann V., Meier W., Wolff D., Stricker W.: Application of spontaneous Raman and Rayleigh scattering and 2D LIF for the characterisation of a turbulent $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$ jet diffusion flame. *Applied Physics B*, Vol. 66, S. 489 – 502, 1998.
- [18] Bessler W. G.: LIFSim - Programm. <http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/lifsim>. Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, 2003.
- [19] Bessler W. G., Lee T., Schulz C., Jeffries J. B., Hanson R. K.: UV laser-induced fluorescence of carbon dioxide in high-pressure flames. Proceedings of the 3rd Joint meeting of the US sections of the combustion Institute, Chicago, 2003.
- [20] Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Jeffries J. B., Hanson R. K.: Carbon dioxide UV laser-induced fluorescence in high-pressure flames. *Chemical Physics Letters*, Vol. 375, S. 344 – 349, 2003
- [21] Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Jeffries J. B., Hanson R. K.: Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. I. A-X (0,0) excitation. *Applied Optics*, Vol. 41, No. 18, S. 3547 – 3557, 2002.
- [22] Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Jeffries J. B., Hanson R. K.: Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. II. A-X (0,1) excitation. *Applied Optics*, Vol. 42, No. 12, S. 2031 – 2042, 2003.
- [23] Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Jeffries J. B., Hanson R. K.: Strategies for laser-induced fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames. III. Comparison of A-X excitation schemes. *Applied Optics*, Vol. 42, No. 24, S. 4922 – 4936, 2003.
- [24] Bessler W. G., Schulz C., Lee T., Shin D.-I., Hofmann M., Jeffries J. B., Wolfrum J., Hanson R. K.: Quantitative NO-LIF imaging in high-pressure flames. *Applied Physics B*, Vol. 75, S. 97 – 102, 2002.
- [25] Bessler W. G., Schulz C., Sick V., Daily J. W.: A versatile modeling tool for nitric oxide LIF spectra. Proceedings of the 3rd Joint Meeting of the U.S. Sections of The Combustion Institute, Chicago, 2003.
- [26] Bombach R., Käppeli B.: Simultaneous visualisation of transient species in flames by planar-laser-induced fluorescence using a single laser system. *Applied Physics B*, Vol. 68, S. 251 – 255, 1999.
- [27] Bormann F.: Untersuchung zur Temperatur- und Konzentrationsmessung von NO-Molekülen in atmosphärischen Flammen mittels rotationsaufgelöster laserinduzierter

- Fluoreszenz. Diplomarbeit, Lehrstuhl für angewandte Laserphysik, Universität Bielefeld, 1994.
- [28] Born M., Wolf E.: Principles of Optics. Cambridge Univ. Press, 7. (expanded) ed., Cambridge, 2002.
- [29] Bowman C. T.: Kinetics of nitric oxide formation in combustion processes. 14th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 729 – 738, 1972.
- [30] BP p.l.c.: BP Statistical Review of World Energy. London, 2003.
- [31] Carter C. D., Barlow R. S.: Simultaneous measurements of NO, OH, and the major species in turbulent flames. Optics Letters, Vol. 19, No. 4, S. 299 – 301, 1994.
- [32] Chen J. Y., Kollmann W.: PDF modeling and analysis of thermal NO formation in turbulent nonpremixed hydrogen-air jet flames. Combustion and Flame, Vol. 88, S. 397 – 412, 1992.
- [33] Chen Y.-C., Mansour M. S.: Simultaneous Rayleigh scattering and laser-induced CH fluorescence for reaction zone imaging in high-speed premixed hydrocarbon flames. Applied Physics B, Vol. 64, S. 599 – 605, 1997.
- [34] Chen Y.-C., Mansour M. S.: Topology of turbulent premixed flames fronts resolved by simultaneous planar imaging of LI(P)F of OH radical and rayleigh scattering. Experiments in Fluids, No. 26, S. 277 – 287, 1999.
- [35] Cooper C. S., Ravikrishna R. V., Laurendeau N. M.: Comparisons of laser-saturated, laser-induced, and planar laser-induced fluorescence measurements of nitric oxide in a lean direct-injection spray flame. Applied Optics, Vol. 37, No. 21, S. 4823– 4833, 1998.
- [36] Creek D. M., Nicholls R. W.: A comprehensive re-analysis of the O₂ (B³Σ_u⁻-X³Σ_g⁻) Schumann-Runge band system. Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 341, S. 571 – 536, 1975.
- [37] de Soete G.: Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen. 15th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1093 – 1102, 1974.
- [38] de Soete G.: Physikalisch-chemische Mechanismen bei der Stickstoffoxidbildung in industriellen Flammen. GASWÄRME International, Band 30, S. 15 – 24, 1981.
- [39] Dibble R. W., Hollenbach R. E.: Laser Rayleigh Thermometry in Turbulent Flames. 18th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, S. 1489 – 1499, 1981.
- [40] Dibble R. W., Masri A. R., Bilger R. W.: The Spontaneous Raman Scattering Technique Applied to Nonpremixed Flames of Methane. Combustion and Flame, Vol. 67, S. 189 – 206, 1987.
- [41] Dibble R. W., Stårner S. H., Masri A. R., Barlow R. S.: An Improved Method of Data Aquisition and Reduction for Laser Raman-Rayleigh and Fluorescence Scattering from Multispecies. Applied Physics B, Vol. 51, S. 39 – 43, 1990.
- [42] Dieke G. H., Crosswhite H. M.: The Ultraviolet Bands of OH. Fundamental Data. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Voume 2, S. 97 – 199, 1962.
- [43] Donbar J. M., Driscoll J. F., Carter C. D.: Reaction zone structure in turbulent nonpremixed jet flames – from CH-OH PLIF images. Combustion and Flame, Vol. 122, S. 1 - 19, 2000.

- [44] Drake M. C., Ratcliffe J. W.: High temperature quenching cross sections for nitric oxide laser-induced fluorescence measurements. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 98, No. 5, S. 3850 – 3865, 1993.
- [45] Dyer M. J., Crosley D. R.: Two-dimensional imaging of OH laser-induced fluorescence in a flame. *Optics Letters*, Vol. 7, No. 8, S. 382 – 384, 1982.
- [46] Ebersol N., Klos T., Suntz R., Bockhorn H.: One-Dimensional Raman Scattering for Determination of Multi-Point Joint Scalar PDFs in Turbulent Diffusion Flames. 27th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1998.
- [47] Eckbreth A. C.: *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*. Gordon and Breach Science Publishers SA, 1996.
- [48] Feldpausch-Jägers S., Schmitz G.: Reduzierung der Stickstoffoxide bei Gasgeräten mit atmosphärischen Brennern durch Sekundärluftstufung. *GASWÄRME International*, Bd. 39, Heft 6, S. 234 – 239, 1990.
- [49] Fenimore C. P.: Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. 13th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 373 – 380, 1970.
- [50] Frodermann, M.: UV-laserspektroskopische Untersuchungen mit einem abstimmbaren Krypton-Fluorid Excimerlaser an laminaren, vorgemischten Kohlenwasserstoff-Flammen. Dissertation, Fakultät für Physik der Universität Bielefeld, Bielefeld, 1996).
- [51] Gardiner W. C., Hidaka Y., Tanzawa T.: Refractivity of combustion gases. *Combustion and Flame*, Vol. 40, S. 213 – 219, 1981.
- [52] Gaydon A. G.: *The Spectroscopy of Flames*. Chapman and Hall Ltd., New York, 1974.
- [53] Geyer D., Dreizler A.: Evaluation of Raman scattering experiments in turbulent hydrocarbon-air flames. In preparation, 2004.
- [54] Geyer D., Dreizler A., Janicka J.: A time-resolved Raman/Rayleigh approach based on the full spectral fit method. In preparation, 2004.
- [55] Glassman I.: *Combustion*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [56] Grünefeld G., Beushausen V., Andresen P.: Interference-free UV-laser-induced Raman and Rayleigh measurements in hydrocarbon combustion using polarization properties. *Applied Physics B*, Vol. 61, S. 473 – 478, 1995.
- [57] Habisreuther P.: Untersuchungen zur Bildung von Thermischem Stickoxid in turbulenten Drallflammen. Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe, 2002.
- [58] Haken H., Wolf H. C.: *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [59] Hartlieb A. T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.: Temperature measurement in fuel-rich non-sooting low-pressure hydrocarbon flames. *Applied Physics B*, Vol. 70, S. 435 – 445, 2000.
- [60] Hassel E. P.: Ultraviolet Raman-scattering measurements in flames by the use of a narrow-band XeCl excimer laser. *Applied Optics*, Vol. 32, S. 4058 – 4065, 1993.
- [61] Hassel E. P., Linow S.: Laser diagnostics for studies of turbulent combustion. *Measurements, Science and Technology*, Vol. 11, S. 37 – 57, 2000.

- [62] Hayhurst A. N., Vince I. M.: Nitric oxide formation from N_2 in flames: the importance of “prompt” NO. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 6, S. 35 – 51, 1980.
- [63] Heard E. D., Jeffries J. B., Smith G. P., Crosley D. R.: LIF Measurements in Methane/Air Flames of Radicals Important in Prompt-NO Formation. *Combustion and Flame*, Vol. 88, S. 137 – 148, 1992.
- [64] Heberle N. H., Smith G. P., Jeffries J. B., Crosley D. R., Dibble R. W.: Simultaneous laser-induced fluorescence and Rayleigh-scattering measurements of structure in partially premixed flames. *Applied Physics B*, Vol. 71, S. 733 – 740, 2000.
- [65] Heinloth K.: *Die Energiefrage. Bedarf und Potentiale, Nutzung, Risiken und Kosten.* Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1997.
- [66] Herzberg G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules.* D. Van Nostrand Company, New York, 1967.
- [67] Herzberg G.: *The Spectra and Structure of Simple Free Radicals.* Cornell University Press, Ithaca and London, 1971.
- [68] Herzberg G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules.* Krieger, New York, 1991
- [69] Hildenbrand F., Schulz C.: Measurements and simulation of in-cylinder UV-absorption in spark ignition and Diesel engines. *Applied Physics B*, Vol. 73, S. 173- 180, 2001.
- [70] Hildenbrand F., Schulz C., Keller F., König G., Wagner E: Quantitative Laser Diagnostic Studies of the NO Distribution in a DI Diesel Engine with PLN and CR Injection Systems. Society of Automotive Engineers Inc., Paper 2001-01-3500, 2001.
- [71] Hildenbrand F., Schulz C., Sick V., Jander H., Wagner H. G.: Applicability of KrF excimer laser induced fluorescence in sooting high-pressure flames. *VDI Berichte 1492*, 19. Flammentag, S. 269 – 274, Dresden, 1999.
- [72] Hildenbrand F., Schulz C., Wolfrum J., Keller F., Wagner E.: Laser Diagnostic Analysis of NO Formation in a Direct Injection Diesel Engine with Pump-Line-Nozzle and Common Rail Injection Systems. 28th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, S. 1137 – 1143, 2000.
- [73] Hirano A., Trujishita M.: Visualization of CN by the use of planar laser-induced fluorescence in a cross section of an unseeded turbulent CH_4 -air flame. *Applied Optics*, Vol. 33, No. 33, S. 7777 – 7780, 1994.
- [74] Hofmann D.: *Zeit- und orts aufgelöste Bestimmung der Temperatur- und Konzentrationsverteilung in technischen Verbrennungssystemen über die gefilterte Rayleigh-Streuung (FRS),* Dissertation, Technische Fakultät, Universität Erlangen-Nürnberg, 1997.
- [75] Hofmann D., Münch K.-U., Leipertz A.: Two-dimensional temperature determination in sooting flames using Filtered Rayleigh Scattering (FRS). *Optics Letters*, Vol. 21, S. 525 – 527, 1996.
- [76] Holleman A. F., Wiberg N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* W. de Gruyter & Co. Verlag, Berlin, 1995.
- [77] Hönic R.: *Konzentrations- und Temperaturbestimmung in Brennkammern luftatmender Antriebe mit Hilfe laserspektroskopischer Messverfahren.* Dissertation, Lehrstuhl für Flugantriebe der TU München, München, 1995.

- [78] Huber K. P., Herzberg G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979.
- [79] Jamette P., Desgroux P., Ricordeau V., Deschamps B.: Laser Induced Fluorescence detection of NO in the combustion chamber of an optical GDI engine with A-X (0,1) excitation. SAE technical papers series No. 2001-01-1926, 2001.
- [80] Jensen R. J., Guettler R. D., Lyman J. L.: The ultraviolet absorption spectrum of hot carbon dioxide. *Chemical Physics Letters*, Vol. 277, S. 356 – 360, 1997.
- [81] Julienne P. S., Krauss M.: Predissociation of the Schumann-Runge Bands of O₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 56, S. 270 – 308, 1975.
- [82] Karl J.: Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Partialkondensation mittels linearer Ramanspektroskopie. Dissertation, Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen mit Heizkraftwerk, TU München, 1996.
- [83] Kelman J. B., Masri A. R.: Quantitative technique for imaging mixture fraction, temperature, and the hydroxyl radical in turbulent diffusion flames. *Applied Optics*, Vol. 36, No. 15, S. 3506 – 3514, 1997.
- [84] Ketterle W., Schäfer M., Arnold A., Wolfrum J.: 2D Single-Shot Imaging of OH Radicals Using Tunable Excimer Lasers. *Applied Physics B*, Vol. 54, S. 109 – 112, 1992.
- [85] Kim G. S., Hitchcock L. M., Rothe E. W., Reck G. P.: Identification and Imaging of Hot O₂ ($v'' = 2, 3$ or 4) in Hydrogen Flames Using 193 nm- and 210 nm-Range Light. *Applied Physics B*, Vol. 53, S. 180 – 186, 1991.
- [86] Knapp M., Luczak A., Schlüter H., Beushausen V., Hentschel W., Andresen P.: Crank-angle-resolved laser-induced fluorescence imaging at 248 nm and correlations to flame front propagation and pressure release. *Applied Optics*, Vol 35, No. 21, S. 4009 – 4016, 1996.
- [87] Kobayashi H., Oyachi Y., Maruta K: LIF Measurements of Turbulent Premixed Flames in a High Pressure Environment. Proceedings of the 5th ASME/JSME Joint Thermal Engineering Conference, Paper AJTE99-6480, San Diego, California, 1999.
- [88] Kohse-Höinghaus K.: Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems. *Prog. Energy Combust. Sci.* 20, S 203 – 279 1994.
- [89] Kohse-Höinghaus K., Heidenreich R., Just Th.: Determination of absolute OH und CH concentrations in a low pressure flame by laser-induced saturated fluorescence. 20th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, S. 1177 – 1185, 1984.
- [90] Kohse-Höinghaus K., Jeffries J. B.: *Applied Combustion Diagnostics*. Combustion: An International Series, 2002.
- [91] Kolar, J.: *Stickstoffoxide und Luftreinhaltung*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [92] Köllner M., Monkhouse P.: Time-resolved LIF of OH in the flame front of premixed and diffusion flames at atmospheric pressure. *Applied Physics B*, Vol. 61, S. 499 – 503, 1995.
- [93] Kremer H.: Grundlagen der NO_x-Entstehung und –Minderung. *GASWÄRME International*, Band 35, S. 239 – 246, 1986.
- [94] Kremer H.: Ursachen der Entstehung und verbrennungstechnische Maßnahmen zur Verminderung der Schadstoffemissionen von Feuerungen. *GASWÄRME International*, Vol. 23, Nr. 11, S. 444 – 450, 1974.

- [95] Kremer H., Mechenbier R., Schulz W.: Wirksamkeit der Stufenverbrennung bei der Minderung brennstoffbedingter NO_x -Emissionen.
- [96] Kremer H., Skunca I.: Möglichkeiten der Verminderung der Emission von Stickstoffoxiden aus Gasfeuerungen. *gwf-gas/erdgas*, Band 117, 1976.
- [97] Krupenie P. H.: The Spectrum of Molecular Oxygen. *Journal of Physical Chemistry, Ref. Data*, Vol. 1, No. 2, S. 423 – 534, 1972.
- [98] Lapp M., Goldman L. M., Penney C. M.: Fundamental data fo Raman scattering measurements of species concentrations and temperature. AIAA paper No. 71-1084, Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants, Palo Alto, California, 1971.
- [99] Lee M. P., Paul P. H., Hanson R. K.: Laser-fluorescence imaging of O_2 in combustion flows using an ArF laser. *Optics Letters*, Vol. 11, No. 1, S. 7 – 9, 1986.
- [100] Leikert K., Rennert K. D., Schreier W., Öttl H.: NO_x -Minderung durch Brennstoffstufung. VDI-Berichte 574, 12. Deutscher Flammentag, S. 637 – 672, 1985.
- [101] Leipertz A.: Laserinduzierte Methoden zur berührungslosen lokalen Bestimmung von Dichte, Konzentration und Temperatur in Gasen. Teil 1: Grundlagen und Vergleich der Methoden. *Technisches Messen* 50, Heft 1, S. 21 – 25, 1983.
- [102] Leipertz A.: Laserinduzierte Methoden zur berührungslosen lokalen Bestimmung von Dichte, Konzentration und Temperatur in Gasen. Teil 2: Technische Anwendung von Rayleigh- und Raman-Streuung. *Technisches Messen* 50, Heft 2, S. 55 – 60, 1983.
- [103] Leipertz A.: Laser-Raman-Spektroskopie in der Wärme- und Strömungstechnik. *Physik in unserer Zeit*, Nr. 4, S. 107 – 115, 1981.
- [104] Leipertz A.: Temperaturbestimmung in Gasen mittels linearer und nichtlinearer Raman-Prozesse. Habilitationsschrift, Bochum, 1984
- [105] Linow S.: Über das Potential spektroskopischer Methoden zur Messung von Temperatur und Konzentration in reagierenden technischen Strömungen. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2001.
- [106] Linow S., Dreizler A., Janicka J., Hassel E. P.: Comparison of two-photon excitation schemes for CO detection in flames. *Applied Physics B*, Vol. 71, S. 689 – 696, 2000.
- [107] Linow S., Geyer D., Dreizler A. Hassel E. P., Janicka J.: Quantitativer Nachweis von CO mit Laser-Spektroskopischen Methoden. *GASWÄRME International*, Vol. 50, Nr. 7, 2001.
- [108] Lipson S. G., Lipson H. S., Tannhauser D. S.: *Optik*. Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [109] Long M. B., Levin P. S., Fourquette D. C.: Simultaneous two-dimensional mapping of species concentration and temperature in turbulent flames. *Optics Letters*, Vol. 10, S. 267-269, 1985.
- [110] Lucht R. P., Sweeney D. W., Laurendeau N. M.: Single-pulsed, laser-saturated fluorescence measurements of OH in turbulent nonpremixed flames. *Optics Letters*, Vol. 9., No. 3, S. 90 – 92, 1984.
- [111] Luque J., Crosley D. R.: Lifbase (Version 1.6). <http://www.sri.com/psd/lifbase>. Computerprogramm von SRI International, SRI Report, No. MP 99-009, 1999.
- [112] Luque J., Crosley D. R.: Radiative, collisional, and predissociative effects in CH laser-induced fluorescence flame thermometry. *Applied Optics*, Vol. 38, S. 411 – 425, 1990.

- [113] Luque J., Klein-Douwel R. J. H., Jeffries J. B., Smith G. P., Crosley D. R.: Quantitative laser-induced fluorescence of CH in atmospheric pressure flames. *Applied Physics B*, Vol. 75, S. 779 – 790, 2002.
- [114] Mayinger F.: *Optical Measurements. Techniques and Application*. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [115] Meier W., Barlow R. S., Chen Y.-L., Chen J.-Y.: Raman/Rayleigh/LIF Measurements in a Turbulent CH₄/H₂/N₂ Jet Diffusion Flame: Experimental Techniques and Turbulence-Chemistry Interactions. *Combustion and Flame*, Vol 123, S. 326 – 343, 2000.
- [116] Meier W., Keck O.: Laser Raman scattering in fuel-rich flames: background levels at different excitation wavelengths. *Measurement Science and Technology*, Vol. 13, S. 741 – 749, 2002.
- [117] Meier W., Keck O., Noll B., Kunz O., Stricker W.: Investigations in the TECFLAM swirling diffusion flame: Laser Raman measurements and CFD calculations. *Applied Physics B*, Vol. 71, S. 725 – 731, 2000.
- [118] Meier W., Keck O., Stricker W.: Laser-Raman-Messungen an verdrallten Erdgas/Luft-Flammen. *GASWÄRME International*, Band 51, Nr. 5, S. 32 – 37, 2002.
- [119] Miller J. A., Bowman C. T.: Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 14, S. 287 – 338, 1989.
- [120] Mokhov A. V., Levinsky H. B., van der Meij C. E., Jacobs R. A. A. M.: Analysis of laser-induced-fluorescence carbon monoxide measurements in turbulent nonpremixed flames. *Applied Optics*, Vol. 34, No. 30, S. 7074 – 7082, 1995.
- [121] Namer I., Schefer R. W.: Error estimates for Rayleigh scattering density and temperature measurements in premixed flames. *Experiments in Fluids*, Vol. 3, S. 1 – 9, 1985.
- [122] Nguyen Q. V., Dibble R. W., Carter C. D., Fiechtner G. J., Barlow R. S.: Raman-LIF Measurements of Temperature, Major Species, OH, and NO in a Methane-Air Bunsen Flame. *Combustion and Flame*, Vol. 105, S. 499 – 510, 1996.
- [123] N.N.: *Quarzglas für die Optik. Daten und Eigenschaften*. Fa. Heraeus Quarzglas GmbH & Co.KG, Ausgabe 1999, Hanau, 1999.
- [124] N.N.: *FlameStar Instruction Manual*. Fa. LaVision GmbH, Göttingen, 1998.
- [125] N.N.: *Infinity*. Coherent Inc. Laser Group, www.coherentinc.com, USA, Santa Clara, 1997.
- [126] N.N.: *Kreuzstrombrenner*. Küppersbusch Großküchentechnik GmbH, Fachbereich Wärmetechnik, Gelsenkirchen, 2001.
- [127] N.N.: *Operation's Manual*. The Coherent Infinity™ 40-100 Nd:YAG Laser System. Coherent Inc. Laser Group, USA, Santa Clara, 1997.
- [128] N.N.: *Operation's Manual*. The Coherent Infinity-XPO Laser. Coherent Inc. Laser Group, USA, Santa Clara, 1997.
- [129] N.N.: <http://www.flatflame.com>. Flat Flame Burner, Holthuis & Associates, Sebastopol, USA.
- [130] N.N.: www.silloptics.de. Wendelstein, 2004.

- [131] Nooren P. A., Versluis M., van der Meer T. H., Barlow R. S., Frank J. H.: Raman-Rayleigh-LIF measurements of temperature and species concentrations in the Delft piloted turbulent jet diffusion flame. *Applied Physics B*, Vol. 71, S. 95 – 111, 2000.
- [132] Paul P. H., Gray J. A., Durant Jr. J. L.: Collisional Quenching Corrections for Laser-Induced Fluorescence Measurements of NO $A^2\Sigma^+$. *AIAA Journal*, Vol. 32, No. 8, 1994.
- [133] Paul P. H., Gray J. A., Durant Jr. J. L., Thoman Jr. J. W.: A Model for Temperature-Dependent Collisional Quenching of NO $A^2\Sigma^+$. *Applied Physics B*, Vol. 57, S. 249 – 259, 1993.
- [134] Paul P. H., Gray J. A., Durant Jr. J. L., Thoman Jr. J. W.: Collisional electronic quenching rates for NO $A^2\Sigma^+$ ($v' = 0$). *Chemical Physics Letters*, Vol. 259, S. 508 – 514, 1996.
- [135] Pearse R. W. B., Gaydon A. G.: *The Identification of Molecular Spectra*. Chapman and Hall Ltd, London, 1976.
- [136] Penner S. S., Wang C. P., Bahadori M. Y.: Laser diagnostics applied to combustion systems. 20th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1149 – 1176, 1984.
- [137] Plessing T.: *Laseroptische Untersuchungen turbulenter Transport- und Reaktionsvorgänge in Vormischflammen*. Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, Aachen, 2000.
- [138] Plessing T., Kortschik C., Peters N., Mansour M. S., Cheng R. K.: Measurements of the turbulent burning velocity and the structure of premixed flames on a low-swirl burner. *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 28, S. 359 – 366, 2000.
- [139] Raab S.: *Laser-optische Messungen in Drallflammen*. Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen der TU München, München, 2002.
- [140] Rabenstein F.: *Nutzung der spontanen Raman-Streuung zur Untersuchung technischer Verbrennungsprozesse*. Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 1999.
- [141] Rabenstein F., Leipertz A.: One-dimensional, time-resolved Raman measurements in a sooting flame made with 355-nm excitation. *Applied Optics*, Vol. 37, No. 21, S. 4937 – 4943, 1998.
- [142] Rabenstein F., Leipertz A.: Two-dimensional temperature determination in the exhaust region of a laminar flat-flame burner with linear Raman scattering. *Applied Optics*, Vol. 36, S. 6989 – 6996, 1997.
- [143] Raiche G. A., Crosley D. R.: Temperature dependent quenching of the $A^2\Sigma^+$ and $B^2\Pi$ states of NO. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 92, No. 9, S. 5211 – 5217, 1990.
- [144] Raman C. V., Krishnan K. S.: A new type of secondary radiation. *Nature* 121, 501, 1928.
- [145] Reckers W., Gu Y., Rothe E. W., Voges H.: Rayleigh Scattering of Excimer Laser Light from Some Simple Molecules at 193 nm and 248 nm: The Effect of Polarisation upon Imaging Diagnostics. *Applied Spectroscopy*, Vol. 51, No. 7, S. 1012 – 1016, 1997.
- [146] Reisel J. R., Carter C. D., Laurendeau N. M., Drake M. C.: Laser-Saturated Fluorescence Measurements of Nitric Oxide in Laminar, Flat, C₂H₆/O₂/N₂ Flames at Atmospheric Pressure. *Combustion Science and Technology*, Vol. 91, S. 271 – 295, 1993.

- [147] Renfro M. W., King G. B., Laurendeau N. M.: Quantitative hydroxyl concentration time-series measurements in turbulent nonpremixed flames. *Applied Optics*, Vol. 38, No. 21, S. 4596 – 4607, 1999.
- [148] Rensberger K. J., Jeffries J. B., Copeland R. A., Kohse-Höinghaus K., Wise M. L., Crosley D. R.: Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames. *Applied Optics*, Vol. 28, S. 3556 – 3566, 1989.
- [149] Rothe W., Andresen P.: Application of tunable excimer lasers to combustion diagnostics: a review. *Applied Optics* Vol. 36 No. 18, S. 3971 – 4033, 1997.
- [150] Salmon J. Th., Laurendeau N. M.: Calibration of laser-saturated fluorescence measurements using Rayleigh scattering. *Applied Optics*, Vol. 24, No. 1, S. 65 – 73, 1985.
- [151] Sanders J. P. H., Chen J. Y., Gökalp I.: Flamelet-based modelling of NO formation in turbulent hydrogen jet diffusion flames. *Combustion and Flame*, Vol. 111, S. 1 – 15, 1997.
- [152] Schadee A.: Unique definitions for the band strength and the electronic vibrational dipole moment of diatomic molecular radiative transitions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Volume 19, S. 451 – 453, 1978.
- [153] Schiller S., Meyn J.-P.: Von der Photonenspaltung zum kontinuierlich emittierenden Universallaser. *Physik Journal 1*, Nr. 6, S. 35– 41, 2002.
- [154] Schrader B.: *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH-Verlag, Weinheim, 1995.
- [155] Schulz C., Jeffries J. B., Davidson D. F., Koch J. D., Wolfrum J., Hanson R. K.: Impact of UV absorption by CO₂ and H₂O on NO LIF in high-pressure combustion applications. *Proc. Combust. Inst.* 29, 2002.
- [156] Schulz C., Koch J. D., Davidson D. F., Jeffries J. B., Hanson R. K.: Measurements of ultraviolet absorption spectra of shock heated carbon dioxide and water between 900 and 2800 K. *Chemical Physics Letters*, Vol. 355, S. 82 – 88, 2002.
- [157] Schulz C., Sick V., Heinze J., Stricker W.: Laser-induced-fluorescence detection of nitric oxide in high-pressure flames with A-X (0,2) excitation. *Applied Optics*, Vol. 36, No. 15, S. 3227 – 3232, 1997.
- [158] Schulz C. Sick V., Wolfrum J., Drewes V., Zahn M., Maly R.: Quantitative 2D Single-Shot Imaging of NO Concentrations and Temperatures in a Transparent SI Engine. 20th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, S. 2597 – 2604, 1996.
- [159] Seelemann Th.: *ICCD Camera Basics*, LaVision GmbH, Göttingen, 2003.
- [160] Seitzmann J. M., Haumann J., Hanson R. K.: Quantitative two-photon LIF imaging of carbon monoxide in combustion gases. *Applied Optics*, Vol. 26, No. 14, S. 2892 – 2899, 1987.
- [161] Shell International Ltd.: *Energy Needs, Choices and Possibilities. Scenarios to 2050*. Shell International Limited, London, 2001.
- [162] Shin D. I., Peiter G., Dreier T., Volpp H.-R., Wolfrum J.: Spatially resolved measurements of CN, CH, NH, and H₂CO concentration profiles in a domestic gas boiler. 28th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, S. 319 – 325, 2000.
- [163] Sircar A., Dwivedi R. K., Thareja R. K.: Laser induced breakdown of Ar, N₂ and O₂ gases using 1.064, 0.532, 0.355 and 0.266 μm radiation. *Applied Physics B*, Vol. 63, S. 623 – 627, 1996.

- [164] Smyth K. C., Crosley D. R.: Detection of Minor Species with Laser Techniques. Applied Combustion Diagnostics, Kohse-Höinghaus K. and Jeffries J. B., Taylor & Francis, New York, 2002.
- [165] Spliethoff H.: NO_x-Minderung durch Brennstoffstufung mit kohlestämmigen Reduktionsgasen, VDI Berichte Nr. 765, 14. Deutscher Flammentag, S. 217 – 230, 1989.
- [166] Steffens K. L., Jeffries J. B., Crosley D. R.: Collisional energy transfer in predissociative OH laser-induced fluorescence in flames. Optics Letters, Vol. 18, S. 1355 – 1357, 1993.
- [167] Stepowski D., Cabot G.: Single-Shot Temperature and Mixture Fraction Profiles by Rayleigh Scattering in the Development Zone of a Turbulent Diffusion Flame. Combustion and Flame, Vol. 88, S. 296 – 308, 1992.
- [168] Stocker R.: Combustion Database. <http://www.combustion-database.com>. Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen, Technische Universität München, 2003.
- [169] Suntz R., Becker H., Monkhouse P., Wolfrum J.: Two-Dimensional Visualisation of the Flame Front in an Internal Combustion Engine by Laser-Induced Fluorescence of OH Radicals. Applied Physics B, Vol. 47, S. 287 – 293, 1988.
- [170] Tamura M., Berg P. A., Harrington J. E., Luque J., Jeffries J. B., Smith G. P., Crosley D. R.: Collisional Quenching of CH (A), OH (A), and NO (A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames. Combustion and Flame, Vol. 114, S. 502 – 514, 1998.
- [171] Taylor J. R.: Fehleranalyse. VCH-Verlag, Weinheim, 1988.
- [172] TECFLAM Webseite: <http://www.tu-darmstadt.de/fb/mb/ekt/tecflam>.
- [173] Thoman Jr. J. W., Gray J. A., Durant Jr. J. L., Paul P. H.: Collisional electronic quenching of NO A²Σ⁺ by N₂ from 300 to 4500 K. Journal of Chemical Physics, Vol. 97, No. 11, S. 8156 – 8163, 1992.
- [174] Tjossem P. J. H., Smyth K. C.: Multiphoton excitation spectroscopy of the B¹Σ⁺ and C¹Σ⁺ Rydberg states of CO. Journal of Chemical Physics, Vol. 91, No. 4, S. 2041 – 2048, 1989.
- [175] UNFCCC: Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpger.pdf>. UN, New York, 1997.
- [176] Versluis M., Boogaarts M., Klein-Douwel R., Thus B., de Jongh W., Braam A., ter Meulen J. J., Meerts W., Meijer G.: Laser-Induced Fluorescence Imaging in a 100 kW Natural Gas Flame. Applied Physics B, Vol. 55, S. 164 – 170, 1992.
- [177] Walsh K. T., Long M. B., Tanoff M. A., Smooke M. D.: Experimental and computational study of CH, CH*, and OH* in an axisymmetric laminar diffusion flame. 27th Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, S. 615 – 623, 1998.
- [178] Warnatz J., Maas U., Dibble R. W.: Verbrennung. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [179] Wehrmeyer J. A., Cheng T.-S., Pitz R. W.: Raman scattering measurements in flames using a tunable KrF excimer laser. Applied Optics, Vol. 31, S. 1495 – 1505, 1992.
- [180] Westblom U., Bengtsson P.-E., Aldén M.: Carbon Atom Fluorescence, and C₂ Emission detected in Sooting Flames using a UV Laser. Applied Physics B, Vol. 52, S. 371 – 375, 1991.

- [181] Widhopf G. F., Lederman S.: Specie concentration measurements utilizing laser induced Raman scattering. AIAA paper No. 70-224, AIAA 8th Aerospace Sciences Meeting, New York, 1970.
- [182] Wodtke A. M., Hüwel L., Schlüter H., Meijer G., Andresen P.: High-sensitivity detection of NO in a flame using a tunable ArF laser. *Optics Letters*, Vol 13, No. 10, S. 910 – 912, 1988.
- [183] Wodtke A. M., Hüwel L., Schlüter H., Voges H., Meijer G., Andresen P.: Predissociation of O₂ in the B-state. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 89, No. 4, S. 1929 – 1935, 1988.
- [184] Wolfrum J.: Lasers in combustion: From basic theory to practical devices. 27th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, S. 1 – 41, 1998.
- [185] Young, A.: Rayleigh scattering. *Physics today* 35, S. 42 – 48, 1982.
- [186] Young, M.: *Optik, Laser, Wellenleiter*. Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [187] Zeldovich Y. A.: The Oxidation of Nitrogen in Combustion and Explosions. *Acta Physicochim.*, USSR 21, No. 4, S. 577 – 628, 1946 (Literatur nicht auffindbar).
- [188] Zhang R., Crosley D. R.: Temperature dependent quenching of A²Σ⁺ NO between 215 and 300 K. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 102, No. 19, S. 7418 – 7424, 1995.