

# H<sub>2</sub> Q-Zweig CARS-Thermometrie bei hohem Druck

## Untersuchungen zum Einfluss der Linienbreiten auf die Genauigkeit

An der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs  
(Dr. Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**Joachim Hussong**  
aus Zweibrücken

Hauptberichter:	Prof. Dr. Ing. M. Aigner
Mitberichter:	Prof. Dr. Ing. E. P. Hassel
	Prof. Dr. J. von Wolfersdorf
Tag der mündlichen Prüfung:	02.12.2002

Institut für Verbrennungstechnik  
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt eV.

*Unser Wissen ist Stückwerk.*

1. Kor., 13,9

*Es kann der Mann der Wissenschaft  
Führwahr ein Egoist nicht sein;  
Er fühlt, vollführt wird nur durch gesamte Kraft  
Das Werk, und nicht durch ihn allein.*

Rückert, Vierzeilen, I, 48

*Wissenschaft und Kunst gehören der Welt an,  
und vor ihnen verschwinden die Grenzen der Nationalität.*

Goethe

# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbole und Abkürzungen</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1 Umfeld . . . . .	7
1.2 Problemstellung . . . . .	9
1.3 Ziele dieser Arbeit . . . . .	12
<b>2 Kohärente anti-Stokes-Raman-Streuung</b>	<b>13</b>
2.1 Der CARS-Prozess . . . . .	15
2.2 Spektrale Eigenschaften der Suszeptibilität 3. Ordnung . . . . .	20
2.2.1 Linienbreiten . . . . .	20
2.2.2 Linienverschiebung . . . . .	25
2.3 Experimentelle und apparative Einflüsse . . . . .	25
2.3.1 Breitbandanregung . . . . .	25
2.3.2 Kreuzkorrelation und Modenfluktuation . . . . .	26
2.3.3 Mathematische Beschreibung . . . . .	29
2.4 N <sub>2</sub> Linienbreiten . . . . .	33
2.5 H <sub>2</sub> Linienbreiten . . . . .	38
2.5.1 Selbstverbreiterung des Wasserstoffes . . . . .	38
2.5.2 Stoßpartner H <sub>2</sub> O . . . . .	40
2.5.3 Stoßpartner N <sub>2</sub> und RTBT Linienformmodell . . . . .	41
2.5.4 Erweiterung und Adaption des RTBT-Modelles . . . . .	45
<b>3 Experimente</b>	<b>52</b>
3.1 Vorbemerkungen zur H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -Verbrennung . . . . .	52
3.2 Die Hochdruckzelle . . . . .	57
3.3 Der DLR-Hochdruckbrenner . . . . .	59
3.4 Das Lasersystem . . . . .	63

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	4
3.4.1 Einmoden-Nd:YAG-Laser . . . . .	64
3.4.2 Modenfreier Farbstoff-Laser . . . . .	65
3.5 Experimenteller Aufbau . . . . .	66
3.5.1 Aufbau an der Zelle . . . . .	66
3.5.2 Aufbau am Brenner . . . . .	70
3.5.3 Polarisierungstechnik . . . . .	73
3.6 Aufbereitung der Spektren, Einfluss der Korrekturen . . . . .	74
3.6.1 Korrekturen vor der Auswertung . . . . .	74
3.6.2 Auswertung . . . . .	75
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>78</b>
4.1 Ergebnisse der Zellenmessungen . . . . .	78
4.2 Ergebnisse der Messungen an Hochdruckflammen . . . . .	88
4.2.1 Referenztemperatur-Messungen . . . . .	88
4.2.2 Charakterisierung der Testflamme . . . . .	91
4.2.3 Auswertung gemittelter Spektren . . . . .	94
4.3 Fehlerbehaftete Einflussgrößen und Genauigkeit der H <sub>2</sub> -CARS- Thermometrie . . . . .	102
4.3.1 Experimentelle Einflussgrößen . . . . .	103
4.3.2 Theoretische Einflussgrößen . . . . .	105
4.4 Übertragung der Ergebnisse auf reine H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -Flammen . . . . .	107
<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>110</b>
<b>6 Compendium (english)</b>	<b>113</b>
<b>Literatur</b>	<b>123</b>

## Symbole und Abkürzungen

amagat	Dichteinheit, normiert auf 0°C, 1 atm
$A$	Amplitudenfaktor
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$C$	Molbruch
$D_0$	optischer Diffusionskoeffizient
$\vec{E}$	Vektor des elektrischen Feldes
$G$	Gauß-Anteil Voigt-Profil $V$
$\hbar = h/2\pi$	Planck'sche Konstante
$i$	imaginäre Einheit
$I$	Intensität
$J$	Rotationsquantenzahl
$J_i$	Rotationsquantenzahl Anfangszustand
$J_f$	Rotationsquantenzahl Endzustand
$J_{>}$	die größere Zahl von $J_i, J_f$
$k$	Boltzmann-Konstante
$\vec{k}$	Wellenvektor
$l$	Wechselwirkungslänge
$L$	Lorentz-Anteil Voigt-Profil $V$ , Laufindex Rotationsquantenzahl
$n$	Brechungsindex
$N$	Besetzungsdichtedifferenz
$m$	Molekülmasse
$\vec{P}$	Polarisationsvektor
USED	Unstable-Resonator Spatially Enhanced Detection
$v$	Vibrationsquantenzahl, Radiatorgeschwindigkeit
$V$	Voigt-Profil
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$w$	komplexes Fehlerintegral
$W$	Streumatrix
$x$	Kollisionsrate

$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante
$\mu_0$	magnetische Permeabilitätskonstante
$\chi$	dielektrische Suszeptibilität
$\chi^{(3)}, \chi_{CARS}$	dielektrische Suszeptibilität 3. Ordnung
$\chi_{NR}$	nichtresonanter Anteil von $\chi_{CARS}$
$\chi_R$	resonanter Anteil von $\chi_{CARS}$
$\delta$	Verschiebungskoeffizient
$\delta_{coll}$	über $\nu$ gemittelter Druckverschiebungskoeffizient
$\delta_0$	konstanter Anteil von $\delta$
$\tilde{\delta}$	temperaturabhängiger Anteil von $\delta$
$\Delta = \delta \cdot \rho$	Linien-, Frequenzverschiebung
$\gamma$	Linienbreitkoeffizient
$\gamma_{pb}$	Druckverbreiterungskoeffizient, ( <i>pressure broadening coefficient</i> )
$\gamma_{coll}$	über $\nu$ gemittelter Druckverbreiterungskoeffizient
$\gamma_0$	konstanter Anteil von $\gamma_{pb}$
$\tilde{\gamma}$	temperaturabhängiger Anteil von $\gamma_{pb}$
$\gamma_{kl}$	nichtdiagonales Matrixelement der Streumatrix $W$
$\Gamma = \gamma \cdot \rho$	Linienbreite
$\Gamma_L$	Linienbreite, Lorentz-förmige Linie
$\Gamma_G$	Linienbreite, Gauß-förmige Linie
$\nu$	Stoßrate
$\omega_{Pump}$	Frequenz der Pumpstrahlung
$\omega_{Stokes}$	Frequenz der Stokes-Strahlung
$\omega_{CARS}$	Frequenz der Signalstrahlung
$\Omega_L$	adiabatischer Faktor des <i>ECS-Scaling laws</i> für Rotationsniveau $L$
$\rho$	Dichte
$\phi$	Durchmesser
$\Phi$	Stöchiometrie
$\Re$	Realteil
$\nabla$	Nabla-Operator
$(\partial\sigma/\partial\Omega)$	differentieller Streuquerschnitt

# 1 Einleitung

## 1.1 Umfeld

Die Möglichkeit, komplexe Strömungs- und Verbrennungsvorgänge im Computer mit aufwendigen Algorithmen zu simulieren, bietet den Ingenieuren ein wirksames Werkzeug bei der Entwicklung und Verbesserung verschiedenster Antriebssysteme wie Gasturbinen, Raketenantriebe und Kolbenmotoren. Ohne die Anwendung entsprechender Software wäre heute keine Innovation im Antriebsbau denkbar. Die Strömungs- und Verbrennungsprozesse, sowie ihre Wechselwirkungen sind jedoch auch heute noch nicht vollständig verstanden. Neben den Limitierungen der Numerik bzgl. Rechenleistung sind somit auch noch physikalische Fragen offen. Jenseits dieser Beschränkungen bleibt nur das Experiment. Dadurch ist die Weiterentwicklung und Verbesserung entsprechender Messtechnik weiterhin ein wichtiges Arbeitsgebiet.

Neben Messgrößen wie Druck, Mischungsbruch und Strömungsfeld bietet insbesondere die Temperatur Einblicke in die inneren Vorgänge des Verbrennungsprozesses. Sie ist als Maß für die Energieumsetzung einer der wichtigsten Parameter für das Verständnis der Verbrennung. Als relativ einfache Methode, Temperaturen in wissenschaftlichen und technischen Versuchsanlagen zu messen, haben sich Thermoelemente durchgesetzt [Hei93]. Das Einbringen materieller Sonden in das Messvolumen bringt jedoch mehrere Nachteile mit sich. Das Strömungsfeld wird merklich beeinflusst, sowie die lokale Temperatur durch Kühlungseffekte verfälscht. Hinzu kommt die materielle Zerstörung der Sonde bei zu hohen Temperaturen ( $T \geq 2000 \text{ K}$ ). Aber auch bei angemessenen Versuchsbedingungen bieten Thermoelemente nur eine sehr begrenzte räumliche und zeitliche Auflösung des Messvorganges, wie sie zur Untersuchung turbulenter Verbrennungsvorgänge nicht ausreicht. Eine elegante Möglichkeit, diese Limitierungen zu überwinden, besteht in der Anwendung nichtinvasiver Messtechniken, die auf optischen Untersuchungsmethoden beruhen (z.B. Pyrometer, laser-induzierte Fluoreszenz, Rayleigh-Streuung und Raman-Streuung). Durch die Verwendung von

Einzelpulstechniken, d.h. der vollständigen Bestimmung einer oder mehrerer Messgrößen durch Anregung mit einem einzigen ultra-kurzen Laserimpuls, werden zeitliche Auflösungen im Nanosekundenbereich ( $1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$ ) erzielt und damit zeitliche Mittelungseffekte ausgeschlossen. Für Temperaturmessungen in Flammen können verschiedene Methoden eingesetzt werden [Eck96, Wol98, Hass00].

Bei dem Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) werden durch Laserstrahlung (meistens im UV-Bereich) elektronische Zustände von Molekülen oder Radikalen angeregt und die anschließend emittierte Fluoreszenz detektiert. Durch die simultane Anregung verschiedener Übergänge mit zwei Laserwellenlängen können mit LIF auch Temperaturen im Einzelpuls bestimmt werden. Ein Vorteil dieser Messtechnik liegt in der Anwendbarkeit als Laserlichtschnittverfahren, um flächenhafte Temperaturverteilungen zu bestimmen. Die erreichbare Temperatur-Genauigkeit liegt im Einzelpuls bei etwa  $\pm 10\%$ . Als Nachteile sind zu nennen, dass geeignete Indikator-Moleküle (z.B. OH) meistens nicht über den gesamten Temperaturbereich von 300 - 2500 K zur Verfügung stehen und zur Quantifizierung eine Kalibrierflamme benötigt wird. Im Hochdruckbereich sind dem Verfahren durch Linienverbreiterung und Fluoreszenzlöschung deutliche Grenzen gesetzt [Dai97, Laur88].

Die Rayleigh-Streuung ist ein elastischer Streuprozess von Photonen an Atomen und Molekülen, d.h. das gestreute Licht erfährt gegenüber der Anregungsstrahlung keine Frequenzverschiebung. Die Intensität ist proportional zur Teilchenzahldichte am Messort, so dass sich bei bekanntem Druck die Temperatur aus dem Rayleigh-Signal mit Hilfe des idealen Gasgesetzes bestimmen lässt. Allerdings benötigt man zusätzlich die Gaszusammensetzung am Messort, da der Streuquerschnitt spezieabhängig ist. Dies stellt insbesondere für turbulente, nicht-vorgemischte Flammen ein Problem dar. Ein weiterer Nachteil bei Messungen in Brennkammern ist der erhebliche Signaluntergrund durch Oberflächenstreulicht der Laserstrahlung, das schwierig zu unterdrücken oder zu korrigieren ist [Ste92, Zhao93, Hof96].

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung der Dichte und damit der Temperatur ist spontane Raman-Streuung. Dabei handelt es sich um einen inelastischen Streupro-



zess unter Wechselwirkung des Anregungslichtes mit den Molekülschwingungen und -rotationen. Ein Vorteil dieses Prozesses ist die Möglichkeit, neben der Temperatur simultan auch die Konzentration der Hauptspezies zu messen. Ein wesentlicher Nachteil liegt in den kleinen Streuquerschnitten, die für Einzelpulsmessungen nur durch sehr energiereiche Laserstrahlung und empfindliche Detektionsoptik ausgeglichen werden können. Zudem können Signaluntergründe durch Flammeneigenleuchten oder laserinduzierter Emission die Anwendung an technischen Flammen erheblich einschränken [Mas96, VB98].

Gegenüber den genannten Methoden bietet die kohärente anti-Stokes Raman-Streuung (CARS) einige wesentliche Vorteile, die diese Technik zu einem robusten Messverfahren auch an technischen Brennkammern macht. Da es sich um einen parametrischen 4-Wellenmischprozess handelt, wird das CARS-Signal gerichtet, also laserartig abgestrahlt. Dies erlaubt kleine optische Zugänge zur Brennkammer und die Detektion des vollständigen Signales wird durch einfache Optik möglich. Durch die resonante molekülspezifische Anregung wird zudem ein sehr gutes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis erzielt, und da die Methode selbsteichend ist, entfallen Kalibriermessungen. Bei typischen Laserpulslängen von ca.  $\Delta\tau = 6 \cdot 10^{-9}$ s und Repetitionsraten von 10 Hz bietet diese Technik zudem eine gute Zeitauflösung. Allerdings waren vor dieser Arbeit beim Indikator-molekül  $\text{H}_2$  noch grundlegende spektroskopische Fragen bzgl. CARS offen [HB92], die durch systematische experimentelle und theoretische Untersuchungen zu beantworten waren.

## 1.2 Problemstellung

Beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt werden verschiedene Prüfstände betrieben, mit denen Mischung, Verbrennung und Brennerkonfigurationen systematisch untersucht werden. Diese Brennkammern bieten guten optischen Zugang und können mit Lasermesstechniken untersucht werden. Als Temperatur-Messmethode bietet sich CARS an, da es unter diesen Bedingungen die beste Messgenauigkeit ver-

spricht.

Moderne Raketenantriebe basieren auf einer Verbrennung von  $H_2$  und  $O_2$  bei hohen Drücken. Die schlechte Durchmischung des kryogen in die Brennkammer eingespritzten Oxidators Sauerstoff mit dem als Mantelstrom eingedüsten Brennstoffes Wasserstoff bedingt, dass man in großen Bereichen der Brennkammer gleichzeitig sowohl ungemischte, teils unverdampfte Medien findet als auch vollständig verbrannte Abgase. Zur vollständigen Untersuchung ist es notwendig, auf Indikatormoleküle zurückzugreifen, die über einen möglichst weiten Bereich der Temperatur zur Verfügung stehen. Da Raketenmotoren aus Sicherheitsgründen mit Wasserstoff-Überschuss betrieben werden, findet man Wasserstoff sowohl im Bereich der kryogenen Temperaturen vor der Verbrennung als auch im Bereich bis über 3000 K im Abbrand. Im Gegensatz dazu befinden sich die weiteren möglichen Indikatoren Wasser nur im Abgas und Sauerstoff im Unverbrannten. Daher bietet sich Wasserstoff als idealer Temperaturindikator an.

Die offenen Fragen bei Wasserstoff-CARS betreffen hauptsächlich den Einfluss molekularer Stöße auf die Spektroskopie. Die CARS-Thermometrie beruht auf der Analyse der thermischen Besetzungsverteilung der Rotations- und/oder Schwingungs-Energieniveaus des Indikatormoleküls. Aus den experimentellen Spektren kann durch Vergleich mit theoretisch berechneten Spektren (Konturfit) auf die Besetzungsverteilung und damit auf die Temperatur rückgeschlossen werden. Die Stöße äußern sich bei den für Raketenmotoren relevanten Drücken (bis 200 bar) hauptsächlich durch eine Verkürzung der Lebensdauern der Molekülzustände, wodurch es zu einer spektralen Verbreiterung der Resonanzen kommt. Die Bedeutung dieser Linienverbreiterung bei der Untersuchung der Spektren liegt darin, dass sie ähnliche Auswirkungen auf das Signal haben wie eine Änderung der Besetzungsverteilung. Falsche Linienbreiten bei der Auswertung führen zu einer Fehlanpassung der Temperatur. Diese Auswirkungen sind beim Indikatormolekül  $H_2$  besonders prägnant, da aufgrund der molekularen Eigenschaften nur wenige Niveaus (2-9) merklich thermisch besetzt sind und zur Diagnose beitragen können. Aufgrund der geringen Anzahl zu detektierender Linien,

ist die Bestimmung der Temperatur aus diesen Spektren äußerst empfindlich gegenüber allen Parametern, die die spektrale Form des CARS-Signales beeinflussen. Neben experimentellen Einflüssen, wie z.B. die spektralen Eigenschaften der Flammen, der Detektionseinheiten oder der eingesetzten Laser, sind dies in aller erster Linie die Linienbreiten.

Im Falle des Wasserstoffes war der Einfluss der Stoßpartner auf die Interpretation der Spektren bisher noch nicht umfassend systematisch untersucht worden. Zu Beginn dieser Arbeit waren lediglich die Linienbreiten der Selbstverbreiterung, d.h. für  $\text{H}_2\text{-H}_2$ -Stöße vermessen. Daher beschränken sich die bisher veröffentlichten Anwendungen der  $\text{H}_2$ -CARS-Thermometrie auf die nicht raketenrelevanten Fälle bis Atmosphärendruck, bei denen molekulspezifische Stößeinflüsse vernachlässigbar sind [Sle88, Bor90, Mull81, Che92, Her92, Lef92].

Erste Versuche, die kompletten Einflüsse aller unterschiedlichen Stoßpartner in Methan-Luft-Flammen bei hohem Druck zu berücksichtigen [VB93, VB95], mussten sich darauf beschränken, die Selbstverbreiterung durch empirische, globale Korrekturfaktoren zu modifizieren. Dies ist, bedingt durch die Komplexität, jedoch nur für ausgewählte Fälle möglich. Eine Verallgemeinerung lässt dieses Verfahren nicht zu.

Systematische experimentelle Untersuchungen an  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flammen bei hohem Druck werden durch die sehr hohen Flammentemperaturen und die hohe Flammengeschwindigkeit erschwert. Eine Möglichkeit, die technischen Probleme zu lösen, besteht darin, durch Zugabe einer dritter Spezies die Flamme zu kühlen und die Brenngeschwindigkeit zu reduzieren. Da zur Bestimmung der mittels  $\text{H}_2$ -CARS zu erreichenden Temperaturgenauigkeit die Verwendung einer unabhängigen Methode als Referenz notwendig ist, bietet sich Stickstoff zur Verdünnung von  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flammen an, der dann gleichzeitig als Indikatormolekül zur Bestimmung der Referenztemperatur via  $\text{N}_2$ -CARS zur Verfügung steht. Durch die Zugabe von  $\text{N}_2$  wird jedoch die Auswertung der CARS-Spektren erschwert, da jetzt zusätzlich zum Einfluss des Wassers auch der des Stickstoffes auf die  $\text{H}_2$ -Linienbreiten Berücksichtigung finden muss.

### 1.3 Ziele dieser Arbeit

Das Hauptziel dieser Forschungsarbeit war es, den gesicherten Anwendungsbereich der H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie auf hohen Druck zu erweitern. Dafür mussten die durch Druck verursachten Linienverbreiterungsmechanismen (molekulare Stöße) des H<sub>2</sub> sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht werden. Weiterhin musste die unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse zu erreichende Genauigkeit der CARS-Thermometrie ermittelt werden.

Da das komplette Arbeitspaket, angefangen von der hochauflösten Vermessung der Linienbreiten, deren mathematischer Beschreibung durch fundierte physikalische Gesetzmäßigkeiten und die Anwendung bzw. Prüfung am Experiment einen Rahmen umfasst, der nicht von einer Arbeitsgruppe alleine bewältigt werden kann, wurde es in enger Kooperation von insgesamt 3 Gruppen im Rahmen einer deutsch-französischen Kooperation (PROCOPE) bearbeitet. In der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. H. Berger an der Universität Dijon wurden die Linienbreiten für ausgewählte Bedingungen an einer hochauflösenden Apparatur mit Inverser-Raman-Spektroskopie vermessen. Die physikalische Beschreibung wurde an der Universität Besançon, in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. J. Bonamy und Herrn Prof. D. Robert entwickelt. Die Umsetzung der CARS-Experimente und deren Auswertung lag in Händen des DLR und ist Bestandteil dieser Dissertation.

## 2 Kohärente anti-Stokes-Raman-Streuung

Kohärente anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) ist ein nichtlinearer optischer Prozess dritter Ordnung. Durch die kohärente Wechselwirkung dreier Photonen mit dem zu untersuchenden Molekül wird ein viertes Photon mit der Frequenzbedingung

$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3 \quad (1)$$

erzeugt. In den meisten Anwendungen wählt man entartete Pumpwellen, d.h. die beiden höchstfrequenten Photonen besitzen die gleiche Frequenz ( $\omega_1 = \omega_2$ ).

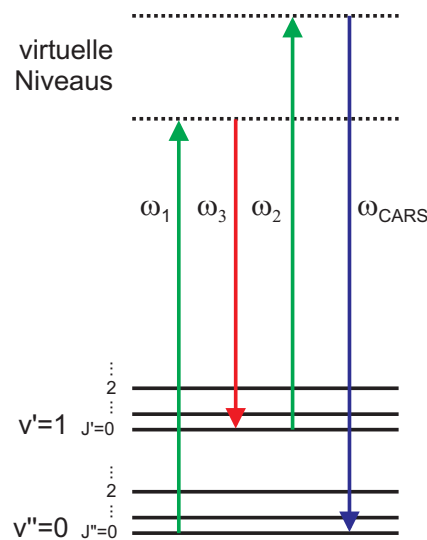


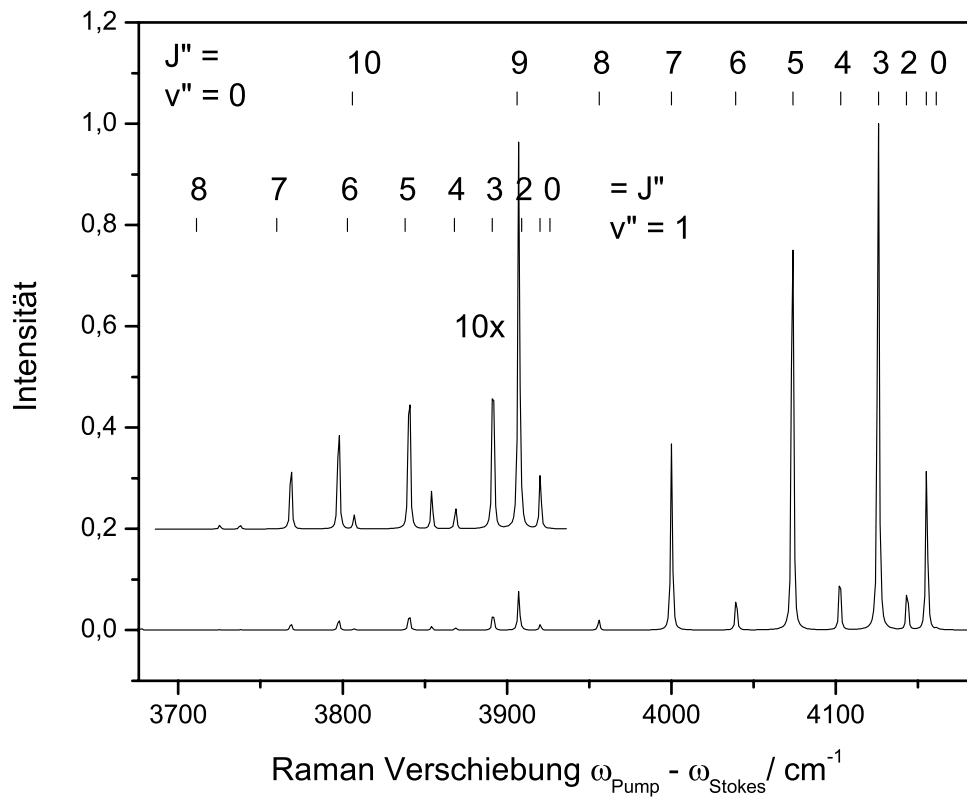
Abbildung 1: Termschema CARS

Im Gegensatz zur spontanen Raman-Streuung, bei der das Molekül durch die Bestrahlung direkt vom Ausgangs- ins Endniveau übergeht, ist das Anregungsschema von CARS deutlich komplizierter (siehe Bild 1). Bei CARS handelt es sich um einen Streuprozess, bei dem (anders als bei Absorption) kein resonanter Molekülzustand angeregt, sondern nur scheinbar (virtuell) Energie zugeführt wird. Als Hilfsmittel zur Beschreibung mehrstufiger Übergangsprozesse benutzt man häufig virtuelle Energieniveaus, die im Gegensatz zu realen Zuständen nur Lebensdauern in der Größenordnung von  $10^{-15}$  s haben. Der CARS-Prozess lässt sich mit Hilfe des Energieniveau-Schemas

folgendermaßen beschreiben: Ausgehend vom Vibrationszustand  $v''$  und Rotationszustand  $J''$  des elektronischen Grundzustandes wird das Molekül durch das Photon  $\omega_{Pump}$  ( $= \omega_1$ ) in ein virtuelles Niveau angeregt. Durch die Wechselwirkung mit dem Photon  $\omega_{Stokes}$  ( $= \omega_3$ ) fällt es zurück, wobei sich  $v$  und  $J$  gemäß den quantenmechanischen Auswahlregeln ändern können [Hak87]. Je nach vorliegenden Übergängen nennt man die spektralen Banden Q-Zweig ( $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0$ ) oder O- bzw. S-Zweige ( $\Delta v = 0, \Delta J = \pm 2$ ). In dieser Arbeit wurden, wie meist üblich, die anti-Stokes Übergänge des Q-Zweiges ( $\Delta v = v'' - v' = -1$ ) untersucht, da bei diesen die zu erwartenden Signale am größten sind. Damit diese Übergänge möglich werden, muss die Differenz der Frequenzen  $\omega_{Pump}$  und  $\omega_{Stokes}$  der Energiedifferenz der beteiligten realen Niveaus, sprich der Resonanzfrequenz, entsprechen. Durch erneute instantane Anregung durch ein drittes Photon  $\omega_{Pump}$  ( $= \omega_2$ ) fällt das Molekül letztendlich in das Ausgangsniveau zurück, wobei ein Signal-Photon  $\omega_{CARS}$  emittiert wird. Beim Durchstimmen der Stokes-Frequenz tritt immer gerade dann Signalemission auf, wenn  $\omega_{Pump} - \omega_{Stokes}$  einem nach den Auswahlregeln erlaubten Raman-Übergang des Moleküls entspricht. Für ein Ensemble von Molekülen ist die Besetzung der Vibrations- und Rotationsniveaus durch die thermische Besetzungsverteilung (Boltzmann-Verteilung) festgelegt. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Molekül bei Anregung mit entsprechenden Frequenzen solche CARS-Übergänge macht und somit ein Signal-Photon emittiert, ist proportional zur Besetzungsdifferenz der beteiligten Niveaus. Aus den Signalintensitäten unterschiedlicher Ausgangsniveaus werden somit die relativen Besetzungsdichten ablesbar, die die Temperaturinformation beinhalten (siehe Bild 2).

Neben der Modulation der Linienintensitäten mit der jeweiligen Besetzungsdichtedifferenz ist eine weitere, alternierende Modulation sichtbar. Diese Modulation des Streuquerschnittes hängt vom Entartungsgrad des Kernspins ab, der gyromagnetisches Verhältnis genannt wird und beim Wasserstoff 1:3 beträgt. Dies bedeutet aufgrund der quadratischen Abhängigkeit eine Modulation von 1:9 zwischen Linien gerader und ungerader Rotationsquantenzahl.

Im folgenden wird die Herleitung der Bestimmungsgleichung für die CARS-

Abbildung 2: berechnetes H<sub>2</sub>-CARS-Spektrum für  $T = 2500$  K

Intensität, die in einschlägigen Lehrbüchern (z.B. [Eck96]) erläutert wird, kurz skizziert. Danach wird auf die für diese Arbeit speziellen theoretischen Aspekte näher eingegangen.

## 2.1 Der CARS-Prozess

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie äußert sich primär in einer Polarisation  $\vec{P}$  der Materie, die durch die einfallenden elektrischen Felder  $\vec{E}$  bewirkt wird.

$$\frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}(\vec{E}) = \chi(\vec{E}) \vec{E} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (2)$$

Die Antwortfunktion  $\chi$  nennt man dielektrische Suszeptibilität und sie beschreibt die Stärke der Kopplung zwischen den Felder  $\vec{P}$  und  $\vec{E}$ . Die Polarisation  $\vec{P}$ , die mit den Frequenzen der einfallenden Lichtwellen moduliert ist, bewirkt die Erzeugung bzw. Abstrahlung einer Lichtwelle, die in ihrem Charakter wesentlich durch die in  $\chi$  eingehenden physikalischen Prozesse bestimmt wird. Aus dem linearen Anteil  $\chi^{(1)}$  gehen alle bekannten linearen optischen Effekte, wie Beugung, Interferenz, Brechung, Ausbreitung von Licht in Materie, etc., aber auch spontane Raman-Streuung hervor. Der quadratische Anteil  $\chi^{(2)}$  steht für die Prozesse der sogenannten Frequenzmischung wie Frequenzverdopplung, Summen- und Differenzfrequenz. In Gasen, in denen keine molekulare Vorzugsrichtung ausgewiesen ist, verschwinden in (2) jedoch aus Symmetriegründen alle Terme geradzahlgiger Ordnung. Der nichtlineare Anteil  $\chi^{(3)}$  steht, bei entsprechend hohen Feldstärken  $\vec{E}$ , für Phänomene, wie zum Beispiel die kohärente Raman-Streuung. Terme mit höherer Ordnung als 3 sind in der Regel zu vernachlässigen, so dass sich lediglich der Term dritter Ordnung für nichtlineare Effekte in Gasen verantwortlich zeigt.

Unterscheiden sich die Polarisierbarkeiten zweier Niveaus bei Schwingungs- und Rotationsübergängen, dann sind diese Übergänge durch inelastische Streuung von Licht stimulierbar und man nennt sie daher Raman-aktiv. Über die Änderung der Polarisierbarkeit nimmt der molekulare Übergang Einfluss auf  $\chi$  und damit auf die Charakteristik der abgestrahlten Lichtwelle.

Ausgehend von der Maxwell-Gleichung

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (3)$$

erhält man aus Gleichung (2) durch Integration und der Berücksichtigung von Symmetrieeigenschaften die für CARS bekannte Bestimmungsgleichung für die Wechselwirkung dritter Ordnung [Eck96]:

$$I_{CARS} = \frac{\omega_{CARS}^2}{n_{Pump}^2 n_{Stokes} n_{CARS} c^4 \epsilon_0^2} I_{Pump}^2 I_{Stokes} |\chi_{CARS}^{(3)}|^2 l^2 \left( \frac{\sin \frac{\Delta k l}{2}}{\frac{\Delta k l}{2}} \right)^2, \quad (4)$$

wobei  $I$  die Intensitäten der Signal-, Pump- und Stokes-Welle beschreibt und  $\omega_{CARS}$



die Signalfrequenz,  $n$  die Brechungsindizes der entsprechenden Strahlung,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\epsilon_0$  die dielektrische Konstante,  $l$  die Wechselwirkungslänge sind. Die Kombination der Wellenvektoren  $\Delta \vec{k} = 2\vec{k}_{Pump} - \vec{k}_{Stokes} - \vec{k}_{CARS}$ ,  $k = n\omega/c$  wird Phasenanpassungsparameter genannt.

Aus Gleichung (4) geht hervor, dass maximale Signalausbeute nur dann erreicht werden kann, wenn die Phasenanpassungsbedingung erfüllt ist, d.h.  $\Delta \vec{k} = 0$ . Die Wellenvektoren aller beteiligten Lichtwellen müssen einen geschlossenen Vektorzug bilden. Diese Bedingung entspricht anschaulich der Impulserhaltung beim Streuprozess. Die Phasenanpassungsbedingung lässt viele Möglichkeiten zu, wie die beteiligten Wellenvektoren angeordnet werden können. Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl ist das Überlappungsvolumen der Laserstrahlen. Es muss eine ausgewogene Mischung zwischen dem Überlappungsvolumen und der gewünschten räumlichen Messauflösung gefunden werden. So bietet eine kollineare Anordnung der Strahlen mit ihrem großen Messvolumen zwar eine hohe Signalausbeute, aber keine Auflösung turbulenter Strukturen. In den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten kamen zwei Strahlanordnungen zum Einsatz, die in Abbildung 3 vorgestellt werden. Die Vor- und Nachteile beider Anordnungen sind vielfältig und an die entsprechende experimentelle Situation anzupassen. Die USED-CARS (USED = *Unstable-Resonator Spatially Enhanced Detection*) Anordnung entfaltet ihre Vorteile vor allem bei technischen, hoch turbulenten Betriebsbedingungen. Durch ihre Strahlanordnung ist auch bei höchster Störung durch Turbulenz im Messmedium eine Kreuzung der Anregungsstrahlen gewährleistet. Die etwas größere räumliche Auflösung wird mit dadurch erhöhter Signalerzeugung weitestgehend ausgeglichen. Mit der folded-BOXCARS Anordnung kann bei Turbulenz nicht vollständig vermieden werden, dass sich ihre Strahlen im Messvolumen eventuell verfehlen. Daher ist hier das Hauptanwendungsgebiet in laminaren Laborflammen zu finden.

Die Suszeptibilität  $\chi$  aus Gleichung 4 lässt sich in einen resonanten und einen nichtresonanten Anteil aufspalten, wobei nur der resonante Teil Informationen über den Zustand des Moleküles und somit über die Temperatur beinhaltet.

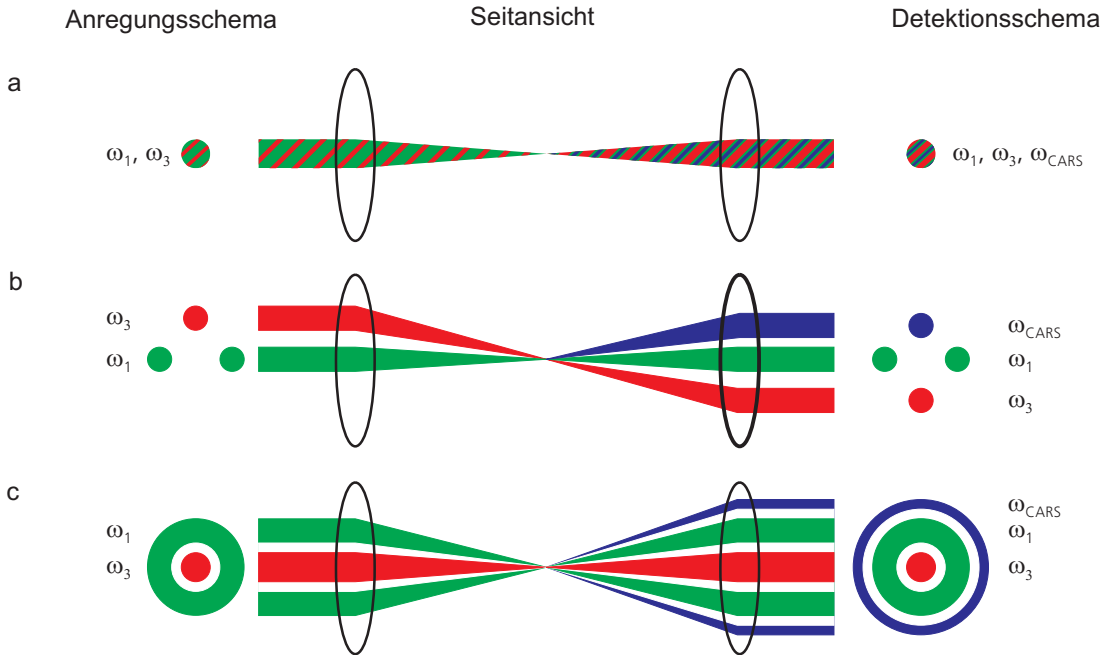


Abbildung 3: Phasenanpassungsgeometrien, kollinear CARS (a), Folded-BOXCARS (b) und USED-CARS (c). Die äußeren Spalten geben die Strahlanordnung vor und nach der Fokussierung wieder. Die mittlere Spalte zeigt die Seitenansicht.

$$|\chi_{CARS}|^2 = |\chi_R + \chi_{NR}|^2. \quad (5)$$

Unter der Annahme, dass sich die schwingenden Moleküle als harmonische Oszillatoren beschreiben lassen, erhält man für einen einzelnen Übergang den resonanten (komplexen) Anteil [Eck96]:

$$\chi_R = \frac{4\pi^2\epsilon_0c^4}{\hbar\omega_{Stokes}^4} \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_{v,J} \frac{N}{(\omega_{resonant}(v, J) + \Delta(v, J)) - \omega_{Pump} + \omega_{Stokes} + i\Gamma(v, J)} \quad (6)$$

$(\partial\sigma/\partial\Omega)$  ist der differentielle Raman-Streuquerschnitt und  $N$  die Besetzungsdifferenz der beteiligten Niveaus.  $\Delta$  bezeichnet die Verschiebung (Shift) gegenüber der Vakuum-Resonanzfrequenz  $\omega_{resonant}$  und  $\Gamma$  die Linienbreite (*half width at half ma-*

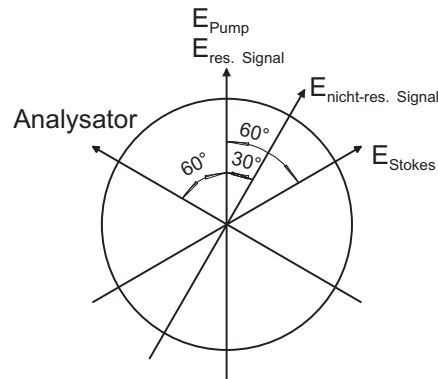


Abbildung 4: Polarisationschema zur Unterdrückung des nichtresonanten Untergrundes

*ximum*, HWHM). Das gesamte Spektrum ergibt sich aus der Summe aller angeregten bzw. detektierten Resonanzen, d.h.

$$I_{CARS} \propto |\chi_{CARS}^{(3)}|^2 = \left| \sum_{\nu, J} \chi_R(\nu, J) + \chi_{NR} \right|^2. \quad (7)$$

$\chi_{NR}$  ist der annähernd frequenzunabhängige nichtresonante (rein reelle) Anteil der Suszeptibilität, der von weit entfernten elektronischen Resonanzen kommt. Dieser führt zu einem Untergrund, und da die absoluten Werte dafür nur recht ungenau bekannt sind, wird durch Überlagerungseffekte mit dem resonanten Anteil die Interpretation der Spektren beeinträchtigt.

Um störende Einflüsse der nichtresonanten Suszeptibilität auszuschließen, kann man eine Polarisationstechnik anwenden [Eck81]. Dabei verdreht man die Polarisationssebene des Stokes-Strahles um  $60^\circ$  gegenüber der des Pumpstrahles, so dass das nichtresonante Signal bei  $30^\circ$  erzeugt wird (siehe Bild 4). Da das resonante Signal weiterhin unter  $0^\circ$  entsteht, kann durch Einstellen eines Polarisationsanalysators vor dem Detektor auf  $-60^\circ$  (Analysator  $\perp \vec{E}_{NR}$ ) das nichtresonante Signal effizient ( $< 10^{-4}$ ) unterdrückt werden. Bei einer solchen Anordnung der Polarisationen geht allerdings auch mindestens ein Faktor 16 an Signal verloren, da sowohl Pump- und Stokes-Strahl (nur parallele Polarisationsanteile tragen zur Signalgenerierung bei), als auch das reso-

nante Signal und der Analysator gegenseitig um  $60^\circ$  (jeweils Faktor 4) verdreht sind. Weitere Verluste kommen durch die zusätzlich eingesetzten optischen Oberflächen, so dass sich die Signalverluste meist um den Faktor 20 bewegen.

Wann der Einsatz der Polarisierungstechnik notwendig wird, hängt von mehreren Faktoren ab. Die Bedeutung des nichtresonanten Untergrundes nimmt im Vergleich zum resonanten bei steigendem Druck zu [Woy92], da der resonante Anteil von  $\chi$  invers proportional zur Linienbreite ist und somit mit zunehmendem Druck kleiner wird (siehe Gln. (5) und (6)). Die Gaszusammensetzung nimmt in zweierlei Hinsicht Einfluss. Zum ersten geht sie in die Bestimmung des Wertes für den nichtresonanten Teil ein, und zum zweiten, ebenso wie der Druck, in die Linienbreite. Je nach beteiligten Spezies und vorhandenen Drücken ist somit die Situation unterschiedlich. Häufig jedoch begrenzen die nicht unerheblichen Signalverluste den Einsatz der Polarisierungstechnik an technischen Messobjekten.

## 2.2 Spektrale Eigenschaften der Suszeptibilität 3. Ordnung

Bei der Interpretation experimenteller Spektren, d.h. der Bestimmung der Temperatur im Messvolumen durch iteratives Anpassen berechneter Spektren an experimentelle Aufnahmen, müssen insbesondere alle temperaturabhängigen Parameter in Gleichung (6) mit hinlänglicher Genauigkeit bekannt sein. Da die Energieniveaus der Raman-Übergänge im allgemeinen recht genau bekannt sind, lassen sich die Besetzungsdichtedifferenzen  $N$  über die Boltzmannverteilung leicht ausrechnen. Somit bleiben als temperaturabhängige Größen die Linienbreiten ( $\Gamma$ ) und die Linienverschiebungen ( $\Delta$ ) als mögliche Ursachen für Fehlanpassungen der Temperatur.

### 2.2.1 Linienbreiten

Optische molekulare Übergänge sind nicht streng monochromatisch. Die energetische Unschärfe der Energieniveaus (bzw. die zeitliche der entsprechenden Lebensdauern) machen sich durch eine korrespondierende spektrale Breite der Resonanz bemerkbar.

Mol. Bewegung, Stoßart	Q-Zweig, $\Delta v = \pm 1, \Delta J = 0$	Gültigkeitsbereich Dichte
Translation	Doppler-Verbreiterung	$\rho < 1$ amagat
elastische Stöße	Dicke-Einengung	$\rho \sim 1$ amagat
elast. vibrations- phasenstörende Stöße	Druckverbreiterung	$\rho \geq 1$ amagat
inelast. Stöße	Druckverbreiterung/ spektrale Einengung	$\rho \gg 1$ amagat

Tabelle 1: Verschiedene Verbreiterungsmechanismen [Gre88] für Raman-Übergänge im Q-Zweig. Die Dichteeinheit amagat stellt eine auf physikalische Normalbedingungen (1 atm, 0°C) bezogene relative Dichte dar. Obwohl sie auf dem cgs-Einheitensystem beruht, ist es nachwievor üblich, diese Einheit in der Theorie zu verwenden.

Klassisch als gedämpfter Oszillator beschrieben, ergibt sich für den ungestörten Übergang eine Lorentz-förmige Spektrallinie [Dem93]

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_L}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_L^2}. \quad (8)$$

$\omega_0$  ist die Resonanzfrequenz und  $\Gamma_L$  die Halbwertsbreite (HWHM) der Spektrallinie, natürliche Linienbreite genannt. Die natürliche Linienbreite ist nur selten direkt beobachtbar, da sie meist durch andere Verbreiterungseffekte überlagert ist (siehe Tabelle 1). Diese Verbreiterungseffekte sind entweder durch die molekulare Bewegung selbst (Dopplereffekt) oder meist durch molekulare Stöße (Dicke-Einengung, Druckverbreiterung), also Geschwindigkeits-, Richtungs- und Phasenänderungen bedingt.

**Doppler-Verbreiterung** Der einfachste Fall liegt vor, wenn Druck und damit Dichte so gering sind, dass praktisch keine Molekülstöße vorkommen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in Beobachtungsrichtung führt zu einer Verbreiterung

der spektralen Linie durch den Dopplereffekt. Die Dopplerverbreiterung ist in der Regel ca. 2 Größenordnungen größer als die natürliche Linienbreite und führt zu einer Gauß'schen-Linienform [Dem93]

$$I(\omega) = \frac{1}{\Gamma_G} \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma_G}\right)^2\right). \quad (9)$$

Die Halbwertsbreite  $\Gamma_G$  (HWHM) lässt sich analytisch berechnen zu:

$$\Gamma_G = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{2kT \ln 2/m} \quad (10)$$

Neben der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und der Molekülmasse  $m$  gehen keine weiteren molekülspezifischen Parameter ein. Die Dopplerverbreiterung ist zwar von der Temperatur  $T$ , aber nicht von der Dichte abhängig!

**Dicke-Einengung** Mit zunehmender Dichte und dadurch wachsendem Einfluss der Stöße zwischen den Molekülen stellt man eine Einengung der Spektrallinien fest, die man Dicke-Einengung nennt. Unter der Annahme, dass beim Stoß der innere Zustand des Moleküles nicht verändert wird, also weder Energieüberträge noch Störungen der Schwingungsphase vorkommen (reine Richtungsänderungen), lässt sie sich ihre Ursache so interpretieren, dass sich während der Beobachtungszeit die Flugrichtung des Moleküles ändert und sich dieses auf die Dopplerverbreiterung reduzierend auswirkt. Daher wird die Dicke-Einengung auch *residual Doppler broadening* genannt.

Es ergibt sich ein Lorentz-förmiges Linienprofil mit der Halbwertsbreite (HWHM) [Dicke53]

$$\Gamma_L = \frac{2\pi D_0(C, T) \omega_R^2}{c \rho}. \quad (11)$$

$D_0$  ist der optische Diffusionskoeffizient,  $\omega_R$  die Resonanzfrequenz,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\rho$  die Dichte. Der optische Diffusionskoeffizient war in der Literatur zunächst nicht eindeutig definiert. Eine Zusammenstellung der benötigten Daten und Berechnungen für die Anwendung in der H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie findet sich bei [VB93]. Da die Dicke-Einengung durch Diffusionsprozesse dominiert wird, ist sie ab-

hängig von der Temperatur  $T$  und vom Konzentrationsverhältnis  $C$  zwischen strahlendem Indikator-Molekül (Radiator) und Stoßpartner (Perturber).

**Druckverbreiterung** Mit weiterer Erhöhung der Dichte nimmt die Linienbreite wieder linear zu. Im klassischen Falle ist die Linie rein Lorentz-förmig, und die Halbwertsbreite (HWHM) ist gegeben durch:

$$\Gamma_L = \gamma_{pb} \cdot \rho, \quad (12)$$

wobei  $\gamma_{pb}$  Druckverbreiterungskoeffizient (*pressure broadening coefficient*) genannt wird und  $\rho$  die Dichte darstellt. Zur ab-initio Berechnung der Druckverbreiterungskoeffizienten wird auf semi-klassische und quantenmechanische Methoden zurückgegriffen, wobei eine genaue Kenntnis der beteiligten Molekülpotentiale notwendig ist. Die zur Zeit erzielten Ergebnisse bei der Modellierung der Druckverbreiterung sind zwar vielversprechend, jedoch noch nicht genau genug. Es ist nach wie vor notwendig, die Druckverbreiterungskoeffizienten aus experimentell bestimmten Linienbreiten abzuleiten.

Stehen mehrere Spezies als Stoßpartner für das strahlende Molekül zur Verfügung, so ergibt sich der gesamte Druckverbreiterungskoeffizient einfach aus der linearen Mischungsregel, also als Summe der Einzelkoeffizienten, gewichtet mit den Molenbrüchen  $C_i$ :

$$\gamma_{pb}^{total} = \sum_i C_i \cdot \gamma_{pb}^i, \quad \text{mit} \quad \sum_i C_i = 1 \quad (13)$$

Die Anteile der Dicke-Einengung und der Druckverbreiterung zur Linienbreite überlagern sich additiv (siehe Bild 5). Dies gilt nicht für den Dichtebereich, in dem die Dopplerverbreiterung dominiert. Aufgrund der physikalischen Prozesse gilt entweder Doppler-Verbreiterung oder Dicke-Einengung. Beide Mechanismen schließen sich gegenseitig aus. Die Druckverbreiterung ist im Doppler-Regime vollständig zu vernachlässigen. Bei der Niederdruckanwendung werden die Linienbreiten als rein dopplerverbreitert berechnet und bei einer Hochdruckanwendung sowohl Dicke- als auch Druck-Anteile additiv berücksichtigt.

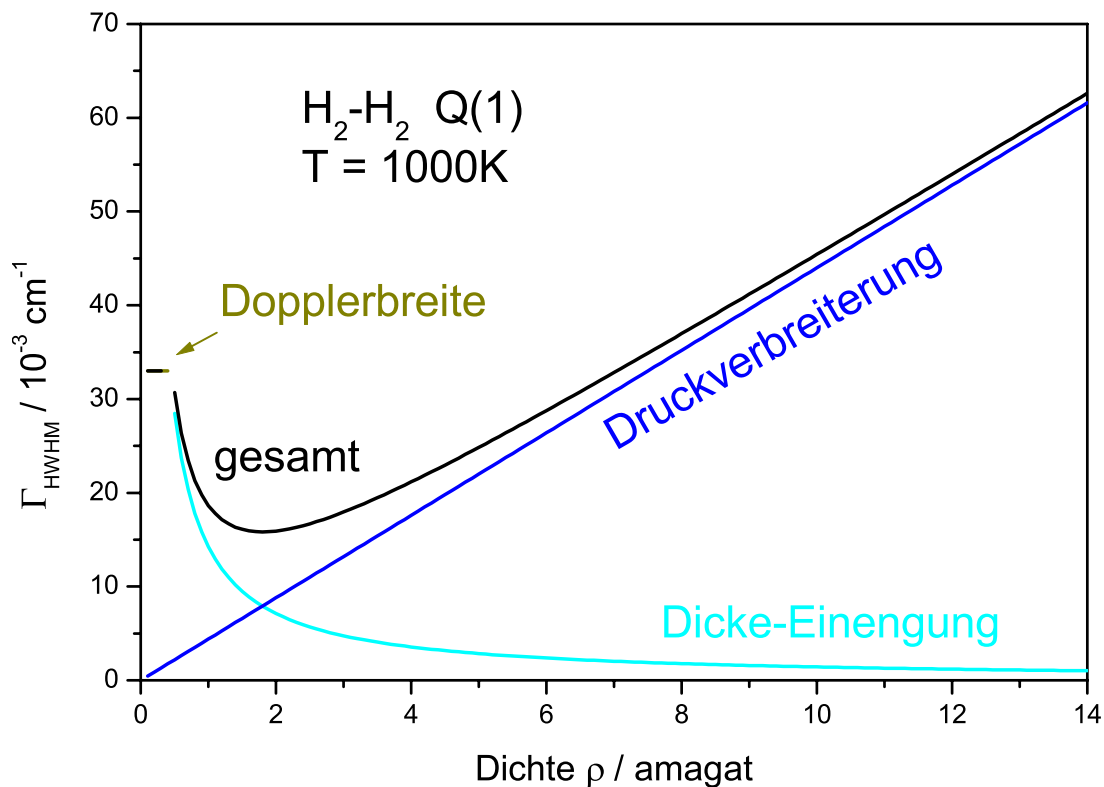


Abbildung 5:  $\text{H}_2$  Linienbreitenanteile am Beispiel der Linie  $Q_{v=0}(J = 1)$ , kurz  $Q(1)$ , bei 1000 K.

**Spektrale Einengung** Wird bei eng benachbarten oder überlappenden Linien im Spektrum die Dichte so weit erhöht, dass mit mehreren Stößen des Moleküles während eines Überganges gerechnet werden muss, führen Energieaustauschprozesse dazu, dass man nicht mehr von einem definierten Zustand sprechen kann, sondern alle Moleküle sich in einem einzigen „statistischen“ Zustand sammeln, was zu einem Verlust individueller Linien und zu einer Einschnürung des gesamten Spektrums führt. Dieser Zustand spielt für Wasserstoff prinzipiell und für Stickstoff bei den hier vorgestellten Experimenten im Druckbereich bis 15 bar keine Rolle und soll somit nicht näher behandelt werden.



### 2.2.2 Linienverschiebung

Wird der Abstand zweier Moleküle aufgrund eines Stoßes so klein, dass ihre Molekülpotentiale merklich überlappen, kommt es aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung zu einer Deformation der Potentialkurve und somit auch zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Neben der Linienverbreiterung treten somit auch Linienverschiebungen als direkter Einfluss des Stoßes auf.

In den meisten Fällen kann die Verschiebung bei der Interpretation der Spektren aus mehreren Gründen vernachlässigt werden. Zum einen sind die Verschiebungen für die Rotationsniveaus klein und für unterschiedliche Rotationsquantenzahlen nur wenig unterschiedlich, so dass man eine Verschiebung des kompletten Spektrums annehmen kann. Zum anderen lassen sich die individuellen Unterschiede aufgrund des im Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Auflösungsvermögens des experimentellen Aufbaus nicht nachweisen. Bei den ab Kapitel 2.5.3 beschriebenen Geschwindigkeitseffekten (*speed effects*) kommt der Verschiebung jedoch eine größere Rolle zu.

## 2.3 Experimentelle und apparative Einflüsse

### 2.3.1 Breitbandanregung

Bei der Untersuchung laminarer Laborflammen wird für CARS-Messungen manchmal die sogenannte Scanningmethode angewendet. Bei dieser Methode wird neben einer schmalbandigen Pumpwelle auch eine schmalbandige Stokes-Welle verwendet. Da so nur ein sehr schmaler Bereich der Resonanz im Spektrum des Indikatormoleküls angeregt wird, muss zur Aufnahme eines kompletten Spektrums die Stokes-Welle durchgestimmt werden. Auf diese Weise kann man spektral sehr hochaufgelöste Spektren aufzeichnen. Grundvoraussetzung dafür sind jedoch sehr stabile, laminare Flammen, deren innere Strukturen (Flammenfront) und Parameter (Temperatur, Gaszusammensetzung, Druck) sich während des Scanvorganges nicht verändern. Spektren, bei deren Aufnahme die Versuchsbedingungen stark schwanken und deren unterschiedli-

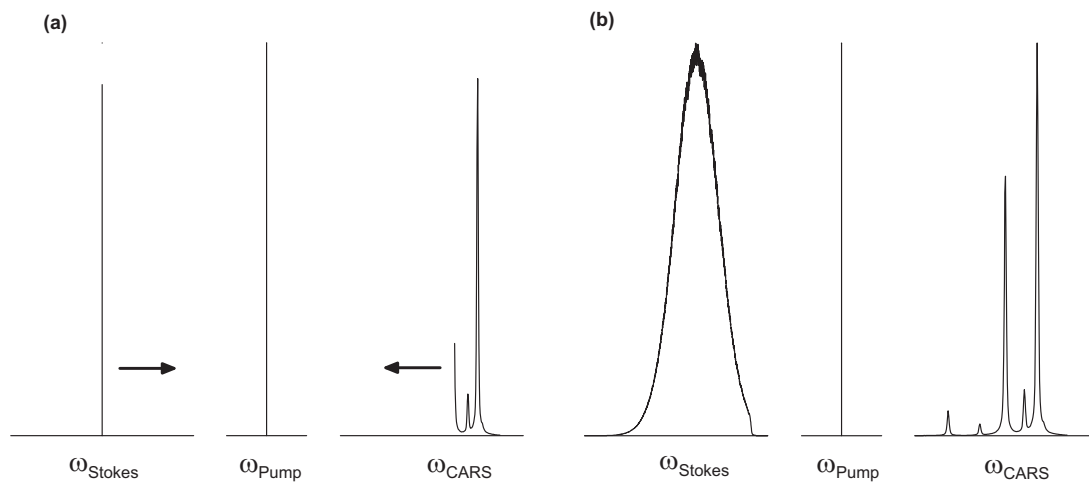


Abbildung 6: Vergleich von Scanning-CARS (a) und Breitband-CARS (b)

che spektralen Bereiche daher nicht miteinander korreliert sind, sind nicht auszuwerten. Die Zeitauflösung dieses Messverfahrens reicht nicht aus, in turbulenten Flammen konsistente Spektren aufzunehmen.

Um das komplette Spektrum als Momentaufnahme zu realisieren, muss eine gepulste Breitbandanregung und -detektion angewendet werden. Dabei wird ein breitbandiger Stokes-Laser eingesetzt, dessen spektrale Breite möglichst alle relevanten Raman-Resonanzen überdeckt. Dadurch werden mit einem einzigen Laserpuls gleichzeitig mehrere Übergänge angeregt. Zur Detektion wird das Signal in einem Spektrographen spektral zerlegt und danach i.a. mit einer intensivierten digitalen Kamera aufgenommen. Die kombinierten Abbildungseigenschaften des Spektrographen und des Detektors führen jedoch zu einer spektralen Deformation des Signales. Diese typische, von der Messapparatur abhängende Deformation, wird Apparate- oder Spaltfunktion genannt.

### 2.3.2 Kreuzkorrelation und Modenfluktuation

Laser besitzen keine unendlich schmale spektrale Breite. Vielmehr besteht das Emissionsspektrum im allgemeinen aus einer Vielzahl schmaler Frequenzpeaks, die sich aus der Resonanzbedingung der stehenden Lichtwelle im Laserresonator ergeben. Für

$$\omega_{Pump}^{(a)} + \omega_{Pump}^{(a)} - \omega_{Stokes}^{(a)} = \omega_{CARS}^{(a)} \quad (14)$$

$$\omega_{Pump}^{(a)} + \omega_{Pump}^{(b)} - \omega_{Stokes}^{(a)} = \omega_{CARS}^{(b)} \quad (15)$$

$$\omega_{Pump}^{(a)} + \omega_{Pump}^{(b)} - \omega_{Stokes}^{(b)} = \omega_{CARS}^{(c)} \quad (16)$$

$$\omega_{Pump}^{(b)} + \omega_{Pump}^{(b)} - \omega_{Stokes}^{(b)} = \omega_{CARS}^{(d)} \quad (17)$$

Tabelle 2: Kombinationsmöglichkeiten jeweils zweier Moden für Pump- und Stokes-Laser.

den CARS-Prozess bedeutet dies, dass verschiedene Moden miteinander interagieren können. Bei der simplen Annahme lediglich zweier Moden für sowohl Pump- als auch Stokes-Laser ergeben sich insgesamt vier mögliche Kombinationen und daher vier verschiedene Signalfrequenzen (siehe Tabelle 2).

Diese Korrelationseffekte müssen beim CARS-Prozess berücksichtigt werden [Gre88], da der Modenabstand kleiner als die Breite des Raman-Überganges ist. Man unterscheidet sie nach ihrem Ursprung. Zum ersten können verschiedene Moden der Pumpstrahlung miteinander wechselwirken (z.B. Tabelle 2, Gleichung 15). Dadurch ist die Pumpstrahlung für den CARS-Prozess nicht mehr formal monochromatisch. Jede Kombination der Frequenzen  $\omega_{Pump}^{(x)}$  erzeugt unterschiedliche, verschobene Signal-Anteile. Da die Korrelation der Moden hier nicht-statistischer Natur ist (beide Moden entstammen derselben Quelle), spricht man von nicht-thermischer Kreuzkorrelation. In welchem Maße diese Korrelationseffekte zum Tragen kommen, hängt davon ab, in wie weit die Moden der Pumpstrahlung miteinander interferieren können. Bei einer BOXCARS-Strahlgeometrie laufen gewöhnlich beide Teilstrahlen unterschiedliche Wege. Mit zunehmendem Gangunterschied der Strahlen nimmt die Korrelation bis zum Erreichen der Kohärenzlänge des Lasers kontinuierlich ab.

Zusätzlich zu den bereits genannten Korrelationen kommt es aber auch zu einer Wechselwirkung der Pumpstrahlung mit den verschiedenen Moden der Stokes-Strahlung (vgl. Tabelle 2, Gln. 14 und 16). Da die Modenfluktuationen des Pumplasers

und des Stokes-Lasers im allgemeinen keine feste Beziehung haben, die Korrelation also statistischen Charakters ist, spricht man hier von thermischer Kreuzkorrelation.

Beide Arten der Kreuzkorrelation machen sich durch zwei Phänomene in der Signalstrahlung bemerkbar. Zum ersten sind die Effekte, die auf das Mischen der unterschiedlichen Frequenzanteile zurückzuführen sind, durch eine formal zusätzlich verbreiterte Raman-Linie zu beschreiben. Die Modenabstände sind kleiner als die Breite der Raman-Resonanzen. Dadurch fallen mehrere Moden mit einer Resonanz zusammen. Die durch die Kreuzkorrelation zusätzlich entstehenden Signalanteile verbreitern die Signallinien. Zum zweiten führen die für gepulste Nanosekunden-Lasersysteme typischen starken Fluktuationen der Modenintensitäten zu „Modenrauschen“, d.h. zu statistischen Intensitätsschwankungen verschiedener Signalanteile. Bei nicht ausreichender Statistik, d.h. bei entweder zu geringer Anzahl von Moden pro Resonanzlinie bzw. zu wenig Einzelpulsaufnahmen lassen sich die durch die Modenfluktuationen bedingten Störungen der Spektren nicht korrigieren. Die Intensitätsverteilung und damit die Temperaturinformation im Spektrum ist dann verrauscht. Dies führt zu schlechteren Anpassungsergebnissen, sprich größeren Fehlern in der Temperatúrauswertung.

Die Auswirkungen der Modenfluktuationen machen sich beim Indikatormolekül Wasserstoff deutlich stärker bemerkbar als beim Indikatormolekül Stickstoff. Die druckverbreiterten Raman-Linien des Wasserstoffes sind nur wenige zehn Millikaiser ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) breit, so dass bei einer typischen Resonatorlänge von 0.5 m ( $\sim 100$  Moden pro  $\text{cm}^{-1}$ ) lediglich „eine handvoll“ Moden mit der Resonanz zusammenfallen und zur Statistik beitragen können. Diese geringe Zahl reicht nicht aus, die starken Schwankungen durch Mittelungseffekte zu eliminieren. Im Falle von Einzelpulsexperimenten ist die Verteilung der thermischen Besetzung stark gestört, da die Linienintensitäten deutlich durch die Modenstatistik beeinflusst werden. Untersuchungen zeigten [Snel94], dass die Temperaturgenauigkeit von Wasserstoff-CARS deutlich gesteigert werden konnte, wenn man diese Modenfluktuationen eliminiert. Dies wird durch die Verwendung einer speziellen Kombination aus einem Einmoden-Pumplaser und einem modenfreien Stokes-Laser möglich. Die genaue Beschreibung des Lasersystemes

findet sich in Kapitel 3.4.

### 2.3.3 Mathematische Beschreibung

Die spektrale Form einer Linie im gemessenen CARS-Spektrum wird also nicht nur durch die Temperatur beeinflusst, sondern auch durch die molekularen Linienbreiten, die spektralen Eigenschaften der Laserstrahlung und, wie noch gezeigt werden wird, durch die Eigenschaften des Detektorsystemes. Alle Einflüsse zusammen können bei der Berechnung der Linien in guter Näherung durch ein Voigt-Profil  $V$  [Dem93] beschrieben werden. Das Voigt-Profil ist eine Faltung aus einem Lorentz- und einem Gauß-Profil.

$$\begin{aligned} V(\Gamma_L, \Gamma_G, \omega) &= L(\Gamma_L, \omega) \otimes G(\Gamma_G, \omega) \\ &= \frac{\Gamma_L}{\pi \Gamma_G} \cdot \sqrt{\ln 2 / \pi} \int \frac{\exp\left(-\ln 2 \cdot (\omega' / \Gamma_G)^2\right)}{(\omega - \omega')^2 + \Gamma_L^2} d\omega'. \end{aligned} \quad (18)$$

Eine einfache Möglichkeit, ein Voigt-Profil zu berechnen, besteht in der Anwendung des komplexen Fehlerintegrals, bzw. dessen komplexer polynomialen Approximation. Dadurch werden numerisch aufwendige Summationen der internen Integrale vermieden und bei guter Genauigkeit deutliche Gewinne in der Rechenzeit erzielt.

Für den Realteil des komplexen Fehlerintegrals  $\Re(w(z))$  [Hum82] gilt:

$$V(\Gamma_L, \Gamma_G, \omega) = \frac{1}{\Gamma_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \Re(w(z)) \quad (19)$$

$$w(z) = \frac{\sum_{n=0}^6 A_n \cdot (-iz)^n}{(-iz)^7 + \sum_{n=0}^6 B_n \cdot (-iz)^n} \quad (20)$$

$$z = \omega \cdot \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Gamma_G} + i \cdot \Gamma_L \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Gamma_G} \quad (21)$$

$\Gamma_L$  und  $\Gamma_G$  sind die Lorentz'schen und Gauß'schen Linienbreitenanteile und  $\omega$  der Frequenzabstand zur Resonanz. Die Koeffizienten  $A_n$  und  $B_n$  sind bei Hui et al. [Hui78] tabelliert.

Linienbreite	bestehend aus
$\Gamma_G$	Spaltfunktion <sub>G</sub> + Spektrale Breite Pumplaser + Dopplerverbreiterung
$\Gamma_L$	Spaltfunktion <sub>L</sub> + Dicke-Einengung + Druckverbreiterung

Tabelle 3: Einzelne Anteile der totalen Linienbreiten im Voigtprofil

Aufgrund des mathematisch einfachen Sachverhaltes, dass die Faltung zweier Lorentz- bzw. zweier Gauß-Linienprofile an der Linienart nichts ändert, sondern lediglich die neue Linienbreite aus der Summe der ursprünglichen Linienbreiten besteht, wird die Berechnung der endgültigen Linie sehr einfach. Alle Lorentz'schen Anteile werden zu  $\Gamma_L$  und alle Gauß'schen Anteile zu  $\Gamma_G$  zusammengefasst (siehe Tabelle 3).

Die Apparatefunktion, bestehend aus einem Gauß- und einem Lorentz-Anteil, ist für einen gegebenen experimentellen Aufbau konstant und kann experimentell aus Referenzaufnahmen bestimmt werden. Die Doppler-Verbreiterung schließt sich mit den anderen molekularen Verbreiterungsmechanismen aus und spielte bei den Experimenten dieser Arbeit keine Rolle (siehe Tabelle 1). Als Linienbreiteanteile, die somit bei der Berechnung der Hochdruck-CARS-Spektren übrig bleiben und bei der Analyse berücksichtigt werden müssen, ergibt sich der Gauß-Anteil zu:

$$\Gamma_G = \Gamma_{GSpalt} + \Gamma_{Pump} \quad (22)$$

und der Lorentz-Anteil (Gln. (11), (12)) zu:

$$\Gamma_L(J, C, T) = \Gamma_{LSpalt} + \frac{2\pi D_0(C, T) \omega_J^2}{c \rho} + \gamma(J, C, T) \rho. \quad (23)$$

Zur genauen Bestimmung der Temperatur aus einem CARS-Spektrum ist es notwendig, möglichst viele Rotationslinien aufzunehmen. Im Falle des Wasserstoffes beträgt der interessierende spektrale Bereich im Schwingungsübergang  $v = 1 \rightarrow 0$  zwischen den Linien Q(0) und Q(9) ca.  $255 \text{ cm}^{-1}$ . Um ein vollständiges Spektrum mit einem einzigen Detektor erfassen zu können, darf die Dispersion des Spektrographen nicht zu groß gewählt werden. Da sich die Linienbreiten des Wasserstoffes im Bereich

weniger zehntel Wellenzahlen bewegen, kann nicht vermieden werden, dass die spektrale Breite einer Wasserstofflinie kleiner ist, als der Detektor aufzulösen vermag. Im Zusammenspiel mit der oben genannten Spaltfunktion ergibt sich die Situation, dass in einem breitbanddetektierten  $H_2$ -CARS-Spektrum die Linienform maßgeblich durch die Abbildungseigenschaften des Detektorsystemes bestimmt wird (siehe Bild 7). Die

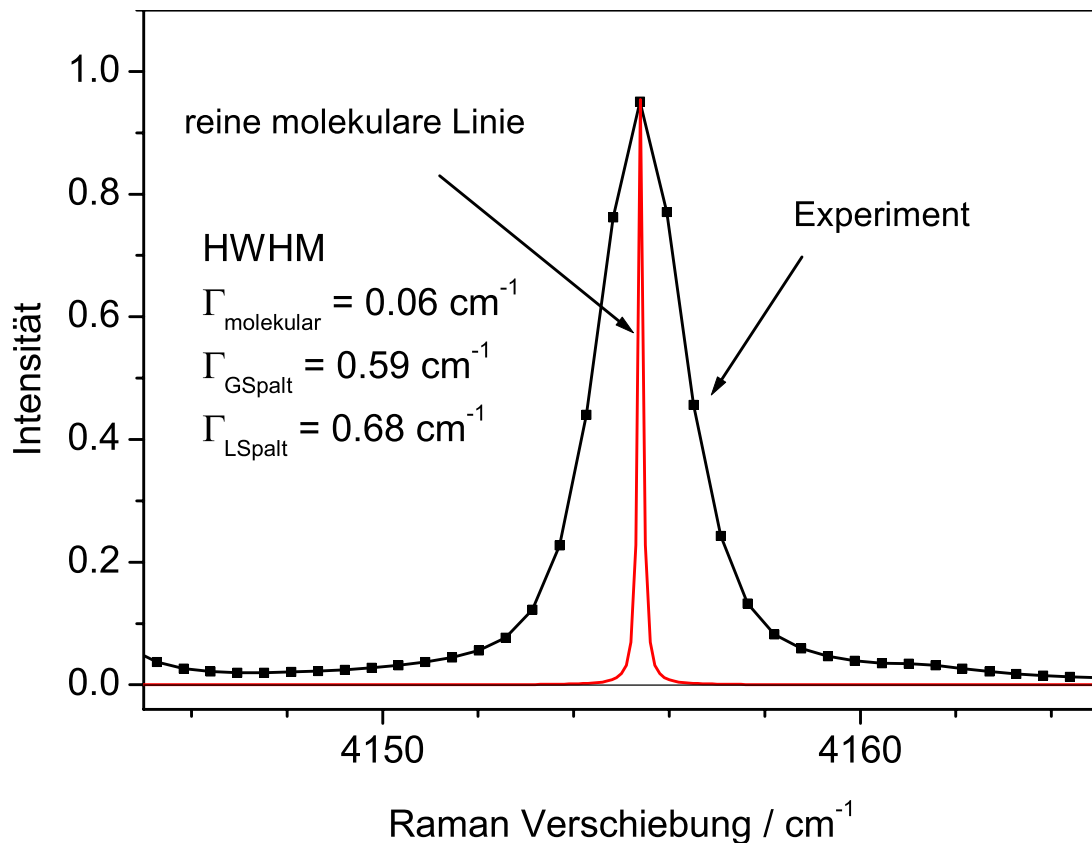


Abbildung 7: Das Bild zeigt die experimentelle Auflösung der Linie Q(1) bei Breitbanddetektion. Jedes Symbol entspricht dem Signal eines einzelnen Pixels. Die bei 575 K thermisch gering besetzte Linie Q(0) ist andeutungsweise bei  $4161 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die experimentelle und die errechnete molekulare Linie wurden auf gleiche Peak-Intensität normiert.

Modulation der Intensitäten durch die molekularen Linienbreiten ist im Vergleich dazu äußerst gering. Dies stellt hohe Ansprüche an die Auswertesoftware, d.h. den Fitalgo-

rithmus. Es bedeutet aber auch, dass die Qualität einer Anpassung nicht mit dem Auge beurteilt werden kann. Die kleine Modulation, die auf einer falsch angepassten Temperatur beruht, ist wegen der großen Spaltfunktion nicht auszumachen.



## 2.4 N<sub>2</sub> Linienbreiten

Da die molekularen Linienbreiten eines Indikatormoleküles nicht nur vom Stoßpartner abhängen, sondern auch von Temperatur und Druck, können nicht alle Variationen der Einflussgrößen bei der Vermessung der Linienbreiten abgedeckt werden. Für die praktische Anwendung sind somit Berechnungsvorschriften notwendig, die eine genaue Inter- bzw. Extrapolation der Linienbreiten über die experimentell gesicherten Werte hinaus gewährleisten. Vom physikalischen Standpunkt aus wäre es wünschenswert, die Linienbreiten bzw. die grundlegenden Parameter zu deren Berechnung aus fundamentalen physikalischen Größen ableiten zu können. Die aktuelle theoretische Forschung trägt diesem Rechnung und entwickelt Formalismen zur Berechnung der Linienbreiten aus wenigen fundamentalen Größen auf quantenmechanischer Basis. Der Einsatz der so entwickelten Formeln in der Praxis ist jedoch durch die noch teilweise unzureichende Genauigkeit und den enormen Rechenaufwand beschränkt. Daher sind nachwievor die halb-empirischen Gesetze in Gebrauch, die vor dem Ansatz der direkten quantenmechanischen Berechnung entwickelt wurden. Die zur Berechnung der Linienbreiten des Stickstoffes (als Indikatormolekül) verwendeten Formeln sollen im folgenden näher beschrieben werden.

Im Falle von Molekülen, deren Rotationslinien relativ eng beisammen liegen (wie N<sub>2</sub>), d.h. die Linien sogar spektral überlappen, besteht die Möglichkeit durch sogenannte *scaling laws*, wie z.B. ECS-EP (Energy Corrected Sudden - Exponential Power Law) [Mil90], die Streumatrix  $W$  und damit die Linienbreiten für alle Übergänge zu berechnen. Bei spektral überlappenden Linien muss der Nenner der Gleichung (6) durch die sogenannte  $[G_{kl}]$ -Matrix ersetzt werden. Für deren Matrixelemente gilt:

$$G_{kl} = (\omega_k - \omega_{Pump} + \omega_{Stokes}) \delta_{kl} + (i\Gamma_k - \Delta_k) + i\gamma_{kl} (1 - \delta_{kl}) \quad (24)$$

$\omega$  sind die Frequenzen,  $\Gamma_k$  und  $\Delta_k$  die Linienbreiten und Verschiebungen des Niveaus  $k$ ,  $\gamma_{kl}$  die Übergangswahrscheinlichkeit von Niveau  $k$  nach  $l$  und  $\delta_{kl}$  die Dirac'sche Delta-Funktion. Der wesentliche Unterschied zwischen isolierten und sich überlappenden Linien ist der, dass bei den überlappenden Linien aufgrund von Energieaustausch-

prozessen, ein Wechsel des Rotationsniveaus durch den Stoß an sich möglich ist. Eine äußere Anregung mit Licht ist für diese Übergänge nicht notwendig. Die Matrixelemente  $\gamma_{kl}$  geben somit eine Wahrscheinlichkeit für den stoßinduzierten Übergang von  $k$  nach  $l$  an. Für den Fall isolierter Linien sind diese nichtdiagonalen Matrixelemente von  $G$  identisch Null, so dass eine Matrizenschreibweise nicht notwendig ist und Gleichung (24) in den Nenner der Gleichung (6) übergeht.

Die *scaling laws* geben eine Berechnungsvorschrift für den Realteil der  $G$ -Matrix, so für ECS-EP:

$$\begin{aligned} \Re G_{if} &= -\Re W_{J_i, J_f}^{ECS-EP}(T) \\ &= (2J + 1) \exp[(E_{J_i} - E_{J_f})/kT] \Omega_{J_f}^2 \times \\ &\quad \left[ \sum_L \begin{pmatrix} J_i & J_f & L \\ & & 0 \end{pmatrix}^2 (2L + 1) \Omega_L^{-2} \frac{A(T)}{[L(L + 1)]^\gamma} \exp[-\beta E_L/kT] \right] \end{aligned} \quad (25)$$

Gleichung (25) kann wie folgt interpretiert werden: ausgehend von den Basisraten, d.h. den Übergangswahrscheinlichkeiten aller Niveaus  $J$  in den Grundzustand  $J = 0$ , berechnet sie die Matrixelemente, also die Übergangswahrscheinlichkeiten, von einem beliebigen Ausgangszustand  $J_i$  zum Endzustand  $J_f$  durch quantenmechanische Kopplung. Die Basisraten  $\Re W_{0L}^{ECS-EP}(L \rightarrow 0)$  werden dabei durch einen exponentiellen Ansatz skaliert (daher *scaling law* bzw. *exponential power law*).

$$-\Re W_{0L}^{ECS-EP}(L \rightarrow 0) = \frac{A(T)}{[L(L + 1)]^\gamma} \exp(-\beta E_L/kT) \quad (26)$$

$T$  ist die Temperatur,  $k$  der Boltzmannfaktor,  $E_L$  die Energie des Rotationszustandes mit Quantenzahl  $L$  und  $A(T)$  der Amplitudenfaktor. Die Parameter  $\gamma$  und  $\beta$  sind für das jeweilige Indikator- und Stoßmolekül anzupassen.

Für die Wahl des Amplitudenfaktors sind viele Möglichkeiten denkbar. Er beruht auf keiner physikalischen Grundlage, sondern wird so gewählt, dass eine möglichst optimale Übereinstimmung der modellierten mit den experimentell bestimmten Basis-

raten besteht. Durchgesetzt hat sich im allgemeinen

$$A(T) = A_0 \left( \frac{T_0}{T} \right)^N. \quad (27)$$

Detaillierte Untersuchungen, bei denen die Anwendung des ECS-Gesetzes in der CARS-Thermometrie optimiert werden sollte, fanden gerade bei reinen Stickstoffatmosphären optimale Anpassung bei modifiziertem Amplitudenfaktor [Fis95, Fis99]. Beste Ergebnisse konnten erzielt werden mit:

$$A(T) = A_0 \frac{1 - \exp(-m)}{1 - \exp(-mT/T_0)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad (28)$$

$A_0$ ,  $m$ ,  $N$  sind anzupassende Parameter und  $T_0 = 295 \text{ K}$ .

In Gleichung (25) bedeutet (:::) ein 3-J Symbol. Es beschreibt die Kopplung der einzelnen Drehimpulse [Mes62]. Die Größe  $\Omega_J$  wird adiabatischer Faktor genannt und ist definiert als:

$$\Omega_J = \frac{1}{1 + \tau_J^2/6}, \quad (29)$$

wobei  $\tau_J$  die reduzierte Dauer des Stoßes darstellt. Für sie gilt:

$$\tau_J = \frac{\omega_{J,J-\Delta}}{2} \tau_c, \quad (30)$$

$\tau_c$  ist die Wechselwirkungszeit, gegeben aus:

$$\tau_c = l_c / \bar{v}. \quad (31)$$

$l_c$  ist die Wechselwirkungslänge,  $\bar{v}$  die mittlere thermische Geschwindigkeit, mit

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 T (R_R + R_P)}{\pi}} \quad (32)$$

und  $R_R$  der Gaskonstanten des Radiator und  $R_P$  des Perturber-Moleküles. Die Winkelgeschwindigkeit  $\omega_{J,J-\Delta}$  ist definiert als

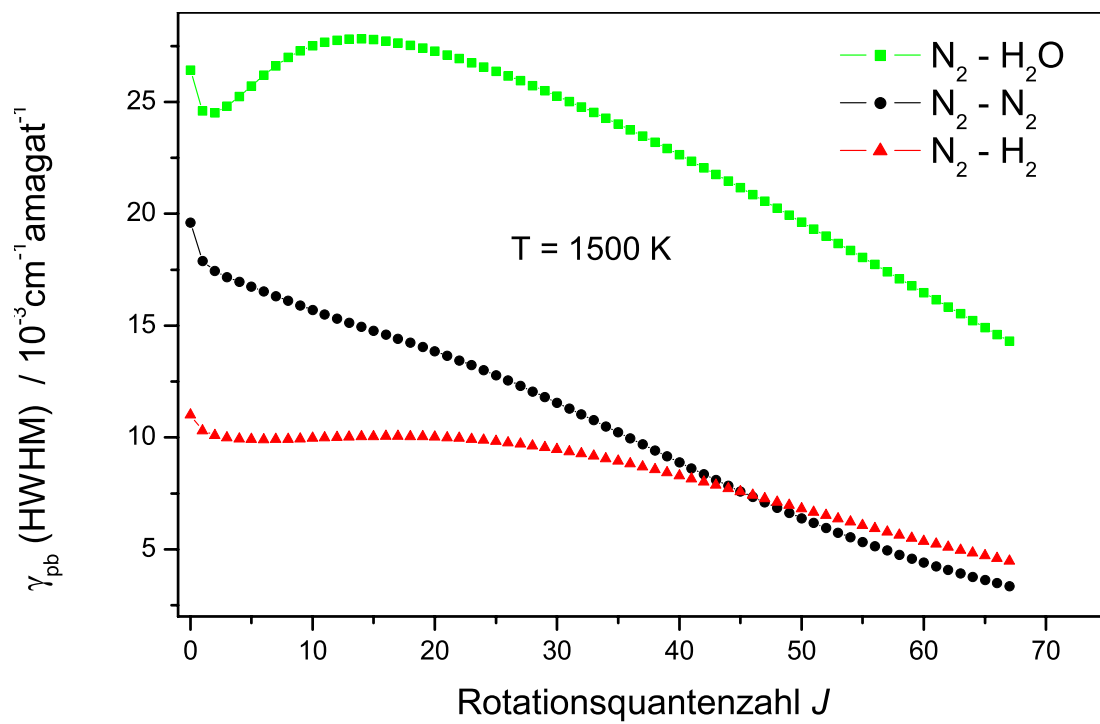
$$\omega_{J,J-\Delta} = \frac{E_J - E_{J-\Delta}}{\hbar}, \quad (33)$$

wobei  $\Delta = 2$  für homonukleare Moleküle wie  $\text{N}_2$  gilt.

System	$A_0[cm^{-1}/atm]$	$\gamma$	$\beta$	$N$	$m$	$l_c[\text{\AA}]$
N <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	0.0191	0.7502	0.1259	-	2.0509	3.5
N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	0.2417	0.7158	0.0542	1.155	-	11.4
N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	0.00346	0.6248	0.1906	0.704	-	1.95

Tabelle 4: Angepasste Parameter des ECS Scaling Laws

Die Datensätze zur Beschreibung der hier benötigten N<sub>2</sub> Linienbreitenanteile sind in Tabelle 4 angegeben. Während die Datensätze für N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> und für N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [Mil90, Fis95] aus experimentellen Linienbreiten abgeleitet wurden, lagen zunächst keine Datensätze für N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> vor. Weder direkte Messungen der N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Linienbreiten, noch Untersuchungen mit N<sub>2</sub>-CARS unter Berücksichtigung des Einflusses des Wasserstoffes waren bekannt. Daher wurden die N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Linienbreiten semi-klassisch nach [Rob79] berechnet und daran die ECS-Parameter angepasst. Zwar sind diese Werte weder experimentell bestätigt noch standen moderne quantenmechanische Berechnungen zur Verfügung, dennoch stellen die so ermittelten N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Parameter eine gute erste Näherung dar. Eine Darstellung der N<sub>2</sub>-Linienbreitenparameter für  $T = 1500$  K zeigt Abbildung 8.

Abbildung 8: Linienbreitenkoeffizienten des  $\text{N}_2$

## 2.5 H<sub>2</sub> Linienbreiten

Bei Wasserstoff liegen die Rotationslinien, im Gegensatz zu Stickstoff, im Spektrum deutlich getrennt, und es sind auch nur wenige Niveaus thermisch besetzt. Alle Versuche, die Linienbreiten des Wasserstoffes durch *scaling laws* zu beschreiben, blieben ohne zufriedenstellenden Erfolg. Dadurch wird es hier notwendig, für jedes Rotationsniveau einzeln die Linienbreitenkoeffizienten zu bestimmen. Eine globale Betrachtung ist nicht möglich.

### 2.5.1 Selbstverbreiterung des Wasserstoffes

Ausgehend von Messungen der Druckverbreiterung durch inverse Raman-Spektroskopie (IRS) [JPhB94] erhält man für die Druckverbreiterungskoeffizienten eine lineare Temperaturabhängigkeit

$$\gamma_{pb} = \gamma_0 + \tilde{\gamma} \cdot T, \quad (34)$$

wobei  $\gamma_0$  und  $\tilde{\gamma}$  für jedes Rotationsniveau  $J$  tabellarisch angegeben werden (siehe Tab. 5, Seite 51) [Mich99].

Die IRS-Messungen werden im allgemeinen an Hochdruckzellen durchgeführt. Die damit zu erreichenden Temperaturen liegen, je nach Zellentyp, bei 1200 K bzw. bei maximal 1800 K. Bei diesen Temperaturen sind nur die Niveaus bis  $J = 5$  gut besetzt. Da nicht für alle Stoßpartner die Koeffizienten der Linien mit  $J > 5$  experimentell zu bestimmen waren und Extrapolationen zu höheren  $J$  aus theoretischen Gründen nicht glaubwürdig sind, wurde im folgenden die Betrachtung der Linienbreiten und nachher auch die Auswertung der experimentellen Spektren auf den Bereich der Linien Q(0) bis Q(5) beschränkt. Da selbst bei Temperaturen bis über 3000 K die Linien Q(3) und Q(5) zu den am stärksten besetzten Linien zählen, bleibt die Bestimmung der Temperatur aus den Spektren möglich. Je mehr Linien zur Thermometrie herangezogen werden können, desto genauer und stabiler ist die Anpassung der experimentellen Spektren. Wie im experimentellen Teil dieser Arbeit jedoch gezeigt werden wird, ist

die Genauigkeit der H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie, basierend auf lediglich zwei starken Linien, durchaus ausreichend.

Typisch für die Koeffizienten sind deutliche Unterschiede von  $J$  zu  $J$  in der Temperaturabhängigkeit, d.h. in  $\tilde{\gamma}$ . In den Abbildungen 9, 10 und 13 wird dies beim Vergleich der Linienbreitenschemata unterschiedlicher Temperaturen (300, 1000 und 2000 K) deutlich. Da sich die Größenverhältnisse der Linienbreiten zueinander mit der Temperatur verändern, wird die Temperatursensitivität des H<sub>2</sub>-Spektrums nicht nur durch die Besetzungszahlen der Rotationsniveaus, sondern auch durch die Linienbreiten bestimmt.

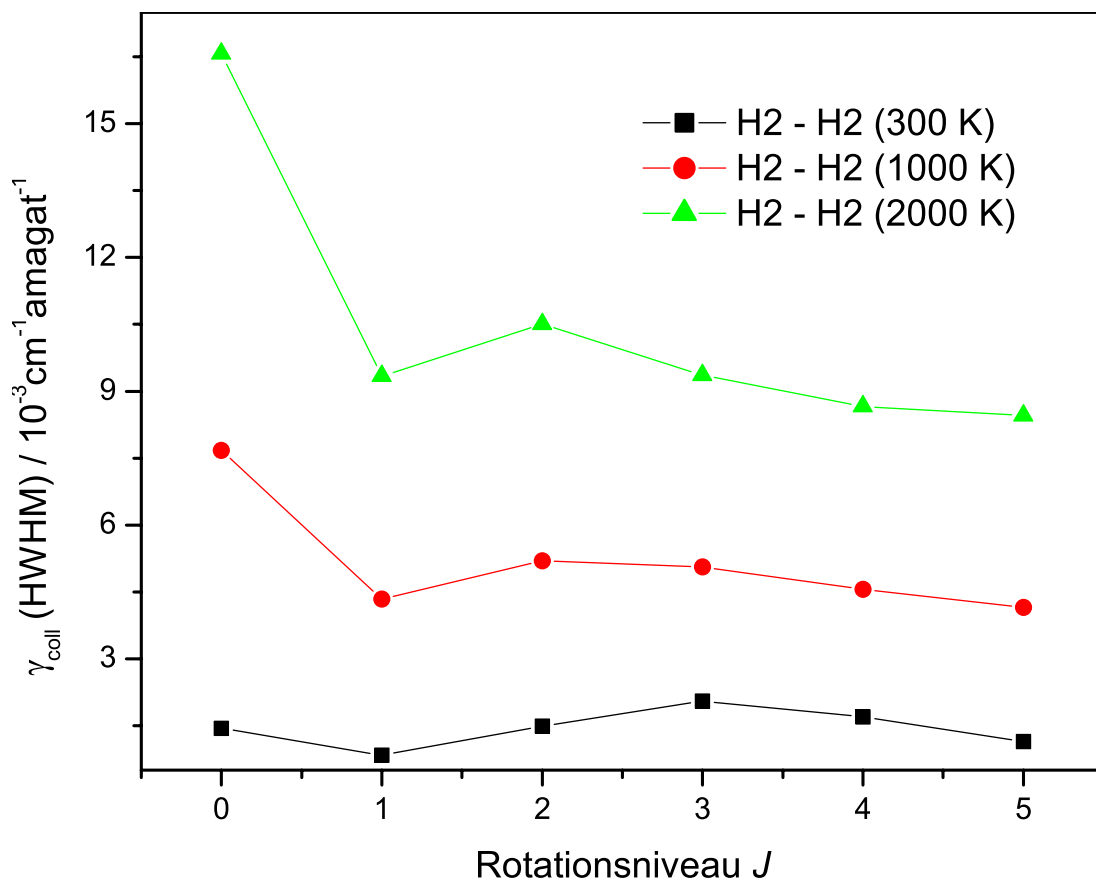


Abbildung 9: Linienbreitenkoeffizienten des reinen Wasserstoffes

Für die Linienverschiebung gilt (Gleichung (6)):

$$\Delta = \delta \cdot \rho, \quad (35)$$

wobei der Linienverschiebungskoeffizient  $\delta$  eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigt wie der Verbreiterungskoeffizient:

$$\delta = \delta_0 + \tilde{\delta} \cdot \sqrt{T}. \quad (36)$$

Auch hier lässt sich keine Gesetzmäßigkeit über die Rotationsniveaus finden und daher werden die Koeffizienten ebenfalls tabellarisch angegeben (Tabelle 5) [Mich99].

### 2.5.2 Stoßpartner H<sub>2</sub>O

Wasser ist in vielerlei Hinsicht ein besonderes Molekül, so auch bei den Untersuchungen zu den H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Linienbreiten. Es war das erste heteronukleare, 3-atomige Molekül, das als Stoßpartner für Wasserstoff untersucht wurde. Es zeigte sich, dass der Einfluss auf die H<sub>2</sub>-Linienbreite groß ist, d.h. dass sich sehr große Druckverbreiterungskoeffizienten ergeben. Die Druckverbreiterung des Wasserstoffes durch Wasser ist so groß (Faktor  $\approx 2 - 10$  größer als die Selbstverbreiterung), dass man bei der Vermessung mittels inverser Raman-Spektroskopie zunächst an experimentelle Grenzen stieß, die die Genauigkeit der ermittelten Linienbreiten stark reduzierten. Da die experimentellen Daten eine Abweichung zum klassischen linearen Fall (Gl. (34)) zeigten, wurden die Messungen mit verbesserter experimenteller Stabilität wiederholt. Nach intensiver und langwieriger Auswertung der IRS-Daten konnte zusammengefasst werden, dass für H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Stöße die beobachteten Abweichungen der Linienbreiten durch einen zusätzlichen  $\sqrt{T}$ -Term beschrieben werden können [Mich99]:

$$\gamma^{H_2-H_2O}(T) = \gamma_0^{H_2-H_2O} + \tilde{\gamma}^{H_2-H_2O} \sqrt{T} + \tilde{\gamma}^{H_2-H_2O} T \quad (37)$$

Die Druckverbreiterungskoeffizienten für H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gibt Tabelle 5 [Mich99]. Abbildung 10 zeigt die H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Linienbreitenkoeffizienten für drei exemplarische Temperaturen.

Für die Linienverschiebung ergaben sich völlig unerwartete Resultate, die sich deutlich von denen anderer Spezies unterscheiden und die sich bis jetzt einem gesicherten theoretischen Verständnis entziehen [Mich99]. Aus diesem Grund wurden bei



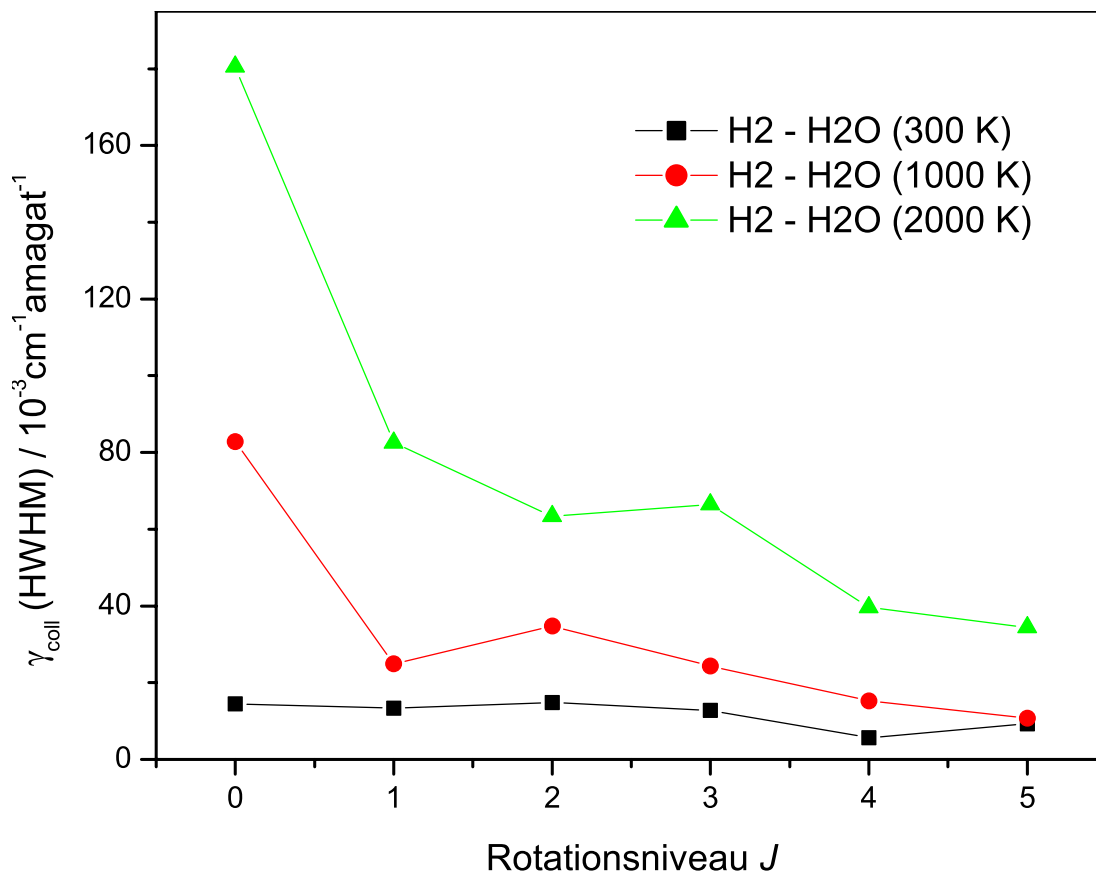


Abbildung 10: Linienbreitenkoeffizienten des Wasserstoffes mit Stoßpartner  $\text{H}_2\text{O}$

der Berechnung der  $\text{H}_2$ -CARS-Spektren die Werte von Berger [JPhB94-2] (Tabelle 5) nach Gleichung (36) verwendet.

### 2.5.3 Stoßpartner $\text{N}_2$ und RTBT Linienformmodell

Erste Anomalien bei Linienprofilen wurden bei der Druckverbreiterung von  $\text{H}_2$ -Ar [Far89] und später auch für  $\text{H}_2$ - $\text{N}_2$  [Sinc96] beobachtet. Dabei wurden Asymmetrien für geringe  $\text{H}_2$ -Konzentrationen festgestellt. Weiterhin wurde deutlich, dass die Linienbreite nichtlinear von der Konzentration des Kollisionspartners abhängt. Diese Beobachtungen konnten eindeutig beschrieben werden durch die Einführung eines Linienformmodelles (RTBT, benannt nach den Autoren Robert-Thuet-Bonamy-Temkin), das geschwindigkeitsabhängige Effekte (*speed effects*) bei den beteiligten Molekülstößen

berücksichtigt [Far89][Rob93]. Es wird dabei davon ausgegangen, dass die klassischen Parameter zur Beschreibung der Linien, nämlich Druckverbreiterungskoeffizient  $\gamma$  und Linienverschiebungskoeffizient  $\delta$  nachwievor ihre Gültigkeit haben, jedoch für Stöße unterschiedlicher Molekülgeschwindigkeiten auch unterschiedliche Werte besitzen.

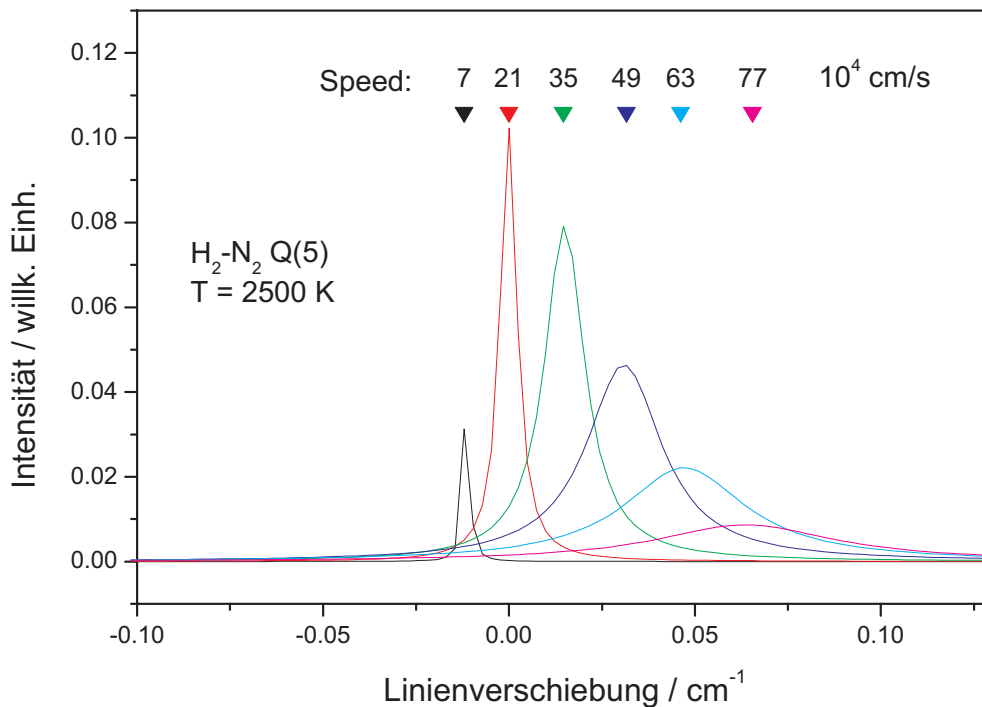


Abbildung 11: Überlagerung der Linien einzelner Geschwindigkeitsklassen.

Wie stark der Einfluss der Molekülgeschwindigkeit beim Stoß ist, wird in Abbildung 11 deutlich, in der, am Beispiel des Rotationsniveaus  $J = 5$ , die Linien für unterschiedliche Geschwindigkeitsklassen dargestellt sind. Bei der Berechnung waren die Geschwindigkeitsklassen  $7 \cdot 10^4$  cm/s breit, wobei zur Erhöhung der Übersichtlichkeit der Darstellung, jede zweite Klasse weggelassen wurde. Mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt die Linienbreite aber auch die Linienverschiebung stark zu. Bemerkenswert ist auch, dass für die niedrigste Geschwindigkeitsklasse von  $0-7 \cdot 10^4$  cm/s die Linienverschiebung negativ (im Vergleich zur Linie für  $H_2-H_2$ ) ist. Da in der Realität

immer eine Geschwindigkeitsverteilung vorliegt, sieht man im echten Experiment eine Überlagerung der Spektren aller Geschwindigkeitsklassen. Durch die Asymmetrie der molekularen Geschwindigkeitsverteilung kommt es somit auch zu einer Asymmetrie der beobachteten Spektrallinie.

Das asymmetrische RTBT-Linienprofil ist gegeben durch:

$$I(\omega) = \pi^{-1} \text{Re} \left\{ \frac{\langle [i\omega + F(v, C)]^{-1} \rangle}{1 - \langle [x\nu(C) - x\gamma(v, C) - ix\delta(v, C)][i\omega + F(v, C)]^{-1} \rangle} \right\}, \quad (38)$$

wobei  $F(v, C) = x\nu(C) + (1 - x)\gamma(v, C) + i(1 - x)\delta(v)$ ,  $C$  der Teilchenbruch (0 bis 1) des Stoßpartners und  $\omega$  der Frequenzabstand zur Resonanz (in  $\text{cm}^{-1}$ ) ist. Die Klammern  $\langle \rangle$  bezeichnen eine Boltzmann-Mittelung bei gegebener Temperatur  $T$  über die Radiatorgeschwindigkeit  $v$ .

Für die totale Stoßrate  $\nu$  ( $\text{s}^{-1}$ ), die Verbreiterungskoeffizienten  $\gamma(v)$  und die Linienverschiebungskoeffizienten  $\delta(v)$  gelten, wie erwähnt, die selben Abhängigkeiten von der Gaszusammensetzung wie im klassischen Falle (Gl. (13)). Daher lässt sich für bimolekulare  $\text{H}_2\text{-N}_2$  Mischungen schreiben:

$$x\nu(C) = (1 - C)x^{H_2-H_2}\beta^{H_2-H_2} + Cx^{H_2-N_2}\beta^{H_2-N_2}, \quad (39)$$

$$x\gamma(v, C) = (1 - C)x^{H_2-H_2}\gamma^{H_2-H_2} + Cx^{H_2-N_2}\gamma^{H_2-N_2}(v), \quad (40)$$

$$x\delta(v, C) = (1 - C)x^{H_2-H_2}\delta^{H_2-H_2} + Cx^{H_2-N_2}\delta^{H_2-N_2}(v), \quad (41)$$

wo  $\beta$  der dynamische Reibungskoeffizient [Hirsch64] ist. Der Parameter  $x = \nu_{SCD}/\nu_{total}$  ist definiert als die relative *speed changing and dephasing* Kollisionsrate [Sinc96]. Sie bestimmt den Grad der Asymmetrie der Linien dadurch, dass sie die Rate des durch Stöße verursachten Wechsels der Geschwindigkeit wiedergibt.  $x$  wird neuerdings als Beschreibung eines Memory-Effektes verstanden. Bei  $x = 0$  ist dieser Effekt maximal, d.h. das „Gedächtnis“ des Geschwindigkeitsbetrages ist maximal. Der Betrag der Geschwindigkeit ändert sich nur sehr wenig pro Stoß und daher sind sehr viele Stöße notwendig, bis er sich merklich verändert hat. Man spricht daher von „harten“ Stößen. Bei  $x = 1$  ändert sich der Geschwindigkeitsbetrag bei jedem Stoß,

das Gedächtnis geht verloren. Diese werden „weiche“ Stöße genannt. Für leichte Radiatormoleküle, wie  $H_2$ , hängt die Größe  $x$  vom Gewicht des Stoßpartners ab. Für reinen Wasserstoff beträgt  $x^{H_2-H_2} = 1$  (i.e. keine *speed effects*) und für  $H_2-N_2$  Stöße  $x^{H_2-N_2} = 0.12$  [JPhB94]. Für die Parameter  $(1-x)\gamma$  und  $(1-x)\delta$  der restlichen Stöße gelten die gleichen  $C$ -Abhängigkeiten.

Die Parameter  $\gamma(v)$  und  $\delta(v)$  sind nicht direkt zugänglich, da im Experiment keine Trennung der Geschwindigkeitsklassen  $v$  möglich ist. Damit dennoch ein Vergleich mit den klassischen Größen möglich wird, wurden die Parameter  $\gamma_{coll}$  und  $\delta_{coll}$  (Gln. (42), (43)) eingeführt. Sie stellen den über alle Geschwindigkeitsklassen gemittelten Wert dar [Sinc96]:

$$\gamma_{coll}^{H_2-N_2}(T) = \gamma_0^{H_2-N_2} + \tilde{\gamma}^{H_2-N_2}T = \langle \gamma^{H_2-N_2}(v) \rangle \quad (42)$$

$$\delta_{coll}^{H_2-N_2}(T) = \delta_0^{H_2-N_2} + \tilde{\delta}^{H_2-N_2}\sqrt{T} = \langle \delta^{H_2-N_2}(v) \rangle \quad (43)$$

$$\gamma_{coll}(T) = (1-C)\gamma^{H_2-H_2}(T) + C\gamma_{coll}^{H_2-N_2}(T) \quad (44)$$

Die Koeffizienten  $\tilde{\gamma}$ ,  $\gamma_0$  und  $\tilde{\delta}$ ,  $\delta_0$  sind ebenfalls in Tabelle 5 auf Seite 51 eingetragen.

Bei Abwesenheit geschwindigkeitsabhängiger Effekte, wie beim System  $H_2-H_2$ , sind  $\gamma_{coll}$  und  $\delta_{coll}$  mit den Druckverbreiterungs- und Verschiebungskoeffizienten identisch. Wie schon erwähnt, hat  $\delta_{coll}$  als „globale“ Verschiebung bei den in dieser Arbeit vorliegenden Versuchsbedingungen keine Bedeutung und braucht nicht betrachtet zu werden. Der geschwindigkeitsabhängige Parameter  $\delta(v)$  hingegen geht direkt in Gleichung (38) ein und nimmt über die Boltzmann-Mittelung bedeutsamen Einfluss auf die RTBT-Linienform und somit auch auf die zu beobachtende Gesamtlinienbreite. Da die Verschiebungen  $\delta(v)$  wesentlich stärker in  $v$  variieren als die Breiten  $\gamma(v)$ , wird die im Experiment beobachtete asymmetrische Gesamtlinie im wesentlichen durch die Verschiebung der unterschiedlichen Geschwindigkeitsklassen bestimmt. Man beobachtet somit eine Überlagerung deutlich zueinander verschobener Linien (Bild 11), die sich zu einer asymmetrischen gemittelten Linie zusammenfügen, wie sie Gleichung (38) beschreibt.

Hier soll kurz darauf hingewiesen werden, dass in der Literatur oft zwischen den Begriffen *speed* und *velocity* unterschieden wird. Dabei bezeichnet *speed* die skalare Größe und *velocity* die vektorielle Größe der Geschwindigkeit.

#### 2.5.4 Erweiterung und Adaption des RTBT-Modelles

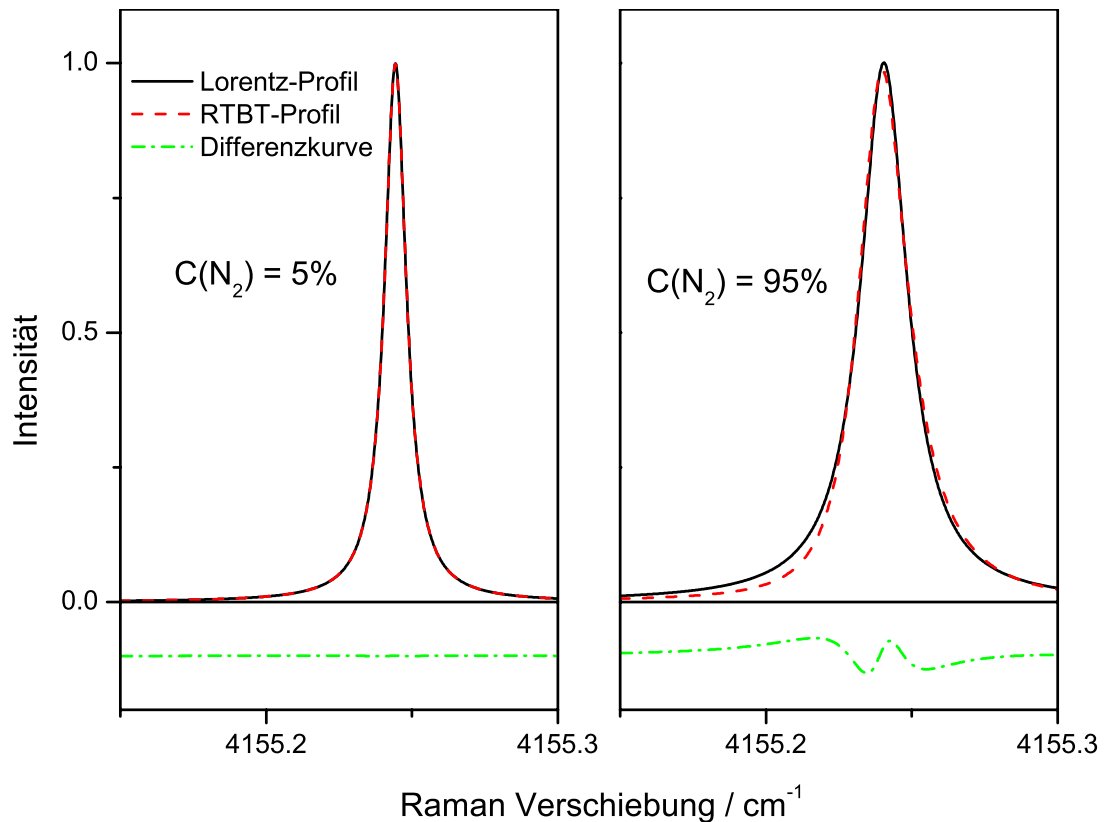


Abbildung 12: RTBT-Linienprofile von  $H_2$  mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt bei  $T = 1000$  K

In Abbildung 12 werden zwei gerechnete RTBT-Profile der  $H_2$ -Linie Q(1) für unterschiedliche  $H_2$ - $N_2$  Mischungen bei  $T = 1000$  K verglichen. Ebenfalls eingezeichnet sind zwei reine Lorentz-Profile, um die Abweichungen zu verdeutlichen. Bei geringem Stickstoffgehalt unterscheiden sich die RTBT und die Lorentz-Profile nicht. Erst mit zunehmendem Stickstoffgehalt treten die Auswirkungen der Geschwindigkeitseffekte deutlich zutage.

Die Theorie der geschwindigkeitsabhängigen Stöße, wie sie bisher veröffentlicht war, beschränkte sich auf den Fall zweier stoßender Spezies, *Radiator* und *Perturber* genannt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten an fetten H<sub>2</sub>-Luft-Flammen besteht das Abgas und damit das Messgas jedoch im wesentlichen aus 3 Spezies (Wasserstoff, Stickstoff und Wasser). Zur Interpretation von CARS-Spektren wird es somit notwendig, das RTBT-Linienmodell auf ternäre Mischungen zu erweitern. Da die Notwendigkeit zur ternären Erweiterung des RTBT-Modelles zum ersten mal in dieser Arbeit auftrat, musste zunächst sorgfältig überprüft werden, ob die aus den Erfordernissen des CARS-Experimentes abgeleiteten ersten Ansätze der Erweiterung korrekt sind. Dazu wurde die komplette Herleitung der RTBT-Formel mit ternären Mischungen erneut berechnet und anschließend die Ergebnisse mit extra durchgeführten Validierungsexperimenten an verschiedenen Gaszusammensetzungen überprüft [Jou00]. Dabei wurden jeweils „schwere“ und „leichte“ Stoßpartner untersucht, um den Einfluss auf die Asymmetrie der Linien festzustellen. Diese experimentellen Arbeiten bestätigten das RTBT-Modell für ternäre Mischungen. Wie schon erwähnt, gestaltet sich das Verhalten der Molekülstöße auf Ebene einzelner Geschwindigkeitsklassen wie im klassischen linearen Fall. Daher gilt für die Erweiterung des RTBT-Modelles auf 3 Spezies (vgl. Gln. (39)-(41)):

$$x\nu = C_{H_2}x^{H_2-H_2}\beta^{H_2-H_2} + C_{N_2}x^{H_2-N_2}\beta^{H_2-N_2} \quad (45)$$

$$+ C_{H_2O}x^{H_2-H_2O}\beta^{H_2-H_2O},$$

$$x\gamma(v, C_{H_2}, C_{N_2}, C_{H_2O}) = C_{H_2}x^{H_2-H_2}\gamma^{H_2-H_2} + C_{N_2}x^{H_2-N_2}\gamma^{H_2-N_2}(v) \quad (46)$$

$$+ C_{H_2O}x^{H_2-H_2O}\gamma^{H_2-H_2O},$$

$$x\delta(v, C_{H_2}, C_{N_2}, C_{H_2O}) = C_{H_2}x^{H_2-H_2}\delta^{H_2-H_2} + C_{N_2}x^{H_2-N_2}\delta^{H_2-N_2}(v) \quad (47)$$

$$+ C_{H_2O}x^{H_2-H_2O}\delta^{H_2-H_2O}.$$

Zur Berechnung der ternären Linienform müssen die oben genannten Formeln für  $x\nu$ ,  $\gamma$  und  $x\delta$  einfach in die RTBT-Gleichung (38) eingesetzt werden. Für die Anwendung zur Berechnung von CARS-Spektren ist diese Prozedur unter praktischen

Gesichtspunkten jedoch nicht optimal. Die in der RTBT-Formel enthaltenen Integrale zur Berechnung der Boltzmann-Mittelungen sind derart rechenintensiv, dass eine zeitnahe Auswertung mehrerer hundert bis tausend Spektren, wie sie bei der Vermessung technischer Versuchsträger pro Messpunkt üblich sind, nicht praktikabel ist. Zur zeitlichen Optimierung der CARS-Auswertung ist es wünschenswert, die Berechnung der CARS-Linien erheblich zu vereinfachen. Zur einfachen Einbindung des RTBT-Modelles in die Berechnung der CARS-Spektren wäre es ausreichend, aus Gl. (38) eine gesamte, effektive Linienbreite zu extrahieren. Eine Berechnung der gesamten Linienbreite aus Gl. (38), die ja die Linienform liefert, ist rein analytisch aufgrund der enthaltenen Boltzmann-Mittelung nicht möglich. Hinzu kommt, dass aufgrund der durch die Breitbanddetektion bedingten spektralen Auflösung (vgl. Bild 7 und Bild 12) der verwendeten Apparatur, die speziellen Änderungen in der Form der Spektrallinien nicht aufzulösen sind. Die sowohl programmtechnisch als auch mathematisch einfachste Möglichkeit der Implementation der RTBT-Linienbreiten ist die Approximation des RTBT-Profiles durch ein Lorentz-Profil (siehe Bild 12) und die Betrachtung der zugehörigen Halbwertsbreite als (klassischen) Lorentz-Anteil der Druckverbreiterung. Eine Modifikation der Berechnungsroutinen (siehe Kapitel 2.3.2) wird dann nicht notwendig. Da sich die Gesamtliniensbreite des Systemes  $H_2-N_2$  sehr gut mit einem Polynom zweiten Grades in  $C_{N_2}$  beschreiben lässt, wurden unter Variation der Temperatur und des Stickstoff-/Wassergehaltes Parameterstudien durchgeführt und die so erhaltenen effektiven Lorentz-Linienbreiten mit Gl. (48) angefitet. Dabei wurde als Basis Gleichung (44) gewählt, damit die einfache klassische Form erhalten bleibt. Die Einflüsse der geschwindigkeitsabhängigen Effekte auf die Linienbreite wurden durch einen additiven Korrekturterm berücksichtigt.

$$\begin{aligned} \gamma(C_{H_2}, C_{N_2}, C_{H_2O}, T) = & C_{H_2} \gamma^{H_2-H_2} + C_{N_2} \gamma_{coll}^{H_2-N_2} + C_{H_2O} \gamma^{H_2-H_2O} \\ & + C_{N_2}^2 \left( a_0 + a_1 \sqrt{T} + a_2 T + C_{H_2O} \left( a_3 + a_4 \sqrt{T} + a_5 T \right) \right) \end{aligned} \quad (48)$$

Die angepassten Parameter  $a$  sind in Tabelle 5 aufgeführt. Einen Vergleich der verschiedenen Ansätze zur Bestimmung der totalen Linienbreite zeigt Abbildung 14.

Zwischen den exakten Werten, bestimmt aus den RTBT-Profilen, und der Lorentz-Näherung (Gl. (48)) besteht eine sehr gute Übereinstimmung. Ebenfalls eingetragen ist die Linienbreite ohne RTBT-Korrekturterm ( $\gamma_{coll}$ ).

Die oben dargelegten Untersuchungen haben gezeigt, dass es nicht ausreicht, in Gleichung (48) die lineare Mischungsregel anzuwenden, d.h. die Linienbreiteanteile des zusätzlichen dritten Stoßpartners, hier Wasser, mit dem Konzentrationsanteil gewichtet zur Gesamtliniensbreite zu addieren. Die Erweiterung gestaltet sich wesentlich komplizierter, da sich durch die Hinzunahme einer weiteren Spezies das Verhältnis der geschwindigkeitsändernden Stöße zu den gesamten Stößen, wie durch den Parameter  $x$  (siehe 2.5.3) beschrieben, ändert. Daher hat auch die Hinzunahme einer Spezies, die bei Stößen mit  $H_2$  alleine keine geschwindigkeitsabhängigen Effekte zeigt, wie Wasser, Einfluss auf die Asymmetrie der Gesamtlinie und somit auf den RTBT-Korrekturterm der Gleichung (48).

Dieser Abschnitt über  $N_2$  als Stoßpartner für  $H_2$  lässt sich wie folgt zusammenfassen: Stickstoff zeigt als Stoßpartner für das Indikatormolekül  $H_2$  Eigenschaften, die sich als Einflüsse unterschiedlicher Molekülgeschwindigkeiten beim Stoß interpretieren lassen. Dies äußert sich durch eine Asymmetrie der  $H_2$ -Linien und der Tatsache, dass die Linienbreiten in  $H_2$ - $N_2$ -Mischungen nicht linear in  $C_{N_2}$  sind. Das sogenannte RTBT-Gesetz trägt diesem Rechnung und gibt die asymmetrische Linienform. Der Grad der Asymmetrie wird durch das Verhältnis der Zahl der geschwindigkeitsändernden Stöße zu der Zahl der gesamten Stöße ( $= x$ ) beschrieben. Wesentlicher Bestandteil dieses Ansatzes ist die Beschreibung der Linienbreiten auf Basis von Geschwindigkeitsklassen. Die gesamte Linienform  $I(\omega)$  wird dadurch ermittelt, dass über alle Geschwindigkeitsklassen eine Boltzmann-Mittelung durchgeführt wird. Aufgrund der Geschwindigkeitsabhängigkeit besteht nun ein prinzipieller Unterschied, ob die (geschwindigkeitsabhängigen) Beiträge der einzelnen Stoßpartner zuerst zu einem Gesamtkoeffizienten zusammengefasst werden und dann die Boltzmann-Mittelung durchgeführt wird, oder umgekehrt. Im zweiten Falle weichen die so errechneten Werte  $\gamma_{coll}$  deutlich von den experimentell ermittelten Linienbreiten ab. Dafür



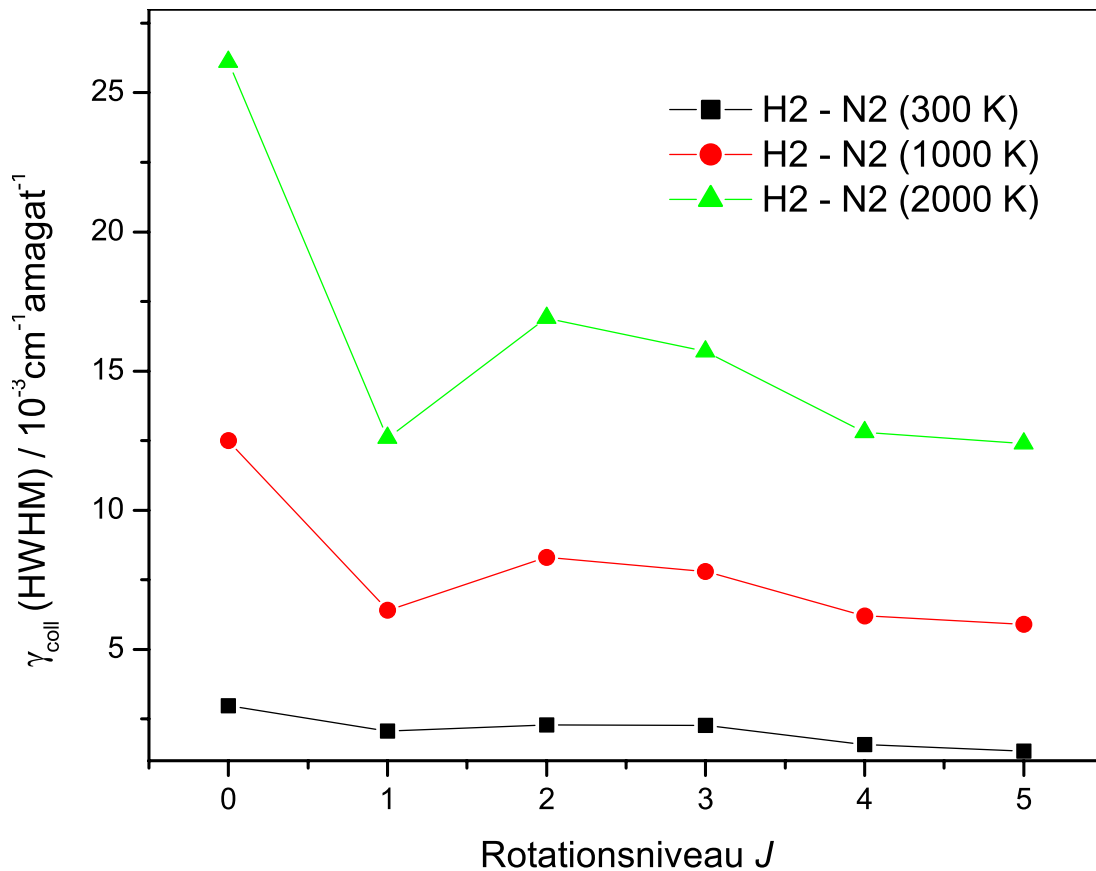


Abbildung 13: Linienbreitkoeffizienten des Wasserstoffes mit Stoßpartner  $N_2$

ist aber die Einbindung in die CARS-Software wesentlich einfacher. Aus praktischen Gründen wurde der zweite Weg gewählt, wobei die Abweichungen in der Berechnung der Linienbreiten durch einen Korrekturterm berücksichtigt wurden (Gl. (48)). Obwohl Wasser alleine keine Asymmetrien bei den  $H_2$ -Linienbreiten bewirkt, ist der Korrekturterm auch von Wasser abhängig. Dies liegt daran, dass die Hinzunahme von Wasser die relative Häufigkeit der geschwindigkeitsändernden Stöße beeinflusst, die direkt für die Effekte der Geschwindigkeitsabhängigkeit sorgt.

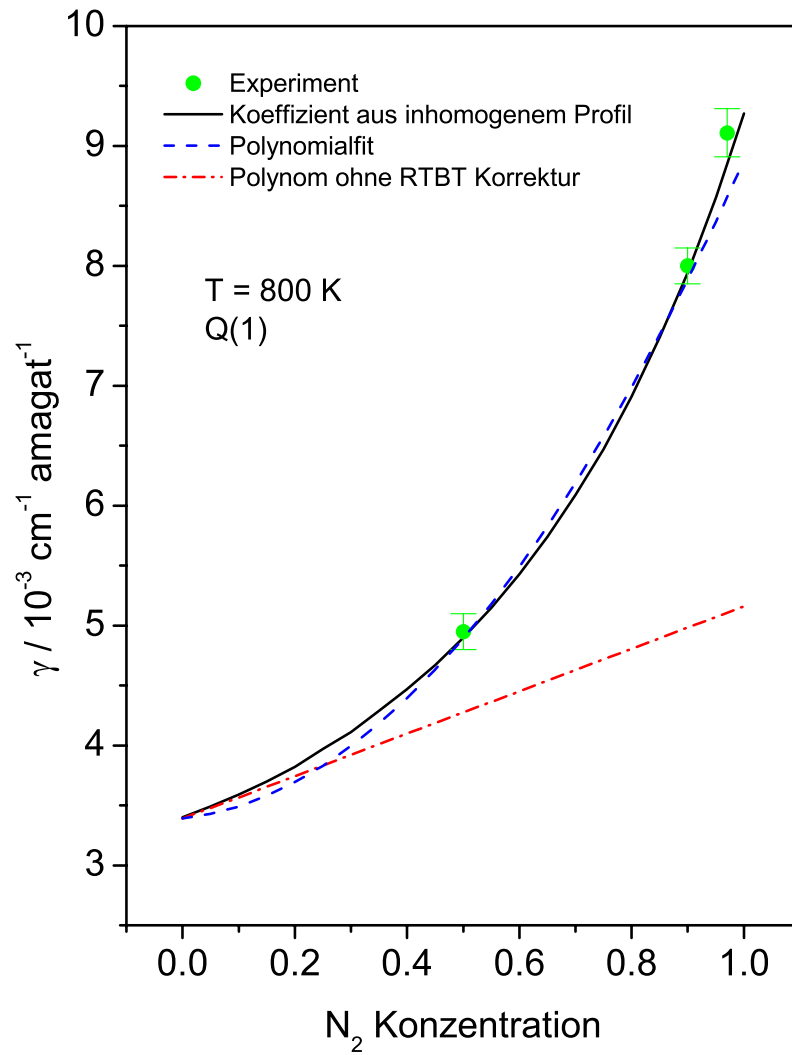


Abbildung 14: Vergleich der gesamten Linienbreite verschiedener Ansätze für bimolekulare  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Mischungen. Die experimentellen Daten wurden aus [Sinc96] entnommen.

J	0	1	2	3	4	5
$\gamma_0^{H_2-H_2}$	-1.38(7)	-0.61(5)	-0.20(10)	0.98(17)	0.39(5)	-0.18(6)
$\tilde{\gamma}^{H_2-H_2}$	9.08(30)	5.00(9)	5.48(17)	3.96(29)	4.25(8)	4.38(9)
$\delta_0^{H_2-H_2}$	-14.44(4)	-17.04(11)	-15.07(9)	-14.73(19)	-14.96(8)	-14.87(23)
$\tilde{\delta}^{H_2-H_2}$	0.7074(39)	0.8044(53)	0.7615(38)	0.7414(81)	0.7775(31)	0.7797(95)
$\gamma_0^{H_2-H_2O}$	-14.84	71(16)	6.2(1.0)	47(27)	17.7(1.1)	41.7(2.4)
$\tilde{\gamma}^{H_2-H_2O}$	0.0	-5.6(1.1)	0.0	-3.5(1.9)	-1.45(0.08)	-2.95(0.16)
$\gamma^{H_2-H_2O}$	97.7	131(18)	28.6(1.1)	88(31)	43.4(1.3)	62.3(2.8)
$\delta_0^{H_2-H_2O}$	-65.0(10)	-52.4(26)	-30.1(26)	28.95(70)	32.0(33)	39.1(43)
$\tilde{\delta}^{H_2-H_2O}$	1.08(37)	0.790(94)	0.357(92)	0.347(23)	0.49(11)	0.75(15)
$\gamma_0^{H_2-N_2}$	-1.1(2)	0.2(1)	-0.3(2)	-0.1(2)	-0.4(2)	-0.6(3)
$\tilde{\gamma}^{H_2-N_2}$	13.9(6)	6.2(2)	8.6(3)	7.9(4)	6.6(3)	6.5(4)
$\delta_0^{H_2-N_2}$	-23.2(4)	-27.2(3)	-27.4(4)	-27.4(4)	-28.9(6)	-29.8
$\tilde{\delta}^{H_2-N_2}$	0.80(2)	1.08(1)	1.12(2)	1.14(2)	1.23(3)	1.27
$(a_0)_J$	-2.0189	-0.7642	-2.173	-1.1367	-1.77	-1.7182
$(a_1)_J$	0.25	0.1615	0.331	0.2211	0.28412	0.2930
$(a_2)_J$	-5.8	-0.3	-3.9	-1.6	-1.7	-1.7
$(a_3)_J$	-40.653	-34.4	-10.534	-29.292	-9.841	-12.024
$(a_4)_J$	3.7791	2.9788	0.6619	2.4136	0.6711	0.9094
$(a_5)_J$	-0.1092	-0.0683	-0.0213	-0.0563	-0.0188	-0.0226

$\gamma_0, \delta_0, a_0, a_3$	$\tilde{\gamma}, a_2, a_5$	$\tilde{\tilde{\gamma}}, \tilde{\tilde{\delta}}, a_1, a_4$
$10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{amagat}$	$10^{-6} \text{ cm}^{-1} / \text{amagat} / \text{K}$	$10^{-3} \text{ cm}^{-1} / \text{amagat} / \text{K}^{1/2}$

Tabelle 5: Druckverbreiterungs- ( $\gamma$ ) und Druckverschiebungskoeffizienten ( $\delta$ ), sowie Polynomialkoeffizienten ( $a$ ) der RTBT-Anpassung. Die in Klammern angegebenen Werte sind die aus dem Experiment abgeleiteten Unsicherheiten, bezogen auf die letzten angegebenen Stellen. Die Korrelationskoeffizienten der Fitparameter  $a$  sind alle  $> 0.99$ .

## 3 Experimente

### 3.1 Vorbemerkungen zur H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Verbrennung

Die Untersuchungen zum Einfluss der Linienbreiten auf die Genauigkeit der H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie am Q-Zweig bedingen sehr genaue Messungen an H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flammen. Grundvoraussetzung ist ein über den Messzyklus stabiler Betrieb der untersuchten Flammen. Weiterhin müssen die Bedingungen innerhalb des Messvolumens sehr genau bekannt sein. Daher werden vorgemischte Flammen untersucht, deren Frischgase durch eine gesinterte Metallmatrix geleitet werden, die als Flammenhalter dient. Bei optimal eingestellten Gasflüssen stellt sich so eine gleichmäßige Verbrennung ein, bei der die Flammenfront flach, dicht oberhalb der Matrix liegt. Nur wenige Millimeter oberhalb der Flammenfront finden sich genau die Bedingungen, die für solche Messungen benötigt werden. Der Brenner dient somit als Erzeuger eines heißen, in der Zusammensetzung bekannten Gasmisches, an dem die CARS-Messungen durchgeführt werden können. Der Betrieb eines Brenners für H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flammen unter hohem Druck stellt jedoch besondere Anforderungen an die Technik.

Reine H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flammen zeichnen sich durch eine sehr hohe adiabatische Flammentemperatur aus. Sie beträgt bei einer stöchiometrischen Verbrennung ( $\Phi = 1$ ) bei Atmosphären-Druck ca. 3080 K. Bei Drücken bis 15 bar erhöht sich die adiabatische Flammentemperatur um weitere 380 K. Hinzu kommt, dass die Flammgeschwindigkeit dieser Flammen bei bis zu ca. 900 cm pro Sekunde liegt, wie in Abbildung 15 dargestellt.

Um zu vermeiden, dass die Flamme auf der Matrix aufsetzt und sie durch die Wärmefreisetzung zerstört, muss die Strömungsgeschwindigkeit am Gasauslass etwas höher sein als die Flammgeschwindigkeit. Hinzu kommt, dass bei Erwärmung der Matrix der Brennstoff und der Oxidator schon vor der Verbrennung merklich erhitzt werden, was die Flammgeschwindigkeit noch weiter erhöht. Dabei werden schnell hohe Gasdurchsätze erreicht, die durch ihre Wärmeabgabe das Druckgehäuse erheb-

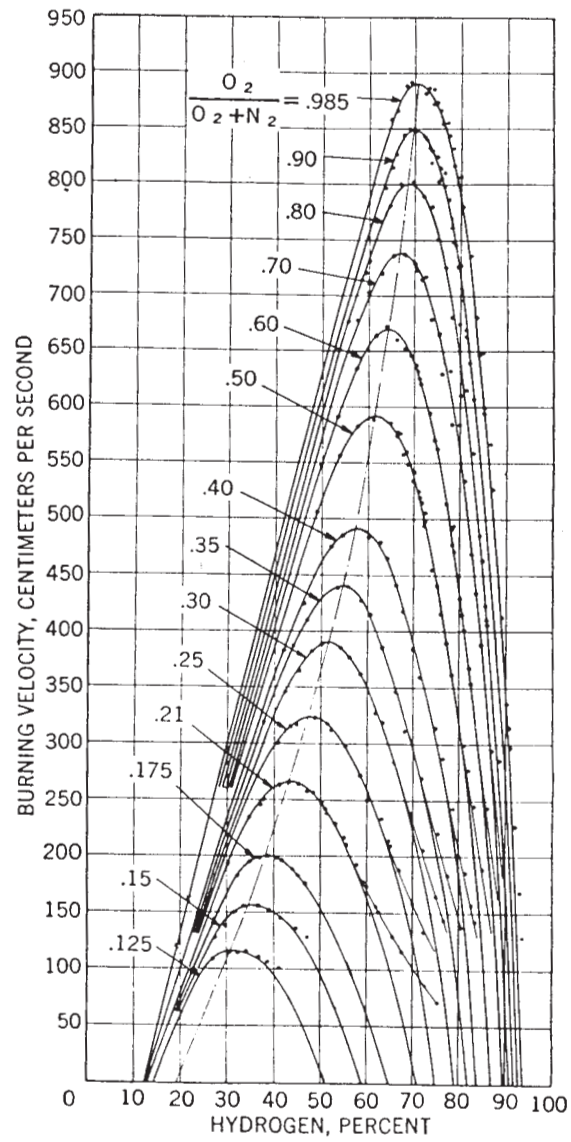


Abbildung 15: Flammgeschwindigkeit von  $H_2$ - $O_2$ - $N_2$  Flammen bei verschiedenen Verdünnungsgraden [Lew87]

lich belasten. Eine Erhöhung der äußeren Kühlleistung bringt nur dann Erfolg, wenn vereinzelte, zu kalte Stellen im Brennerraum vermieden werden können. Existieren Stellen, die Temperaturen unterhalb des Siedepunktes von Wasser haben, besteht die Gefahr, dass Wasser im Brennergehäuse kondensiert und den Betrieb gefährdet. Eine optimal angepasste Kühlung, die gleichzeitig die heißesten Stellen vor Zerstörung bewahrt und Kondensationspunkte vermeidet, stellt hohe Ansprüche und ist mit vertretbarem Aufwand in der Praxis nur schwer zu realisieren.

Zur Reduzierung der Wärmefreisetzung können die Flammen sehr stark im fetten Bereich, also bei hohem Brennstoffüberschuss, betrieben werden. Dadurch reduziert sich die Flammentemperatur. Ein Betrieb im mageren Bereich scheidet aus, da hier der Wasserstoff vollständig verbrannt wäre und als Indikatormolekül nicht mehr zur Verfügung stehen würde. Weiterhin kann im Brenner eine Mantelströmung, bzw. ein Sekundärfluss eingerichtet werden, der die Druckgehäusewand von der Flamme isoliert und die heißen Abgase verdünnt. Beide Methoden haben jedoch auch ihre Nachteile. Hoher  $H_2$ -Überschuss im Abgas birgt Explosionsgefahr. Die Zündgrenze von Wasserstoff in Luft beträgt lediglich  $4\%_{Vol}$  [Kuo86], so dass darauf geachtet werden muss, dass diese Grenze in der Abgasanlage nicht überschritten werden kann. Zu hohe Mantelströme führen zu Verwirbelungen im Gehäuse und damit zur Ausbildung von Rückströmzonen, die wiederum Einflüsse auf die eigentliche Flamme nehmen.

Aus den oben genannten Gründen ist die Verwendung von vorgemischten Flammen im Falle von  $H_2$ - $O_2$  bei hohem Druck technisch sehr aufwendig. Daher wurden Tests mit einem nach Hencken benannten Brenner [Hanc97] durchgeführt, der aus einer quadratischen Anordnung von vielen kleinen Diffusionsflammen (158 Stk.,  $\emptyset$  je 1 mm) besteht. Eine enge, Matrix-förmige Anordnung mehrerer Diffusionsflammen soll für eine ähnlich flache Flammenfront sorgen, wie bei vorgemischten Flammen. Da die reagierenden Gase erst mischen müssen, ist ein größerer Abstand der Flammenfront vom Gasaustritt und damit ein geringerer Wärmeübertrag zu erwarten. Weiterhin sollte der Wärmeübertrag per se kleiner sein, da die Anordnung der Röhrchen weniger Wärme aufnehmen kann als die relativ kompakte Matrix aus gesintertem Me-

tall. Die Tests verliefen jedoch nicht zufriedenstellend. Um eine Zerstörung der Röhren durch Hitzeeinwirkung zu verhindern, waren bei einer stöchiometrischen Flamme sehr hohe Gasdurchsätze (80 slm  $H_2$ , 40 slm  $O_2$ , slm = Standardliter pro Minute) einzustellen. Die Flamme brannte hier deutlich abgehoben und war sehr lang (sichtbare Flammenlänge ca. 1 m). Bei geringeren Durchflüssen glühte die Matrix rot-orange und um eine thermische Zerstörung auszuschließen, konnten diese Flammen nur kurzzeitig betrieben werden. Um eine Matrix-Schmelze bei niedrigen Gasdurchsätzen zu verhindern, musste der  $H_2$ -Gehalt soweit erhöht werden, dass nominell Stöchiometrien bis  $\Phi = 90$  erreicht wurden. Aber auch hier war die Flamme sehr lang. Dadurch wird die Verwendung bei hohem Druck unmöglich, da vorhandene Druckgehäuse an diese Dimensionen nicht angepasst werden könnten. Versuche anderer Gruppen mit ähnlichen Konzepten zur Stabilisierung von  $H_2$ - $O_2$ -Flammen verliefen auf vergleichbare Weise nicht zufriedenstellend. Deutlich wurde jedoch, dass eine Abkühlung der Flamme zwecks Vermeidung von Schäden am Gasaustritt alleine durch Erhöhung des  $H_2$ -Anteiles nicht zu handhaben ist. Es muss zusätzlich mit einem inerten Gas verdünnt werden.

Da es das Hauptziel dieser Arbeit war, die Genauigkeit der  $H_2$ -CARS-Thermometrie zu quantifizieren, musste eine geeignete Referenzmethode der Temperaturbestimmung ausgesucht werden. Für diese Referenzmethode gelten die selben experimentellen Randbedingungen, wie sie in der Einleitung dieser Arbeit erläutert wurden und die zur Auswahl der CARS-Methode zur Thermometrie geführt haben. Daher kommt bei der Anwendung in Flammen nur ein weiteres Laser-optisches Diagnoseverfahren (an einem alternativen Indikatormolekül) als Referenz in Frage.

Als Hauptbestandteil der Luft ist  $N_2$  das bevorzugte Indikatormolekül für die Thermometrie in luftatmenden Verbrennungsvorgängen. Daher sind seine spektroskopischen Eigenschaften sehr gut untersucht. Zur Anwendung in der Temperaturbestimmung auf Basis des  $N_2$  sind vor allem die spontane Raman-Streuung [Laur88, Eck96, Woy92] und  $N_2$ -Q-Zweig-CARS [Led77, Eck96, Lück95] etabliert. Hinzu kommt, dass die oben genannten spektroskopischen Methoden in unserem Institut schon über

$\Phi$	[N <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O]	[H <sub>2</sub> ]	$T_{adiabat}$
1.2	0.61	0.32	0.065	2430 K
2	0.48	0.26	0.26	2140 K
3	0.39	0.20	0.41	1855 K
4	0.31	0.17	0.52	1648 K

Tabelle 6: Abgaszusammensetzung (Hauptspezies) und adiabatische Flammentemperatur einer H<sub>2</sub>-Luft-Flamme als Funktion der Stöchiometrie. Die Molenbrüche der Minoritätenspezies O<sub>2</sub>, OH, H und O liegen im Bereich von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-11</sup> und können demgemäß vernachlässigt werden. Die adiabatische Flammentemperatur wurde für eine Frischgastemperatur von 400 K und einen Druck von 1 bar berechnet.

Jahre hinweg Anwendung finden und einen hohen Grad der Entwicklung erreicht haben. Aufgrund der niedrigen Signalausbeuten der spontanen Raman-Streuung und der daraus resultierenden langen Akkumulationszeiten ist bei den problematischen Versuchsbedingungen der H<sub>2</sub>-Verbrennung die N<sub>2</sub>-CARS-Methode vorzuziehen.

Bei Verwendung von N<sub>2</sub> zur Verdünnung der H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flammen, dann H<sub>2</sub>-Luft-Flammen, muss jedoch der Einfluss des N<sub>2</sub> als Stoßpartner auf das Indikatormolekül H<sub>2</sub> berücksichtigt werden, da sich dies auf die molekularen Linienbreiten auswirkt und den zu untersuchenden Effekt des Wassers auf die H<sub>2</sub>-Thermometrie überlagert. Bei sehr fetten Flammen ist aber auch der gegenteilige Effekt zu beachten, nämlich ein H<sub>2</sub>-Einfluss auf N<sub>2</sub>, dem Indikatormolekül der Referenzmethode. Die Abgaszusammensetzung und die adiabatische Flammentemperatur für H<sub>2</sub>-Luft-Flammen unterschiedlicher Stöchiometrie sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen zwar die Linienbreitenkoeffizienten H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> vor, die konkreten Einflüsse des N<sub>2</sub> auf die H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie waren jedoch noch nicht bekannt. Daher mussten in einem ersten Schritt diese Auswirkungen untersucht werden, d.h. es wurden H<sub>2</sub>-CARS-Messungen an bimolekularen H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> -Mischungen in



einer geheizten Hochdruckzelle durchgeführt.

### 3.2 Die Hochdruckzelle

Um Gasmischungen unter variablen und stabilen Betriebsbedingungen vermessen zu können, wurde eine spezielle Hochdruckzelle (Abbn. 16,17) gebaut. Sie besteht aus

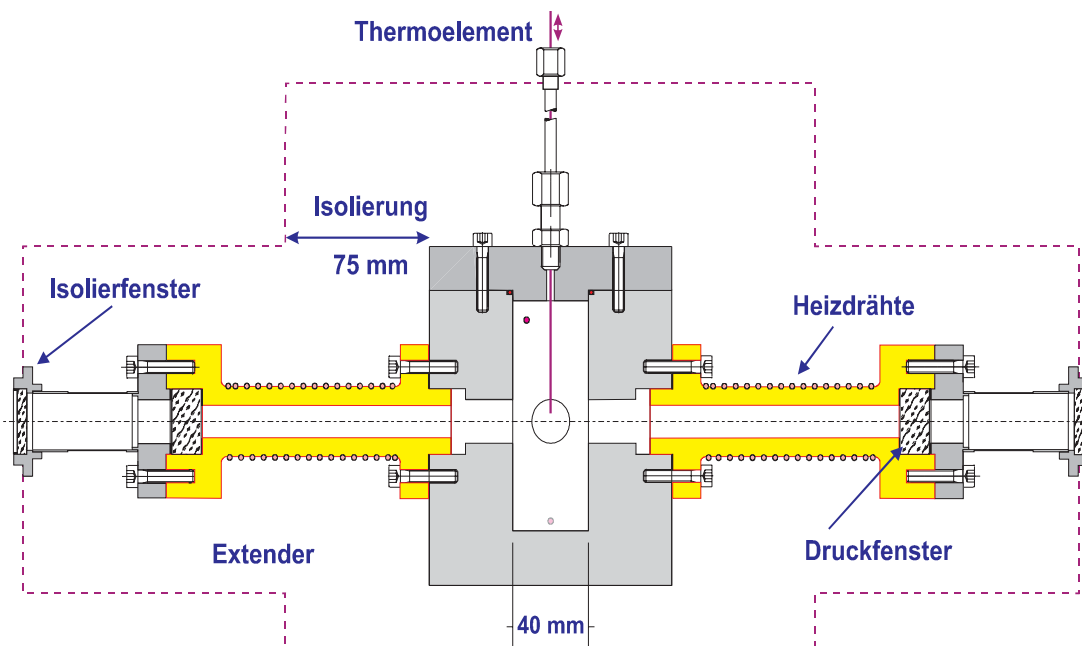


Abbildung 16: Hochdruckzelle - Längsschnitt

einem Edelstahlblock (1.4541), in den ein zylindrischer Hohlraum mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 100 mm eingearbeitet wurde. Als optische Zugänge dienen 4 orthogonal angebrachte Fenster (BK7) mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Dicke von 15 mm. Das Glas war gegenüber den Flanschen durch Graphitscheiben abgedichtet. Graphitdichtungen haben den Vorteil, dass sie sehr flexibel sind und höhere Temperaturen aushalten als Viton. Ein Nachteil ist aber, dass Graphit oberhalb von 400°C bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht stabil ist und somit die Standzeit der Zelle reduziert. Damit die hohe, fokussierte Laserleistung, die man zur Generierung von ausreichend Signal benötigt, die Zerstörschwelle des Glases nicht überschreitet, wurden zusätzlich zwei Extender mit einer Länge von 140 mm in

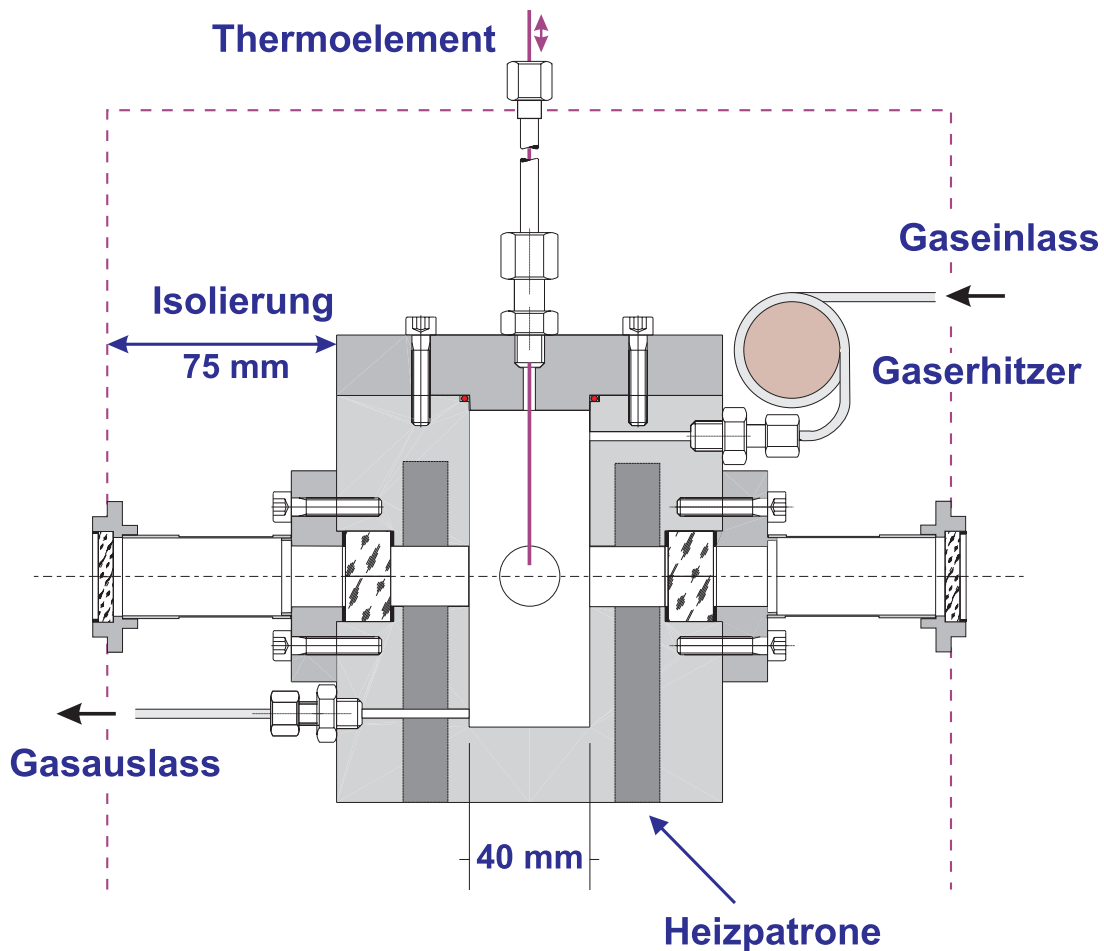


Abbildung 17: Hochdruckzelle - Querschnitt

Richtung der optischen Achse angebracht (siehe Bild 16), die den Abstand zum Fokus erhöhen und damit die Leistungsdichte auf den Fenstern verringern.

Als Heizung für den Block wurden Hochleistungsheizpatronen verwendet, die eine Heizleistung von zusammen ca. 1.3 kW liefern. Zur Vorerhitzung des einströmenden Gases dient ein mit einem Heizdraht und der Gaszuleitung umwickelter Kupferblock. Um eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Innern zu gewährleisten, wurden auch die verlängerten Arme mit Heizdrähten bestückt. Somit ergibt sich eine gesamte Heizleistung von ca. 1.6 kW, die durch mehrere eingebrachte Thermoelemente, in Verbindung mit Relaisschaltern, eine aktive und stabile Temperaturregelung ermöglicht. Die Wärmeisolierung besteht aus einer Hülle von ca. 75 mm Aluminiumoxid-

wolle. Um Ablenkungen der Laserstrahlen zu vermeiden, die durch erhitzte, konvektierende Luft an den Fenstern hervorgerufen werden, wurden alle inneren, druckaufnehmenden Fenster von der Außenluft isoliert, indem zusätzliche Flansche ( $l = 80$  mm) angebracht und diese mit dünnen Glasscheiben nach außen hin verschlossen wurden.

Für den vorgesehenen mittleren Temperaturbereich ohne Flamme ist eine spektroskopische Referenzmethode nicht notwendig. Eine spezielle Vorrichtung erlaubt es, ein weiteres Thermoelement von oben in den Block einzuschieben und nahe des eigentlichen Messvolumens zu platzieren. Somit wird eine einfache Messung der genauen Gastemperatur am Messpunkt möglich, die als Referenz für die CARS-Messungen dient. Zum Einsatz kam hier ein Thermoelement Typ K (Philips Thermocoax, Temperaturgenauigkeit besser als 0.75%). Der Temperaturgradient am Messort betrug  $1 - 2$  K / cm .

Die Zelle ist als offenes System konzipiert, d.h. der Druck innerhalb der Zelle ist durch einen steten Gasfluss und ein Regelventil am Ausgang einzustellen. Die Gasversorgung wurde durch zwei digital kontrollierte Gas-Massenflussmesser (Bronkhorst F-231C, 2.5 slm und F-201C, 5 slm) geregelt. Eine optimale Durchmischung der Messgase wurde durch den Einbau eines Sinterfilters (Korngröße  $5 \mu\text{m}$ ) direkt nach der Zusammenführung der beiden Zuleitungen gewährleistet. Am Auslass war ein Doppelnadelventil angebracht, das mit Hilfe eines piezoresistiven Druckaufnehmers (Kistler, Typ 45A100, Linearität  $< \pm 0.2\%$  FSO) zur Feinregulierung des Zellendruckes diente.

Unter Berücksichtigung der Spezifikationen aller Komponenten ergibt sich ein Einsatzbereich der Zelle von Temperaturen bis max.  $600^\circ\text{C}$  und Drücken bis 50 bar, bei Gaszusammensetzungen von reinem Wasserstoff bis Mischungen mit 95 % Stickstoff.

### 3.3 Der DLR-Hochdruckbrenner

Zur Erzeugung heißer, verbrennungsrelevanter Gasgemische wohl definierter und stabiler Zusammensetzung wurde ein im DLR entwickelter Hochdruckbrenner [Eb89] eingesetzt, der für Methan-Luft-Flammen bis zu Drücken von 100 bar konzipiert war,

aber auch schon für die Untersuchungen an anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen (Ethylen) sowie vorverdampften flüssigen Brennstoffen, wie n-Heptan und iso-Oktan, Verwendung fand.

Kernstück des Hochdruckbrenners ist eine gesinterte Bronze-Matrix, die als Flammenhalter dient. Brennstoff und Oxidator werden in einer Vormischkammer zusammengeführt und müssen danach miteinander die poröse Matrix (Korngröße ca.  $20\mu\text{m}$ , Durchmesser 8 mm) passieren, die die Vormischung weiter optimiert. Nach der Matrix bildet sich eine gleichmäßige, flache Flammenfront, die, bei optimal gewählter Strömungsgeschwindigkeit, nur wenige Zehntel Millimeter oberhalb der Sinterplatte liegt. Aufgrund des hohen Wärmeübertrages der  $\text{H}_2$ -Luft-Flamme musste sehr genau darauf geachtet werden, dass keine heißen Stellen entstehen. Bilden sich solche Punkte auf der Matrix, wird lokal die Brenngeschwindigkeit durch eine Vorerhitzung der Gase erhöht und die Flamme sitzt auf. Dies führt innerhalb weniger Sekunden zu einer Zerstörung des Matrixhalters, die ein sofortiges Abschalten des Brenners erfordert. Aus baulichen Gründen war es nicht möglich, die für den Betrieb von Kohlenwasserstoffflammen vorgesehene Heizung des Matrixhalters durch eine aktive Kühlung zu ersetzen. Die Wärmeabfuhr konnte somit nur über Wärmeleitung zum Brennerfuß geschehen. Damit überprüft werden kann, wie schnell sich die Matrix aufheizt, bzw. ob ein thermisch stabiler Betriebszustand erreicht ist, wurde in den Matrixhalter eine Bohrung seitlich eingebracht und darin ein Thermoelement fixiert. Das Thermoelement wurde durch einen Blindflansch, der ein zum Messvorgang senkrecht gelegenes Brennerfenster ersetzt hat, nach außen geführt.

Das Druckgehäuse aus Edelstahl ist 170 mm hoch (90 mm über Flammenhalter) und hat einen Innendurchmesser von 60 mm (siehe Bild 18). Nach oben abgeschlossen wird es durch einen öldurchflossenen Dom. Beim Betrieb von Kohlenwasserstoffflammen wird der Dom beheizt, um die Bildung von Wasserkondensat zu verhindern. Bei  $\text{H}_2$ -Luft-Flammen ist nur in der Anfangsphase eine Heizung notwendig. Bei andauerndem Betrieb wurde die Öltemperatur auf  $110 - 120^\circ\text{C}$  beschränkt, indem der Thermostat (mgw Lauda, Modell CS C6) gegen einen leichten, sekundären Kühlwasserfluss

heizte.

Die Gasflüsse für Brennstoff und Primärluft wurden durch elektronische Gas-Massenflussmesser (Bronkhorst F-231C, 10 slm H<sub>2</sub> und 7 slm Luft) eingestellt. Zur Stabilisierung der Flamme und zum Aufbau des Betriebsdruckes diente ein sekundärer Mantelfluss aus Luft, ebenfalls durch einen Massenflussmesser (Bronkhorst F-232C, 100 slm) geregelt. Der Brennerdruck wurde mittels eines piezoresistiven Druckaufnehmers (Kistler, Typ 45A100) gemessen und aktiv geregelt bzw. mit Hilfe von computergesteuerten, motorgetriebenen Nadelventilen stabilisiert.

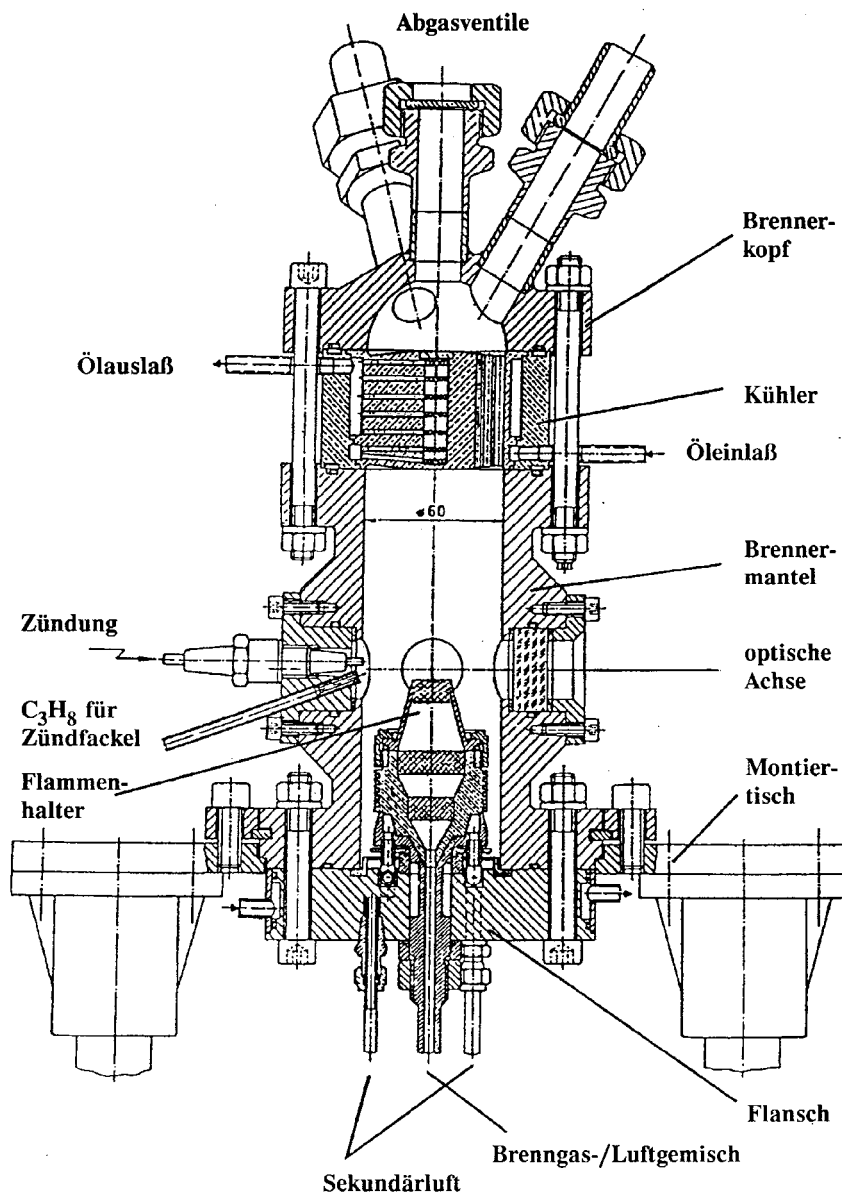


Abbildung 18: Hochdruckbrenner, Schnittzeichnung

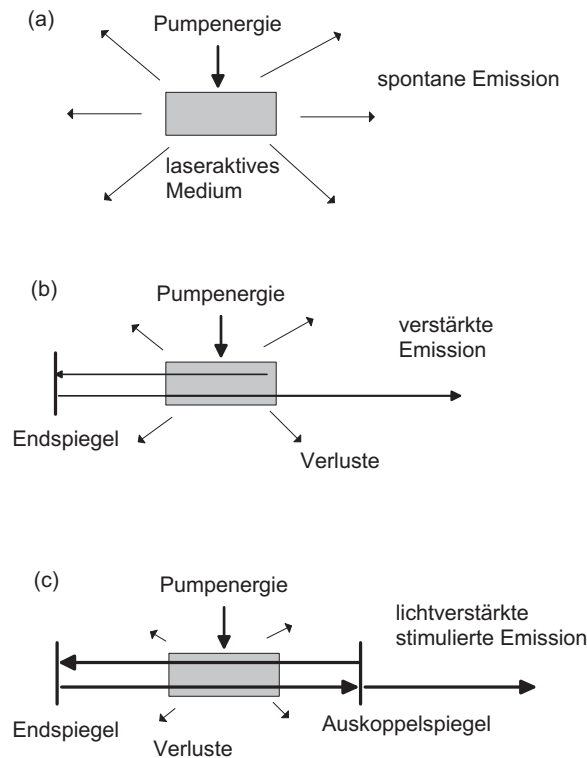


Abbildung 19: Prinzipien der Laseranregung. (a) Spontane Emission, (b) modenfremde verstärkte Emission, (c) modenbehaftete verstärkte stimulierte Emission

### 3.4 Das Lasersystem

Aufgrund der in Kapitel 2.3.2 angesprochenen Problematik der Modenfluktuationen und der darauf angepassten Lasersysteme soll kurz auf die Modenentstehung beim Laser eingegangen werden.

Regt man das Lasermedium an, so wird die absorbierte Energie durch spontane Emission wieder abgegeben (siehe Bild 19, (a)). Wird ein Spiegel so eingebracht, dass sich ein in sich zurücklaufender Strahlengang ergibt, wird beim einmaligen Rücklauf durch stimulierte Emission die Strahlung verstärkt und es bildet sich ein gerichteter, intensiver (kohärenter) Lichtstrahl aus (b). Da keine Resonanzbedingung gegeben ist, entspricht das Spektrum des abgestrahlten Lichtes dem modenfreien Profil des Laser-

überganges. Durch zusätzliches Einsetzen eines Auskoppelspiegels (c) bilden sich bei optimaler Justage stehende Lichtwellen aus. Das Frequenzspektrum des Laserlichtes ist jetzt mit den Resonatormoden moduliert. Im Allgemeinen lassen sich die Transversalmoden vernachlässigen, da lediglich die  $TEM_{00}$ -Mode angeregt ist [Kneu91]. Im Gegensatz dazu werden jedoch zahlreiche Longitudinalmoden mit dem Frequenzabstand  $\Delta\nu = 2c/L$  emittiert, wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $L$  die Resonatorlänge ist. Eine zahlenmäßige Reduktion der Moden und damit eine spektrale Verschmälerung des Laserspektrums kann durch den Einsatz schmalbandiger frequenzselektiver Komponenten, wie Etalons oder Gitter, innerhalb des Resonators erreicht werden. Eine sehr effektive Methode, die sich besonders bei Festkörperlasern durchgesetzt hat, besteht darin, dass in den Resonator sehr schmalbandige Strahlung eines Diodenlasers eingekoppelt wird. Wird die Frequenz des Diodenlasers auf eine Resonatormode des Hauptlasers abgestimmt, reichen sehr geringe Leistungsdichten des Diodenlasers aus, das Anschwingen des Resonators auf der (einzelnen) Frequenz des Diodenlasers zu erzwingen. Dieser Prozess wird *seeding* genannt. Dadurch wird es möglich die Strahlung eines Hochleistungslasers spektral auf eine einzige longitudinale Mode zu beschränken.

Um die Einflüsse der gekoppelten Pump- und Stokes-Lasermode auf das CARS-Signal zu reduzieren, bzw. zu eliminieren, bietet sich beim  $H_2$ -CARS die Kombination eines Einmoden Nd:YAG-Laser mit einem modenfreien Farbstoff-Laser als Stokesquelle an.

### 3.4.1 Einmoden-Nd:YAG-Laser

Als Pumplaser, sowohl für den Stokes-Laser als auch für den CARS-Prozess, wurde ein frequenzverdoppelter (532 nm), geseedeter Einmoden-Nd:YAG-Laser (Spectra Physics GCR 230) mit typischen Pulslängen von ca. 6 ns und einer Repetitionsrate von 10 Hz verwendet. Die Strahlung wurde durch Strahlteiler so aufgeteilt, dass ca. 100 mJ zum Pumpen des Farbstofflasers verwendet wurden und ca. 10 mJ in das



Messvolumen eingekoppelt werden konnten. Durch Kombination einer  $\lambda/2$ -Platte und eines Polarisationswürfels war die Pump-Strahlung für den CARS-Prozess stufenlos abschwächbar und konnte individuell an die Versuchsbedingungen angepasst werden.

### 3.4.2 Modenfreier Farbstoff-Laser

Wegen der sehr großen energetischen Abstände der Wasserstoff-Niveaus (Rotationskonstante des Wasserstoffes ca.  $60 \text{ cm}^{-1}$ ) sind nur wenige Niveaus thermisch besetzt und somit im Spektrum sichtbar. Die einzelnen Rotationslinien der Schwingungsbande liegen spektral weit auseinander (siehe Bild 2), bzw. sie überlappen einander nicht. Zur gleichzeitigen Anregung der kompletten Schwingungsbande ist daher ein spektral sehr breiter Stokeslaser notwendig.

Es wurde ein modenfreier Farbstofflaser (ModeX) der Universität Oxford (Department of Physics) verwendet. Dieser Laser besteht aus einer sogenannten Seederzelle und zwei nachgeschalteten Verstärkerzellen. Die Seederzelle entspricht der Oszillatorzelle eines gewöhnlichen Farbstoff-Lasers. Durch sie wird der Laserstahl insgesamt viermal schneckenförmig geführt und dabei verstärkt. Durch den fehlenden Resonator ist das Verhalten des Lasers sehr empfindlich gegenüber jeglichen Rückkopplungen. Daher ist sorgfältig darauf zu achten, dass keine Reflexe direkt zurück in den Seederkreis gelangen und dann einen externen Resonator mit dem Endspiegel bilden. Solche Rückkopplungen sorgen nicht nur für eine Ausbildung von Moden, sondern auch für starke Puls-zu-Puls Fluktuation im Spektrum. Schon geringste Reflexe machen sich sehr deutlich und charakteristisch durch Schwankungen in der Intensität und der spektralen Verteilung bemerkbar, so dass bereits diffuse Rückstreuung genügt, um das Spektrum des Lasers merklich zu stören.

Als Farbstoffe wurden eine Mischung aus DCM und Pyridin I im Verhältnis von ca.  $2/3$  für die Seederzelle und reines Pyridin I für die Verstärkerzellen verwendet. In beiden Fällen war das Lösungsmittel Methanol. Im Messvolumen konnte so eine maximale Stokes-Strahlung von  $4 \text{ mJ}$  pro Puls mit einer spektralen Breite (FWHM)

von ca. 12 nm ( $260 \text{ cm}^{-1}$ ) und einem spektralen Zentrum bei ca. 680 nm erreicht werden.

### 3.5 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau eines CARS-Experimentes gliedert sich in insgesamt drei Abschnitte. Zuerst steht die Erzeugung geeigneter Anregungsstrahlung. Meist wird dazu, wie schon erwähnt, ein Nd:YAG-Laser eingesetzt, der sowohl als Pumpquelle für den Stokes-Laser als auch für den CARS-Prozess dient. Den zweiten Abschnitt bildet das Untersuchungsobjekt mit seiner kompletten Infrastruktur. Den dritten und letzten Teil bildet die Nachweiseite, bestehend aus einem Spektrographen und einem Detektor samt Steuerung. Die Einzelheiten der Aufbauten der Zellen- und Flammenmessungen werden in den folgenden Kapiteln ausgeführt.

#### 3.5.1 Aufbau an der Zelle

Die Laserstrahlen wurden hier in einer folded BOXCARS-Anordnung (siehe Bild 3 (b)) durch eine Linse mit Brennweite  $f = 300 \text{ mm}$  in die Messzelle fokussiert (siehe Bild 20). Unter Verwendung eines Teleskopes im Stokes-Strahl wurde die Divergenz und damit die effektive Brennweite der Linsen so angepasst, dass alle Brennpunkte optimal überlagert waren. Bei Strahldurchmessern von 5 mm für den Pump- und 3 mm für den Stokes-Strahl wurde eine räumliche Auflösung von 5.6 mm erreicht. Dabei definiert man diese Länge als Intervall, in dem 95% des CARS-Signales erzeugt wird (siehe Abb. 21). Sie wird bestimmt, in dem man ein dünnes (0.1 mm) Glasplättchen durch das Messvolumen in Strahlrichtung verfährt. Im Glas wird (nicht-resonantes) CARS-Signal erzeugt, das aufgrund der hohen Teilchendichte deutlich stärker ist als das im Umgebungsgas erzeugte. Aus dem so ortsabhängig detektierten Signal kann die räumliche Verteilung der Signalgenerierung ermittelt werden.

Die räumliche Auflösung wurde absichtlich so groß gewählt, um eine ausreichend hohe Intensität des CARS-Signals zu gewährleisten. Bei räumlichen Auflösungen die

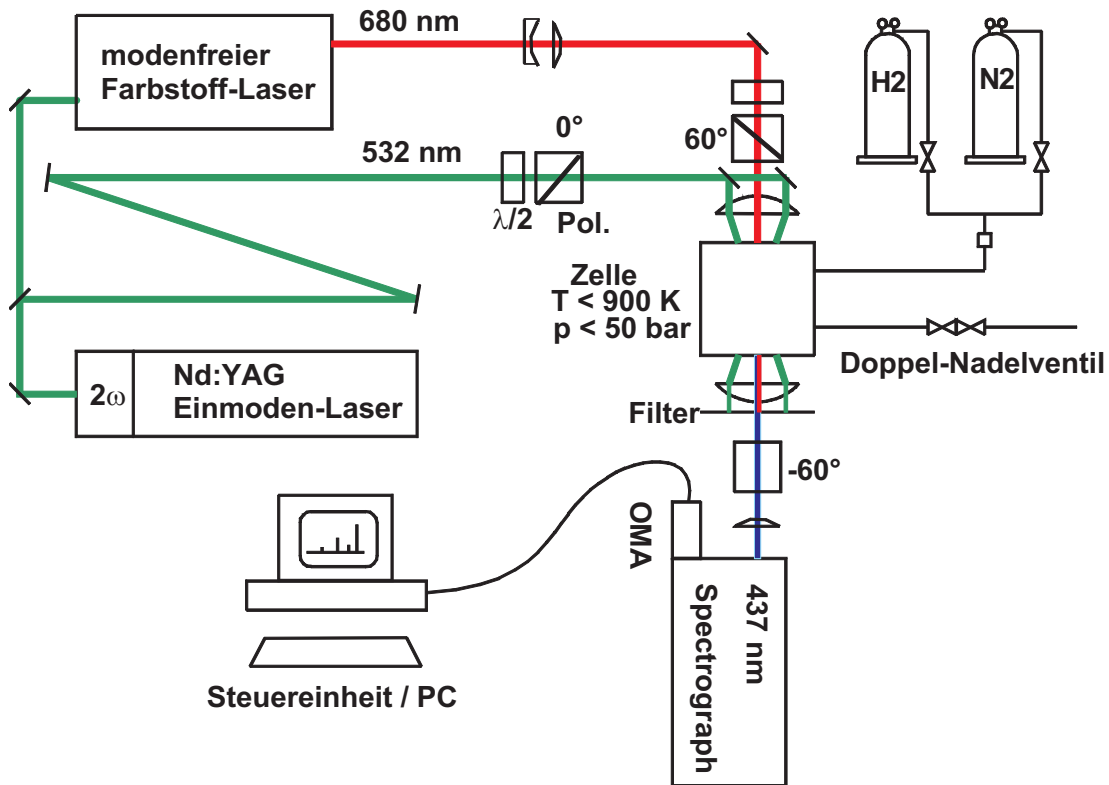


Abbildung 20: Experimenteller Aufbau der Zellenmessungen

größer als die turbulenten Strukturen der untersuchten Flamme sind, besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass sich innerhalb des Messvolumens Gasbereiche unterschiedlicher Temperaturen befinden, die alle zum CARS-Signal beitragen. Spektren, die unter solchen Bedingungen aufgenommen wurden, nennt man „gemischte“ Spektren, da sich die Signale der kalten und der heißen Bereiche überlagern. Eine Interpretation solcher gemischten Spektren ist äußerst aufwendig und meistens nicht eindeutig, so dass in der Praxis versucht werden muss, gemischte Spektren zu vermeiden. Aufgrund des geringen Temperaturgradienten innerhalb des Messvolumens der Zelle (siehe 3.2) waren hier keine Störungen durch gemischte Spektren unterschiedlicher Temperatur zu erwarten.

Da die Intensitäten der restlichen Pump- und Stokes-Strahlung das eigentliche Signal um mehrere Größenordnungen übertreffen, müssen diese Anteile schon vor dem Eintritt in den Spektrographen soweit getrennt werden, dass Streulichtanteile

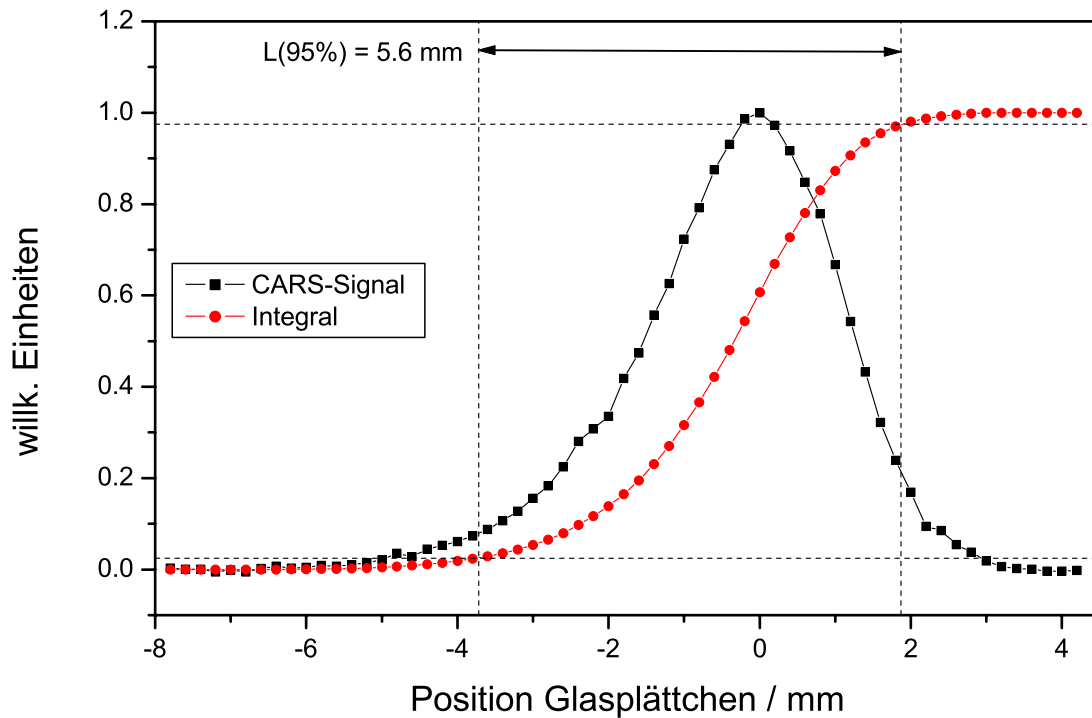


Abbildung 21: Räumliche Auflösung der Zellenmessungen

das Signal in der Detektorebene nicht mehr überlagern. Bei der folded BOXCARS-Geometrie sind die einzelnen Anteile räumlich getrennt, so dass die Separierung mit räumlichen Filtern, sprich Blenden erfolgen kann. Bei den Zellenmessungen war die Strahllegung jedoch so eng, dass die räumliche Trennung nicht ausreichte. Daher wurden zusätzlich Blauglasfilter (BG 1) zur Unterdrückung eingesetzt, die den Streulichtanteil im Spektrographen unter die Nachweisgrenze reduzierten. Als Spektrograph kam hier ein SOPRA UHRS 1150 in Ebert-Anordnung zum Einsatz. Im Gegensatz zur herkömmlichen Czerny-Turner-Anordnung liefert die Ebert-Anordnung eine wesentlich bessere, komafreie Abbildung [Fas52]. Ausgestattet mit einem Gitter mit 1800 Strichen pro mm hat er eine Dispersion bei der Signalwellenlänge 437 nm von ca.  $0.58 \text{ cm}^{-1}$  pro Detektordiode (Pixelbreite =  $24.8 \text{ }\mu\text{m}$ ). Die Dispersion ist über den gesamten Detektorausschnitt (25.4 mm) nicht konstant, sondern ändert sich um ca.  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  pro Pixel und muss bei der Auswertung entsprechend korrigiert werden.

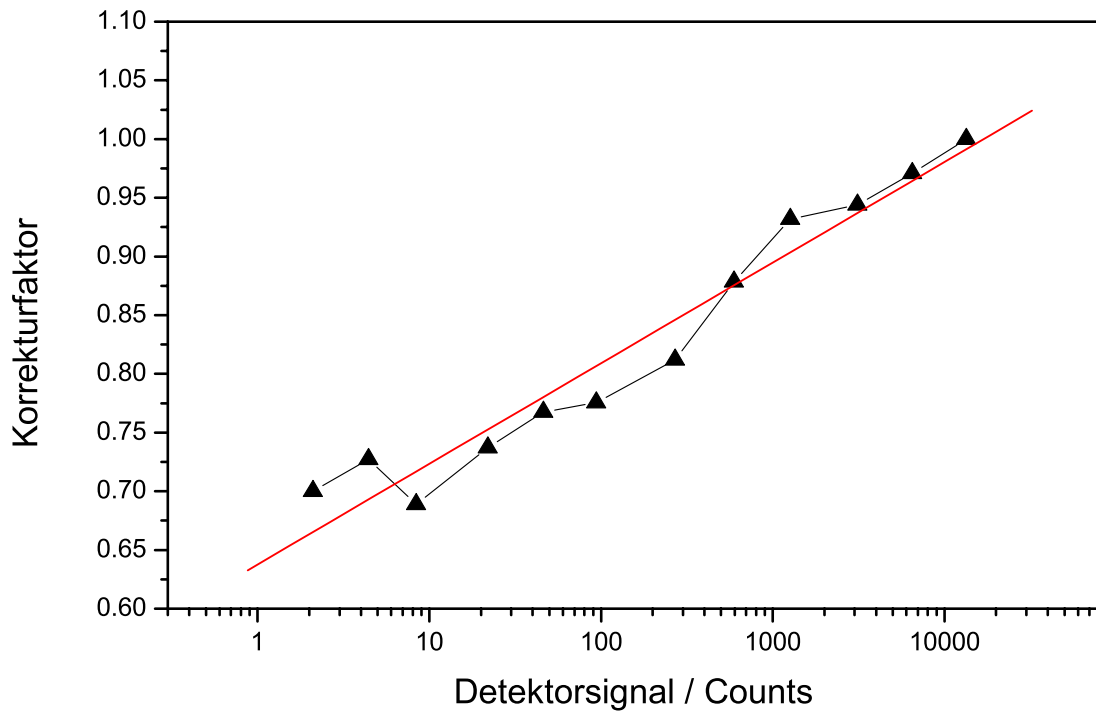


Abbildung 22: Nichtlinearität OMA III am UHRS 1150

Der auf den Eintrittspalt des Spektrographen fokussierte Signalstrahl wird in der Detektorebene auch in der Höhe wieder auf ca.  $30 \mu\text{m}$ , d.h den ursprünglichen Fokussdurchmesser abgebildet. Da die Diodenzeile (OMA III, Optical Multi-Channel Analyzer, EG&G PAR 1420) in ihrer Signalcharakteristik auf die Anwendung mit Czerny-Turner-Spektrographen optimiert und somit auf deren komabehaftete Abbildung angepasst ist, führt der kleine runde Signalfokus hier zu deutlich nichtlinearem Verhalten [Woy90]. Diese Detektoren sind für eine komplette Ausleuchtung der Pixel in der Höhe (2.54 mm) konzipiert. Werden diese jedoch nicht voll ausgeleuchtet, führt dies aufgrund zu hoher Photonendichten zu einer elektronischen Verarmung der Diode. Die Nichtlinearität des Ausgangssignales wird dabei so groß, dass eine analytische Korrektur nicht ohne verbleibende Unsicherheiten durchgeführt werden könnte. Um diesen nichtlinearen Effekt zu beseitigen, wurde eine Zylinderlinse zusätzlich kurz vor der Detektorebene platziert und der Signalstrahl in der Detektionsebene auf ca. 1.1 mm in der Höhe expandiert. So konnte die Nichtlinearität auf ein Maß re-

duziert werden, wie sie bei früheren Messungen mit Czerny-Turner-Aufbauten auftraten. Aus der Ausgleichsgeraden aus Abbildung 22 ergibt sich ein Korrekturfaktor  $CF = 0.089 \cdot \log_{10}(I_{Obs.}) + 0.64$ , wobei  $I_{Korr.} = I_{Obs.} \cdot CF$  und  $I_{Obs.}$  die gemessene Intensität und  $I_{Korr.}$  die korrigierte Intensität ist.

### 3.5.2 Aufbau am Brenner

Bei hohem Druck ist es aus Gründen der Sicherheit nicht erlaubt, sich in unmittelbarer Nähe des Brenners aufzuhalten. Daher wurde er in einem baulich abgetrennten Raum aufgestellt. Da so ein direktes Beobachten, d.h. Kontrollieren der Flamme mit dem Auge nicht möglich war, wurde es notwendig, die Flamme durch Videokameras zu überwachen. Im Gegensatz zu Kohlenwasserstoffflammen zeigen Wasserstoffflammen nur sehr geringes Eigenleuchten, so dass der Einsatz normaler einfacher Videokameras nicht ausreichte. Um dennoch eine Überwachung der Flamme zu gewährleisten, kam eine kleine Schwarz-Weiß-Kamera (BOSCH 122M) mit vergleichsweise hoher Infrarotsensibilität zum Einsatz.

Abweichend zum experimentellen Aufbau bei den Zellenmessungen wurden die Laserstrahlen jetzt durch einen Mauerdurchbruch vom Laserlabor in den Brennerraum geleitet, in dem auch die komplette Nachweisapparatur untergebracht war. Ebenfalls im Brennerraum stand die mobile CARS-Anlage des Institutes [Lück95]. Dabei handelt es sich um einen komplett gekapselten, temperaturstabilisierten Container, in dem auf zwei Ebenen der Pumplaser (Spectra Physics DCR 4) und der Stokes-Laser (Farbstofflaser, Eigenbau) eingebaut sind. Da dieses, speziell für den industriellen, technischen Einsatz konzipierte Gerät, vollständig durch einen Computer fernsteuerbar ist, war es nicht nötig, zum Betrieb den Brennerraum zu betreten. Die mobile CARS-Apparatur wurde benutzt, um die für die Validierung der  $H_2$ -Temperaturen notwendige Referenztemperatur zu bestimmen.

Aus technischen Gründen war es nicht möglich, beide Strahlführungen für  $H_2$  und  $N_2$  kollinear übereinander zulegen. Um dennoch eine möglichst flexible Handhabung

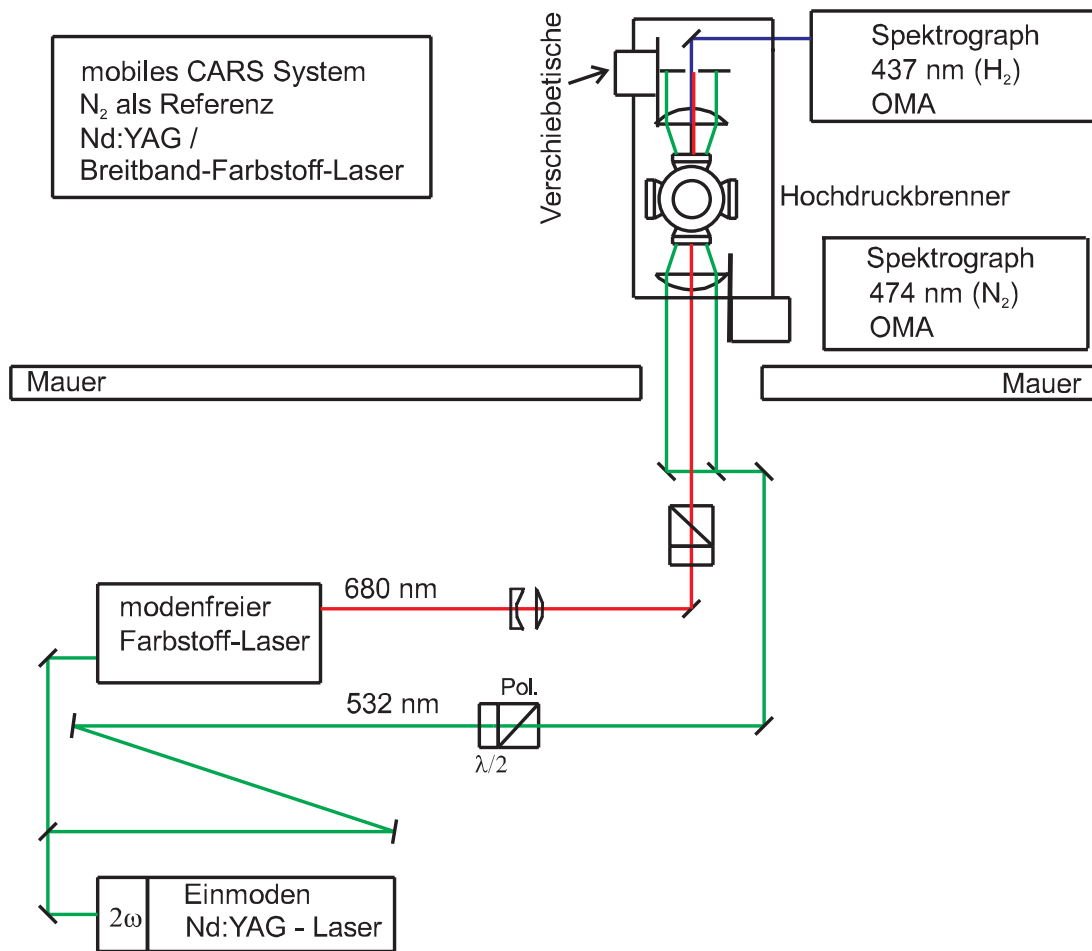


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau der Messungen am Brenner

zu gewährleisten, wurden die entsprechende Optiken auf Verschiebetischen montiert, so dass durch einfaches Auf- und Niederfahren der Translatoren zwischen den beiden optischen Wegen hin- und hergeschaltet werden konnte (siehe Abb. 24).

Die Schrittmotorsteuerung ist dabei ausreichend genau, so dass nach dem Umschalten keine weiteren Justagearbeiten durchzuführen waren. Die Anordnung der optischen Komponenten wurde so gewählt, dass mit der mobilen CARS-Anlage Höhenprofile in der Flamme vermessen werden konnten. Mit der H<sub>2</sub> CARS-Anlage waren nur Messungen bei einer fixen Höhe von 3 mm über der Matrix durchführbar. Aufgrund der genannten Anordnung war die Strahlführung beider Methoden gegenläufig, d.h. Anregungs- und Nachweisseite waren gegeneinander vertauscht. Die Messungen

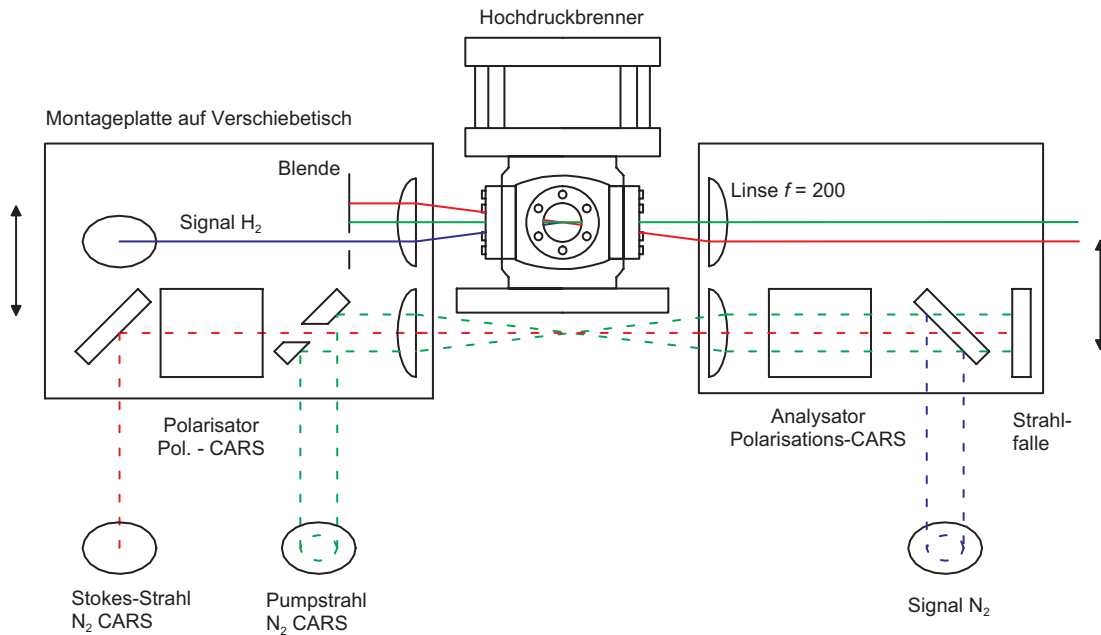


Abbildung 24: Detailsicht des optischen Aufbaus am Brenner. Die durchgezogenen Linien geben den Strahlengang der  $H_2$ -Messungen wieder. Für die  $N_2$ -Messungen wurde der optische Aufbau nach oben gefahren. Den Strahlengang dafür zeigen die gestrichelten Linien.

der beiden Anlagen wurden quasi-simultan, d.h. zeitlich versetzt durchgeführt. Da das Verfahren der Motoren innerhalb weniger Sekunden möglich ist, waren bei hinreichend stabilen Flammen keine Nachteile beim Vergleich gemittelter Spektren bzgl. echter simultaner Messungen zu erwarten.

Für beide Methoden wurde die gleiche abbildende Optik verwendet, nämlich Linsen der Brennweite  $f = 200$  mm (Abbildung 24). Unter Verwendung der folded BOXCARS-Strahlgeometrie zum Nachweis von  $H_2$  wurde eine räumliche Auflösung von 0.6 mm erzielt. Die für die  $N_2$ -Thermometrie benutzte USED-CARS Geometrie, die für Messungen an größeren Brennkammern ausgelegt ist, lieferte dagegen nur eine räumliche Auflösung von 2.5 mm. In der hier untersuchten flachen Flamme ist diese räumliche Auflösung jedoch ausreichend. Bei unzureichender Auflösung können Gebiete unterschiedlicher Temperatur nicht getrennt werden und das resultierende



CARS-Signal enthält Beiträge kalter und heißer Moleküle. Die Analyse zeigte jedoch keinerlei Hinweis auf „gemischte“ Spektren (siehe 4.2.2).

Bei den Brennermessungen wurde ein am Brennertisch fest installierter Spektrograph eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen SPEX 14018 Doppelmonochromator mit Gittern mit jeweils 1800 Strichen pro mm. Die Dispersion beträgt hier ca.  $0.36 \text{ cm}^{-1}$  pro Pixel mit einer Korrektur von ca.  $1.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  pro Pixel. Es handelt sich um einen Czerny-Turner-Aufbau. Die Nichtlinearität des Detektors wurde bei dieser Anordnung zu  $CF = 0.179 \cdot \log_{10}(I_{Obs.}) + 0.26$  bestimmt.

### 3.5.3 Polarisierungstechnik

Bei den dieser Arbeit vorausgegangenen Untersuchungen mit  $\text{H}_2$ -CARS an Hochdruck-Methan-Luft-Flammen [VB93] war der Anteil des nichtresonanten Signales bei Wasserstoff-Konzentrationen von ca. 2.4% deutlich sichtbar. Da bisher noch keine ausführlichen Erfahrungen vorlagen, in wie weit das Polarisationsverfahren für die  $\text{H}_2$ -Hochdruck-CARS-Technik von Bedeutung ist, wurde sie zunächst bei den Zellenmessungen eingesetzt. Doch selbst bei den niedrigsten Konzentrationen von 5%  $\text{H}_2$  und Drücken von 50 bar war kein Einfluss des nichtresonanten Untergrundes in den Spektren zu erkennen. Es bestätigte sich, dass er bei Konzentrationen oberhalb 5% nicht von Bedeutung ist. Bei geringeren Konzentrationen wächst der Einfluss jedoch sehr schnell.

Basierend auf den Erfahrungen bei den Zellenmessungen, konnte bei den Flammenmessungen auf den Einsatz der Polarisierungstechnik komplett verzichtet werden. Erfahrungen mit der mobilen CARS-Anlage (bei Messungen an Kerosinflammen) zeigen jedoch, dass der Einsatz der Polarisierungstechnik bei der Verwendung von  $\text{N}_2$  als Indikatormolekül bei höheren Drücken (15 bar), wie sie bei den Brennermessungen auftraten, durchaus anzuraten ist.

## 3.6 Aufbereitung der Spektren, Einfluss der Korrekturen

### 3.6.1 Korrekturen vor der Auswertung

Bevor mit der Auswertung gemessener Spektren zur Temperaturbestimmung begonnen werden kann, müssen noch verschiedene Korrekturen durchgeführt werden. Zunächst muss der Untergrund (bestehend aus dem elektrischen Rauschen des Detektors und Streulicht), der separat gemessen wird, abgezogen werden. Danach folgt die Korrektur der Detektor-Nichtlinearität. Als letztes durchläuft das Spektrum eine spektrale Korrektur.

Neben den schon in Kapitel 2.3 beschriebenen spektralen Einflüssen (Breitbandanregung, Kreuzkorrelation und Modenfluktuationen) auf das CARS-Spektrum müssen zusätzlich noch weitere berücksichtigt werden, die nicht auf die gleiche Art (Beschreibung durch zusätzlich verbreiterte Linien im Voigtprofil) behandelt werden können. Dazu zählt die Gewichtung des Spektrums mit der spektralen Intensitätsverteilung des breitbandigen Stokes-Lasers, die sich aus dem Parameter  $I_{Stokes}$  der Gleichung (4) ergibt. Einen ähnlichen Einfluss hat die spektrale Effizienz des Spektrographen und das Empfindlichkeitsprofil des Detektors. Beides führt zu einer ungleichen Gewichtung verschiedener spektraler Bereiche des Signales bei der Detektion. Eine Korrekturfunktion, die diese Ungleichgewichtung kompensiert, wird durch das Aufzeichnen eines nicht-resonantes Spektrums (z.B. in Luft bei H<sub>2</sub>-CARS oder in Argon bei N<sub>2</sub>-CARS) erhalten. Ohne reale experimentelle Einflüsse und flachem Stokes-Laserprofil sollte sich für dieses nicht-resonante Spektrum ein flache Gerade ergeben. Durch die apparativen Einflüsse ist das Spektrum jedoch genauso beeinflusst und deformiert wie das resonante Signal. Dieses nicht-resonante Spektrum gibt also genau die Transmissionsfunktion wieder, mit der das resonante Spektrum durch Division korrigiert werden muss.

Der wichtigste Aspekt dieses letzten Korrekturschrittes ist die Stabilität des Spektrums des Stokes-Lasers. Werden CARS-Spektren mit „falschen“ spektralen Profilen des Stokes-Lasers korrigiert, so werden die Intensitätsverteilungen der Raman-Linien

verfälscht, was dem Anpassungsalgorithmus eine falsche Besetzung der Rotationsniveaus und somit eine falsche Temperatur vortäuscht. Bei den niedrigen Temperaturen der Zellenmessungen war diese Korrektur ohne Probleme durchzuführen. Die spektrale Breite der CARS-Spektren war so gering (Bereich mit den Linien Q(1) bis Q(3), ca.  $65 \text{ cm}^{-1}$ ), dass das Spektrum des Farbstofflasers so abgestimmt werden konnte, dass die Resonanzfrequenzen in einem relativ flachen Abschnitt des Spektrums des Farbstofflasers lagen. Die Stabilität des Farbstofflasers war ausreichend genug. Bei den Brennermessungen ist die Situation jedoch anders. Hier beträgt der zu betrachtende spektrale Ausschnitt mit den Linien Q(1) bis Q(5) ca.  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Gerade die wenig besetzten Niveaus mit  $J = 4$  und  $5$  lagen in der Flanke des Spektrums des Farbstofflasers. Die Stabilität des Lasers in den Randbereichen kann bei schlechter Justage zu Problemen bei der Korrektur führen. Hier ist äußerste Sorgfalt notwendig.

Um den Einfluss des Spektrums des Stokes-Lasers auf die CARS-Temperatur zu ermitteln, wurden bei der Korrektur testweise Farbstofflaser-Spektren (siehe Bild 25) verwendet, die entweder zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurden oder aber bei leicht unterschiedlichen Justagen, wie sie typischerweise im Rahmen der täglichen Optimierung vorkommen. Dabei lagen die Unterschiede in der ermittelten Temperatur bei bis zu  $130 \text{ K}$  ( $\sim 7\%$ ).

### 3.6.2 Auswertung

Die Abbildungseigenschaften des Detektorsystemes überführen die Linienform des Raman-Überganges in guter Näherung in ein Voigt-Profil (Spaltfunktion, Kapitel 2.3.3). Die Lorentz- und Gauß-Anteile der Spaltfunktion werden aus einem Konturfit eines  $\text{H}_2$ -CARS Spektrums bei bekannter Temperatur ermittelt. Tests mit gerechneten Spektren zeigten, dass der Einfluss der Spaltfunktion auf die Temperaturbestimmung gering ist. Mit unserer Auswertesoftware sind wir in der Lage die Spaltfunktion mit einer Genauigkeit von ca.  $5\%$  zu bestimmen. Variiert man die Anteile der Spaltfunktion innerhalb dieser  $5\%$ , so erhält man Unterschiede in der Temperatureauswertung.

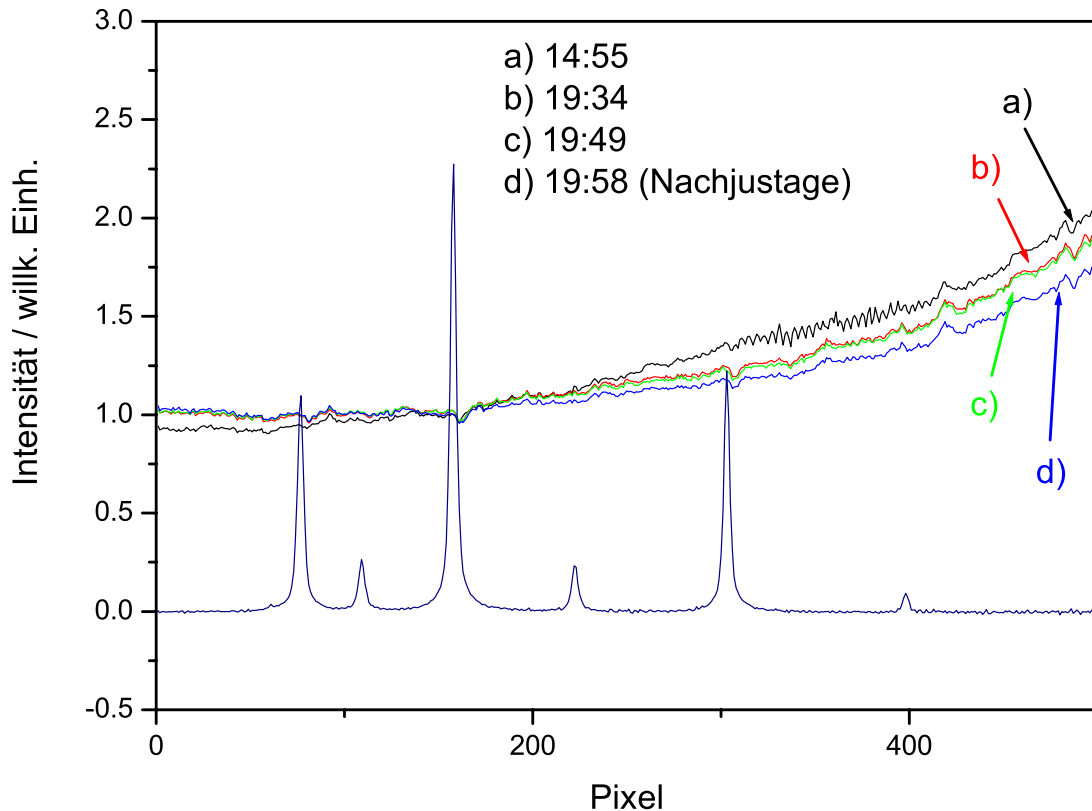


Abbildung 25: Invertierte Farbstofflaserspektren eines Messtages mit überlagertem  $\text{H}_2$ -CARS-Spektrum

tung von ca. 1 K. Eine Änderung der Halbwertsbreiten der Lorentz- und Gauß-Anteile um einen Faktor 2, bzw.  $1/2$  führen lediglich zu einer erhöhten Fehlersumme, nicht jedoch zu einer signifikanten Änderung der ermittelten Temperatur. Der Grund dafür ist, dass die Maxima der Wasserstofflinien deutlich separiert sind, d.h. das Spektrum zeigt „Struktur“. Die einzelnen Rotationslinien geben so ein fast ungestörtes Abbild der inneren Rotationsstruktur des Moleküles und damit der Temperatur. Dies ist ein konträres Verhalten zu Stickstoff-CARS, bei dem schon die molekularen Linien teilweise überlappen können (Hochdruck). Durch diese Überlagerung und die zusätzliche Faltung mit der (bei technischen Anwendungen meist sehr großen) Spaltfunktion sind einzelne Linien nicht aufzulösen, sondern ergeben eine „Einhüllende“ (siehe Abbildung 30, Seite 89). Da in diesem Falle die individuelle Rotationsstruktur verdeckt

wird, geht dem Spektrum Struktur verloren und die Anpassung wird abhängig von den Parametern, die diese Überlappung der Linien und damit die Form der Einhüllenden bestimmen. Dadurch hat dann die Spaltfunktion einen stärkeren Einfluss auf die ermittelte Temperatur.

Zur Analyse der korrigierten CARS-Spektren wurden Konturfits mit einem Auswertprogramm basierend auf CARP 3.1 [UKAEA] durchgeführt. CARP war ursprünglich für Stickstoff als Indikatormolekül konzipiert worden. Daher mussten die H<sub>2</sub>-spezifischen Aspekte modifiziert werden. Die durchgeführten Modifikationen, die schon in der vorangegangenen Arbeit [VB93] begonnen wurden, beinhalten die molekulare Konstanten und die Berechnung der Linienbreiten.

Bei den ersten Auswertungen der H<sub>2</sub>-Spektren wurde für vereinzelte Rotationslinien eine Abweichung gerechneter Positionen von gemessenen festgestellt. Besonders signifikant waren diese Abweichungen bei der Linie Q(5), die bei einer Position von 4070 cm<sup>-1</sup> anstatt bei 4073 cm<sup>-1</sup> berechnet wurde. Daraufhin wurden die benutzen Datensätze überprüft und vereinheitlicht. Da die Position des Spektrums mit einer Software-Eichung optimiert wird und die individuelle Verschiebung der einzelnen Rotationslinien vernachlässigt werden kann, wurden die Linienpositionen [Far89] im Programm fest eingegeben. Dadurch konnte die Übereinstimmung der Linien im theoretischen Spektrum erheblich verbessert werden.

Da zu Beginn dieser Arbeit ebenfalls klar wurde, dass der durch Bergmann verfolgte Ansatz zur Beschreibung der H<sub>2</sub>-Druckverbreiterung durch ein ECS-*scaling-law*, trotz Aufspaltung und Berücksichtigung der inneren Energieaustauschprozesse in Rotations-Rotations- und Rotations-Translations-Übergänge, hier nicht zum Ziel führt, musste dieser Programmteil auch komplett wieder entfernt und durch die im Theorie-Teil beschriebenen Berechnungen ersetzt werden.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisse der Zellenmessungen

Wie schon erwähnt, wurden zur Untersuchung des Einflusses des Stickstoffes CARS-Messungen an bimolekularen  $\text{H}_2\text{-N}_2$  Mischungen in einer Hochdruckzelle durchgeführt. Unter den gut definierten Bedingungen, die die Hochdruckzelle bietet, wurden gemittelte  $\text{H}_2\text{-Q}$ -Zweig CARS-Spektren bei Temperaturen von 300 K, 600 K und 875 K und Drücken von 1, 10, 20 und 40 bar aufgenommen. Die Konzentrationen des Stickstoffes betragen dabei 0, 50, 67, 80 und 95%. Für jeden Betriebspunkt wurden dreimal 600 Einzelpulsspektren auf dem Detektor akkumuliert und anschließend ausgelesen. Aus jedem dieser gemittelten Spektren wurde die Temperatur durch einen Konturfit ermittelt und von den 3 zusammengehörigen Temperaturen der Mittelwert bestimmt. Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen war sehr hoch. Die drei einzelnen Auswertungen unterscheiden sich um weniger als  $\pm 0.5\%$ .

Zur Berechnung der CARS-Spektren wurde unter Verwendung von Gleichung 48 der vollständige Satz an Linienbreitenkoeffizienten verwendet. Die so für die unterschiedlichen Betriebsbedingungen ermittelten Temperaturen sind in Abbildung 26 mit der Thermoelementreferenz verglichen. Die Prozentskalierung des Diagrammes für 300 K ist dabei genau halb so groß gewählt wie die der beiden anderen. Dabei fällt auf, dass die Ergebnisse bei 300 K konstant ca. 5 K (1.6%) zu hoch liegen. Die Abweichungen variieren um ca. 1%.  $\text{H}_2\text{-CARS}$ -Spektren zeigen bei 300 K nur sehr wenig Struktur (siehe Bild 27). Das Rotationsniveau mit  $J = 1$  ist deutlich am stärksten besetzt (Tabelle 7) und aufgrund der quadratischen Abhängigkeit des CARS-Signales von der Besetzung (siehe Kapitel 2) ist daher lediglich die Linie Q(1) deutlich im Spektrum zu sehen. Bei so niedrigen Temperaturen und damit unspezifischen Breitband-Spektren ist keine optimale Genauigkeit zu erwarten. Die mittleren systematischen Abweichungen von lediglich ca. 1.6% sind in diesem Temperaturbereich als sehr gering zu bezeichnen. Auffällig dabei ist der „Ausreißer“ bei  $C = 50\%$  und 10 bar. Bei allen Temperaturen

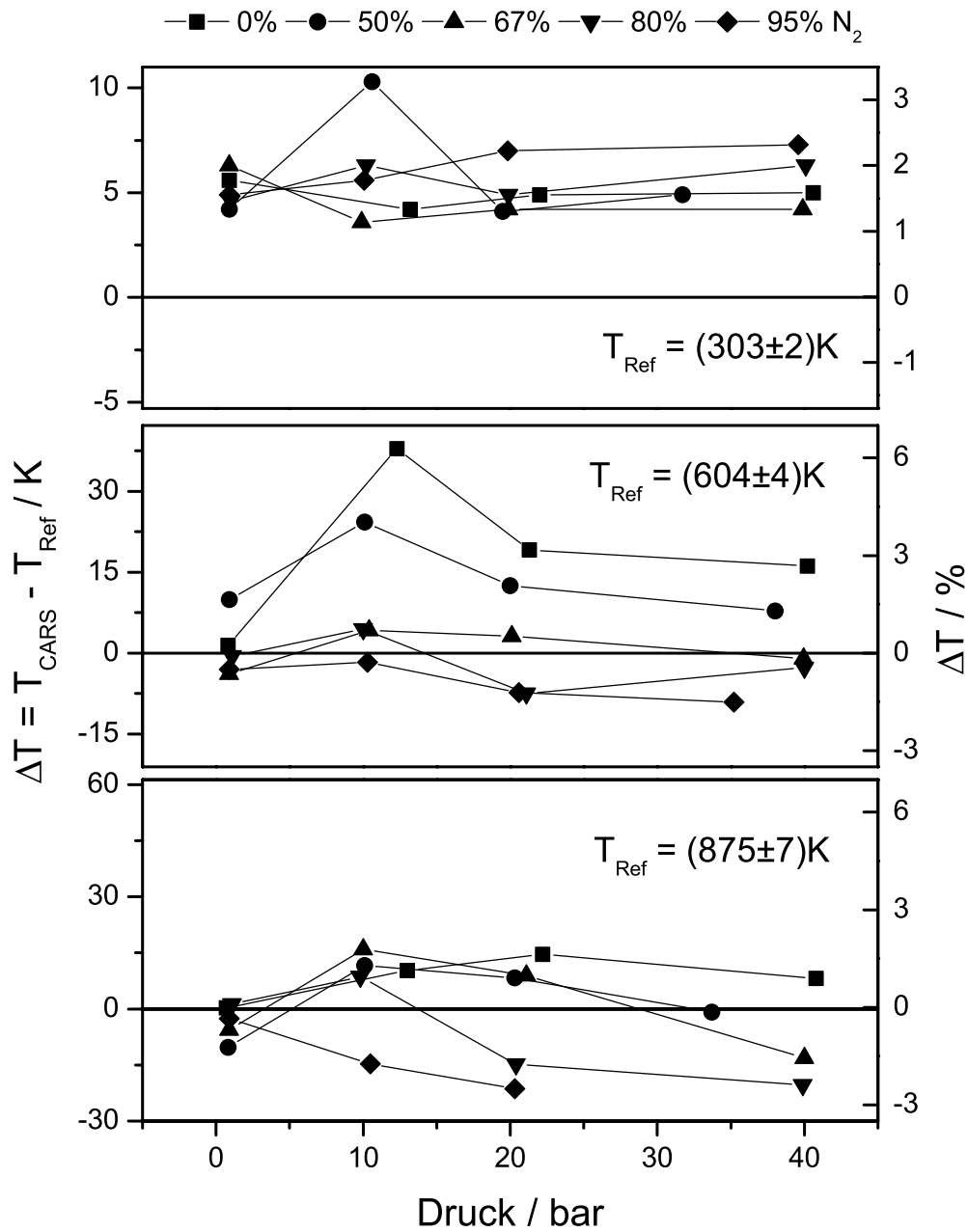


Abbildung 26: Abweichung der aus den CARS-Spektren (unter Verwendung von Gl. 48 für die Linienbreiten) ermittelten Temperatur zur Referenztemperatur (Thermoelementmessungen).

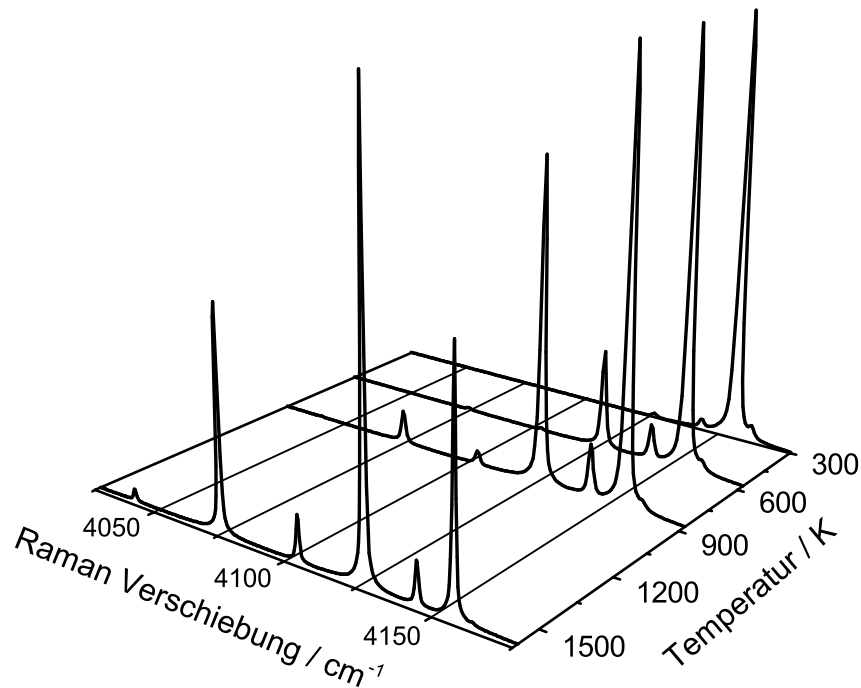


Abbildung 27: Experimentelle H<sub>2</sub>-Spektren unterschiedlicher Temperaturen. Die Spektren wurden auf gleiche maximale Intensität normiert.

wurden bei niedrigem Stickstoffgehalt und Drücken bei denen die Druckverbreiterung dominant wurde (10 bar) zunächst schlechte Fits festgestellt. In diesen speziellen Fällen waren die Anpassungen der experimentellen Spektren deutlich schlechter als sonst. Diese Spektren zeigten eine sichtbare Überhöhung der Linie Q(0), die nicht anzupassen war. Entweder müsste die relative Besetzung merklich erhöht werden oder aber die Linienbreite  $\Gamma(0)$  entsprechend verkleinert werden. Da diese Effekte meist durch Nachmessen der CARS-Spektren unter den gleichen Bedingungen eliminiert werden konnten, scheidet die genannten Erklärungen aus, zumal sie auch physikalisch nicht zu begründen wären. Abschließend konnte nicht geklärt werden, was für diese zeitweise auftretenden Auffälligkeiten verantwortlich ist. Bei der Auswertung sind Spektren



$J$	300 K	600 K	875 K	1600 K
0	0.12887	0.06716	0.04645	0.02485
1	0.65664	0.45479	0.34400	0.20101
2	0.11759	0.14345	0.12963	0.09031
3	0.09162	0.25950	0.30558	0.27658
4	0.00424	0.03663	0.06115	0.07816
5	0.00101	0.03418	0.08773	0.17154
6	0.00002	0.00268	0.01142	0.03689
7	0.00000	0.00146	0.01114	0.06388
8	0.00000	0.00007	0.00102	0.01112
9	0.00000	0.00002	0.00072	0.01593

Tabelle 7: Relative Besetzung der Wasserstoffrotationsniveaus für  $v = 0$ .

mit diesen „Störungen“ jedoch leicht zu erkennen und aus der Auswertung auszuklamern. Dabei ist zu bemerken, dass die Fitqualität normalerweise nicht mit dem Auge beurteilt werden kann. Aufgrund der sehr großen Spaltfunktion liegen die Unterschiede zwischen „gut“ und „schlecht“ angepassten Spektren meist innerhalb der Grenzen, die man mit einer grafischen Darstellung auflösen kann. Ausschließliches Qualitätsmerkmal ist ein Vergleich der Fehlersummen  $FS = \sum_{Pixel} (I_{exp} - I_{theo})^2$ , wobei aus Skalierungsgründen die Fehlersummen unterschiedlicher Messreihen nur bei ähnlichen Intensitäten und Temperaturen direkt miteinander vergleichbar sind. Die sichere Beurteilung der Fitqualität und damit der Glaubwürdigkeit der ermittelten Temperaturen benötigt ein hohes Maß an persönlicher Erfahrung, da eine einfache, automatisierte Bewertung nicht möglich ist.

Die Ergebnisse für 1 bar liegen sehr eng beisammen. Für die Linie Q(1) z.B. ist hier der Anteil der Dicke-Einengung an der gesamten Linienbreite gut doppelt so groß wie der der Druckverbreiterung (siehe Tabelle 8), d.h. die Linienbreiten des  $H_2$  sind durch die Dicke-Einengung bestimmt. Mit zunehmender Dichte kehrt sich dieses Verhältnis

	1 bar			5 bar			10 bar		
	$\rho$	$\Gamma_{Dicke}$	$\Gamma_{pb}$	$\rho$	$\Gamma_{Dicke}$	$\Gamma_{pb}$	$\rho$	$\Gamma_{Dicke}$	$\Gamma_{pb}$
300 K	0.9	3.88	1.76	4.6	0.78	8.80	9.1	0.39	17.62
600 K	0.5	13.12	1.77	2.3	2.62	8.85	4.6	1.32	17.67
875 K	0.3	24.13	1.75	1.6	4.83	8.75	3.1	2.42	17.50

Tabelle 8: Übersichtstabelle der Linienbreitenanteile der Dicke-Einengung  $\Gamma_{Dicke}$  und der Druckverbreiterung  $\Gamma_{pb}$  bei den Zellenmessungen. Die Angaben der Dichte  $\rho$  sind in amagat und die der Linienbreiten in  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Die Werte sind für die Linie Q(1) und einen Stickstoffanteil von 50% gerechnet.

schnell um, da der Dicke-Anteil ab- ( $\Gamma_{Dicke} \propto 1/\rho$ ) und der Druckverbreiterungsanteil zunimmt ( $\Gamma_{pb} \propto \rho$ ). Schon bei 5 bar beträgt der Dicke-Anteil an der gesamten Linienbreite nur noch ca. 1/12. Bei den höchsten Drücken, also Dichten um 36 amagat und damit einer deutlichen Dominanz der Druckverbreiterung ( $\Gamma_{Dicke}/\Gamma_{pb} \sim 1.4 \cdot 10^{-3}$ ) zeigt sich eine deutliche Tendenz mit der Gaszusammensetzung. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt bestimmt man höhere Temperaturen. Das Abweichen der Messungen von dieser Tendenz bei 0% und 50% Stickstoff lässt sich darauf zurückführen, dass diese Messungen an unterschiedlichen Messtagen aufgenommen wurden. Dies beinhaltet die Schwankungen der Zellenheizung, bzw. die Genauigkeit der Thermolemente. Dabei auf eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen zu schließen ist nicht zulässig, wenn man bedenkt, dass diese Abweichungen im Bereich von 1-2 K liegen.

Ein Rückschluss von dieser  $C$ -Abhängigkeit auf eine eventuell falsch berechnete Linienbreite bleibt widersprüchlich, da die Apparatefunktion mit ca.  $580 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  immer noch 8-mal größer ist, als die eigentliche molekulare Linienbreite. Neben den angesprochenen Abhängigkeiten der Ergebnisse vom Stickstoffgehalt zeigen sich Tendenzen bzgl. des Druckes bzw. der Dichte lediglich im Übergangsbereich Dicke - Druckverbreiterung.

Die Messungen bei 600 K ergaben eine Temperaturabweichung im Bereich von -2% bis +3%. Ausnahmen bilden lediglich, wie bei 300 K, die Messungen bei niedrigem Stickstoffgehalt (0 und 50%) und 10 bar, da die oben genannten Störungen auch bei den Nachmessungen nicht vollständig verschwunden waren. Für  $T = 875$  K liegen die ermittelten Temperaturabweichungen im Bereich von ca. -3% bis +2%. Wie bei den Ergebnissen bei 600 K haben sich die Abhängigkeiten der CARS-Temperaturen vom Stickstoffgehalt bei hohen Dichten im Vergleich zu den Ergebnissen bei 300 K umgekehrt. Je höher der Stickstoffgehalt im Messvolumen, desto niedriger fallen die ermittelten Temperaturen aus. Betrachtet man die  $H_2$ -CARS-Spektren für Temperaturen von 600 und 875 K, so erkennt man zwei dominante Linien (Q(1) bei  $4155\text{ cm}^{-1}$  und Q(3) bei  $4126\text{ cm}^{-1}$ , siehe Bild 27). Diese zwei Linien tragen wesentlich zur Fehlersumme bei, die der Optimierungsparameter ist. Die wenig intensiven Linien gehen nur gering in die Berechnung der Fehlersumme und damit in die Temperatursensitivität ein. Bei einer z.B. zu klein angenommenen Linienbreite der Linie Q(1) wird diese Linie bei gegebener Temperatur zu schmal und damit gleichzeitig zu hoch berechnet. Zur Optimierung der Fehlersumme müsste das Anpassungsprogramm die Intensität der Linie Q(1) etwas verkleinern. Da das Anpassungsprogramm nur die Temperatur global variieren kann, findet sich eine Optimierung aber nur bei leichter Verminderung der Intensität der Linie Q(1) mit gleichzeitiger Erhöhung der Linie Q(3) im theoretischen Spektrum. Dies wird durch eine Verschiebung der Besetzungszahlen hin zu höheren Rotationsquantenzahlen, also durch eine Erhöhung der nominellen Temperatur erreicht. Ergibt die Berechnung der Linienbreite der Linie Q(1) einen fälschlich zu kleinen Wert, so gleicht die Anpassungssoftware dies durch eine tendenziell zu hoch angepasste Temperatur wieder aus. Findet man wie in Abbildung 26 eine Abhängigkeit der ermittelten Temperatur von der Gaszusammensetzung, so lässt dies Rückschlüsse auf die Linienbreiten zu. Eine Abnahme der Temperatur bei höheren  $N_2$ -Anteilen kann hier durch folgende Verhältnisse verursacht sein:

- $\gamma^{H_2-N_2}(J = 1)$  zu groß
- $\gamma^{H_2-N_2}(J = 3)$  zu klein
- $\gamma^{H_2-H_2}(J = 1)$  zu klein
- $\gamma^{H_2-H_2}(J = 3)$  zu groß

Je nach Temperatur und damit Besetzung der Rotationsniveaus sind diese Zusammenhänge unterschiedlich. Die jeweils 2-3 stärksten Linien (mehr sind aufgrund der Resonanzstruktur des Wasserstoffes auch bei sehr hohen Temperaturen kaum signifikant besetzt) bestimmen im Zusammenspiel die Abhängigkeiten der Temperatur von den Linienbreitenverhältnissen. Eine Modifikation der Berechnungsroutinen der Linienbreiten zur Verbesserung der Übereinstimmung mit der Referenztemperatur aufgrund der angesprochenen Überlegungen ist nicht angebracht. Die Abweichungen bewegen sich im Bereich von ca.  $\pm 3\%$  und sind somit akzeptabel. Auf eine empirische Korrektur der Linienbreiteparameter zur Verringerung der Fehlanpassungen wurde verzichtet. Da die Verhältnisse nur bei den gemessenen Temperaturen bekannt sind und Extrapolationen zu Bedingungen jenseits dieser Messungen mit großen Unsicherheiten belastet wären, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich Korrekturen dabei ins Gegenteil verkehren würden.

Alle Ergebnisse sind weitestgehend unabhängig von der Starttemperatur der Anpassung. Eine Variation der Starttemperatur im Bereich von 100 K, (d.h. Starttemperatur gleich Solltemperatur oder 100 K höher) führt zu Unterschieden in der ermittelten Temperatur von ca. 1 K bei 600 und 875 K und von weniger als 4 K bei 300 K. Dies deutet daraufhin, dass die Anpassungsprozedur sehr empfindlich bei der Bestimmung der Temperatur ist. Obwohl die Variation der molekularen Linienbreiten durch die Temperatur aufgrund der wesentlich größeren Spaltfunktion nur einen sehr kleinen Anteil an der gesamten detektierten Linie hat, reicht dies aus, die Temperatur hier stabil auf  $\pm 3\%$  zu bestimmen.

Um den Einfluss des Stickstoffes auf die H<sub>2</sub>-CARS-Spektren und die Genauigkeit

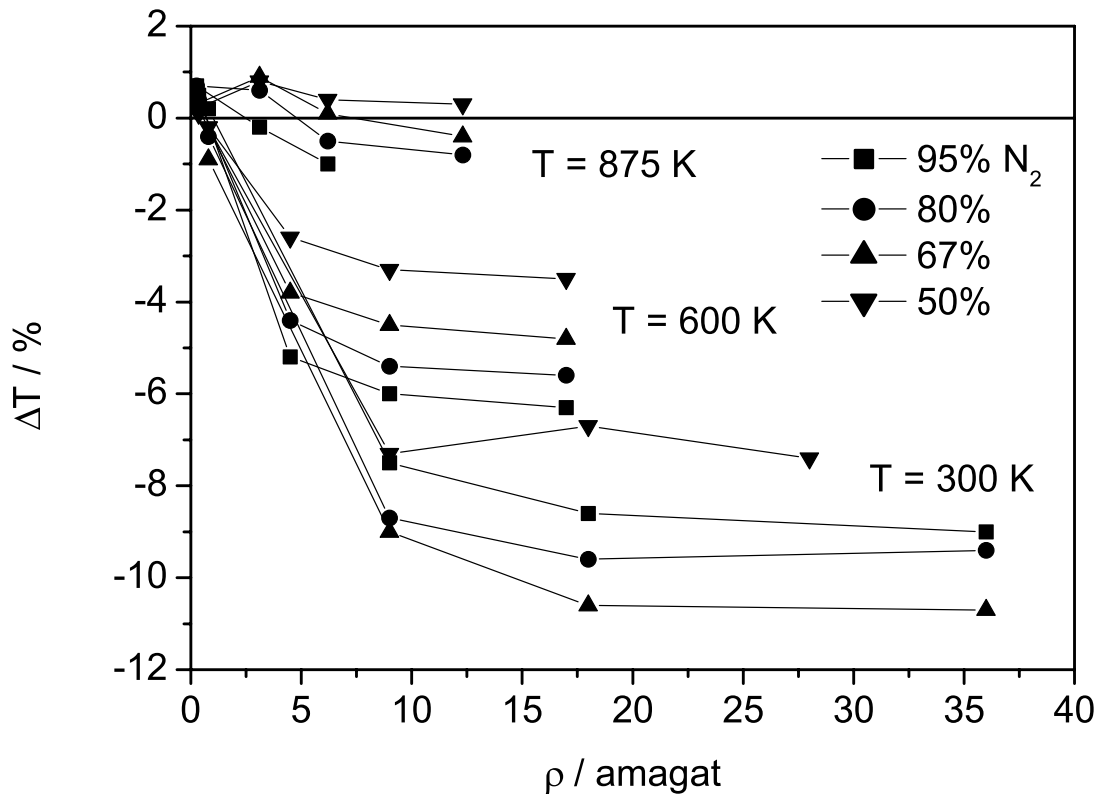


Abbildung 28: Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_{Fit}(C_{N_2} = 0) - T_{Fit}$  bei einer Auswertung ohne und mit Berücksichtigung des Stickstoffes in der Berechnung der H<sub>2</sub>-Linienbreiten

der Temperatur-Auswertung zu bestimmen, wurden alle Spektren, bei denen Stickstoff zu berücksichtigen war, erneut ausgewertet. Dabei wurde  $C_{N_2}$  (siehe Gleichung 48) auf 0 gesetzt, d.h. der Anteil des N<sub>2</sub> wurde bei der Beschreibung der Linienbreiten vernachlässigt. Abbildung 28 zeigt die Temperaturunterschiede der Auswertungen mit und ohne Stickstoff. Zunächst ist zu erkennen, dass die Differenzen innerhalb der einzelnen Temperatur-Serien vom Stickstoffgehalt abhängen. Je höher der Stickstoffgehalt, desto mehr weichen die Linienbreiten der Selbstverbreiterung von den korrekten Linienbreiten ab und desto größer sind damit auch die Temperaturabweichungen. Bei der Serie von  $T = 300\text{ K}$  ist diese Sachlage etwas verändert. Wie bei der Diskussion zur Abbildung 26 erwähnt, wurde diese Serie an unterschiedlichen Tagen vermessen,

so dass sich aufgrund der Variation der experimentellen Versuchsbedingungen leichte Verschiebungen ergeben.

Es wird weiterhin deutlich, dass mit zunehmender Temperatur die relative Differenz abnimmt (ca.  $-10\%$  bei 300 K und ca.  $-5\%$  bei 600 K). Bei Temperaturen von 875 K gibt es keine signifikanten Temperaturdifferenzen. Eine Klärung dieses Ergebnisses wird durch eine Diskussion der Abbildung 29 möglich. Wie oben aufgezeigt

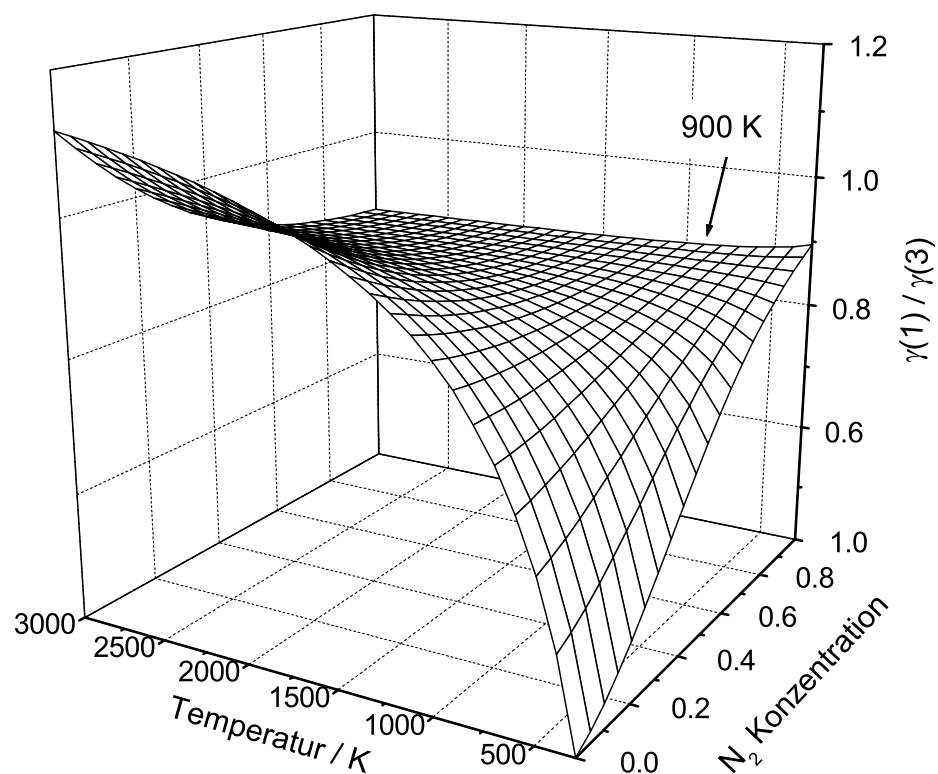


Abbildung 29: Verhältnis der Linienbreitenkoeffizienten der Q(1) zu Q(3) bei bimolekularen Mischungen  $\text{H}_2\text{-N}_2$

wurde, wird die Bestimmung der Temperatur hauptsächlich durch die Linienbreiten der intensivsten Linien im Spektrum beeinflusst. Im vermessenen Temperaturbereich sind dies die Linien Q(1) und Q(3). Aufgrund des nur geringen Anteiles der molekularen an der effektiv detektierten Linienbreite (siehe Bild 7) und der Optimierungsstrate-

gie des Anpassungsalgorithmusses, basierend auf der Fehlersumme, sind weniger die absoluten Größen der Koeffizienten von Bedeutung, als vielmehr das relative Verhältnis der Koeffizienten untereinander. Studien an den Spektren bei 600 K zeigten, dass bei um 10% verringerten Linienbreiten keine signifikanten Unterschiede beim Anpassungsergebnis gefunden werden. Wird jedoch lediglich eine einzige Linienbreite, z.B. der Linie Q(1) um 10% variiert, so ergeben sich Fehlanpassungen der Temperatur von ca. 3.5% (=20 K). Um dies zu verdeutlichen wurde das relative Verhältnis der Koeffizienten für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen ausgerechnet und dreidimensional aufgetragen. Im Falle von reinem Wasserstoff ( $C_{N_2} = 0$ ) ändert sich das Verhältnis stark, von 0.4 bei Raumtemperatur bis über 1.1 bei 3000 K. Bei unendlich in  $N_2$  verdünntem  $H_2$  ( $C_{N_2} = 1$ ) erkennt man, dass das Verhältnis kaum mit der Temperatur variiert. Bei Temperaturen von ca. 900 K bleibt das Verhältnis der Linienbreitenkoeffizienten über alle Konzentrationen nahezu unverändert. Daher ist in diesem Temperaturbereich die Auswertung unabhängig von der angenommenen Stickstoffkonzentration. Weiterhin wird aber deutlich, dass sich bei höheren Temperaturen das Verhältnis wieder ändert. Hier ist wieder mit einer Konzentrationsabhängigkeit zu rechnen. Der Fall bei 900 K stellt somit eine Ausnahme dar und lässt sich nicht auf die anderen Temperaturbereiche, insbesondere auf Flammentemperaturen, übertragen.

Zusammenfassend lässt sich über die Zellenmessungen sagen: Unter Berücksichtigung aller Linienbreitenanteile ergibt sich eine Übereinstimmung der  $H_2$ -CARS-Temperaturen mit der Referenztemperatur von guten  $\pm 3\%$  über den Druckbereich von 1 bis 40 bar und Temperaturen bis ca. 900 K. Bei Anwendung falscher bzw. ungenauer Linienbreiten, d.h. bei Vernachlässigung des  $N_2$ -Anteiles ergeben sich Temperaturabweichungen zur Referenz von bis zu 10% bei 300 K und zu vernachlässigenden Abweichungen bei 900 K. Dieses Verhalten lässt sich aus dem Verhältnis der Linienbreitenparameter der beiden stärksten im  $H_2$ -CARS-Spektrum vertretenen Linien (Q(1) und Q(3)) ableiten. Eine Extrapolation dieser Ergebnisse lässt einen Einfluss des Stickstoffes auf die Temperaturgenauigkeit bei Flammentemperaturen erwarten.

## 4.2 Ergebnisse der Messungen an Hochdruckflammen

Die Messungen an Wasserstoff-Luft-Flammen bei hohem Druck waren der zweite Schritt, hin zu einer Bestimmung der Temperaturgenauigkeit von Wasserstoff-CARS und des Einflusses der Linienbreiten. Wie bei den Zellenmessungen liegt dabei eine große Bedeutung in der Referenztemperatur. Bei der Bestimmung der Genauigkeit einer Messmethode können keine kleineren Fehlergrenzen angegeben werden als die der Referenzmethode. Bei Verwendung von Thermoelementen unter optimalen Versuchsbedingungen (wie z.B. den Zellenmessungen) sind keine prinzipiellen Probleme zu erwarten. Eine Anwendung in Flammen ist jedoch aufgrund ihres Einflusses auf die Flamme und die notwendigen erheblichen Korrekturen der Messergebnisse nicht angebracht. Wie bereits dargelegt, wird durch die Zugabe von Stickstoff die Anwendung von Stickstoff-CARS als Referenzmethode möglich.

Eine einfache und bedenkenlose Anwendung an den hier vermessenen Wasserstoff-Luft-Flammen ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Dafür war zunächst eine Weiterentwicklung und Überprüfung der  $N_2$ -CARS-Thermometrie notwendig, die im folgenden Unterkapitel beschrieben wird.

### 4.2.1 Referenztemperatur-Messungen

$N_2$ -Q-Zweig-CARS wird im allgemeinen bei luftatmenden Kohlenwasserstoffflammen eingesetzt. Im Abgas solcher Flammen ist Wasserstoff nur in geringen Konzentrationen vorhanden und kann bei der Berechnung der  $N_2$ -CARS-Spektren vernachlässigt werden. Bei den hier vermessenen, sehr fetten Flammen ( $\Phi \sim 4$ ) liegen die Konzentrationen des Wasserstoffes im Abgas jedoch bei ca. 50 % (Tabelle 6) und sind somit a priori nicht zu vernachlässigen. Da Wasserstoff bisher keine Berücksichtigung fand, sind keine  $N_2$ - $H_2$ -Linienbreiten experimentell bekannt.

Da Stickstoff-CARS ähnliche Sensitivitäten bzgl. den Linienbreiten zeigt wie Wasserstoff-CARS [Fis95], wurden die  $N_2$ - $H_2$ -Koeffizienten semi-klassisch berechnet (Kapitel 2.4), ein Parametersatz zur Beschreibung mit dem ECS-scaling law be-



stimmt (siehe Tabelle 4) und diese Parameter schließlich in die Auswertesoftware für Stickstoff integriert. Ohne Überprüfung durch Messungen mit hochauflöser Spektroskopie sind die gerechneten Linienbreiten zwar noch nicht experimentell abgesichert, doch sind sie zumindest als gute Näherung zu verwenden.

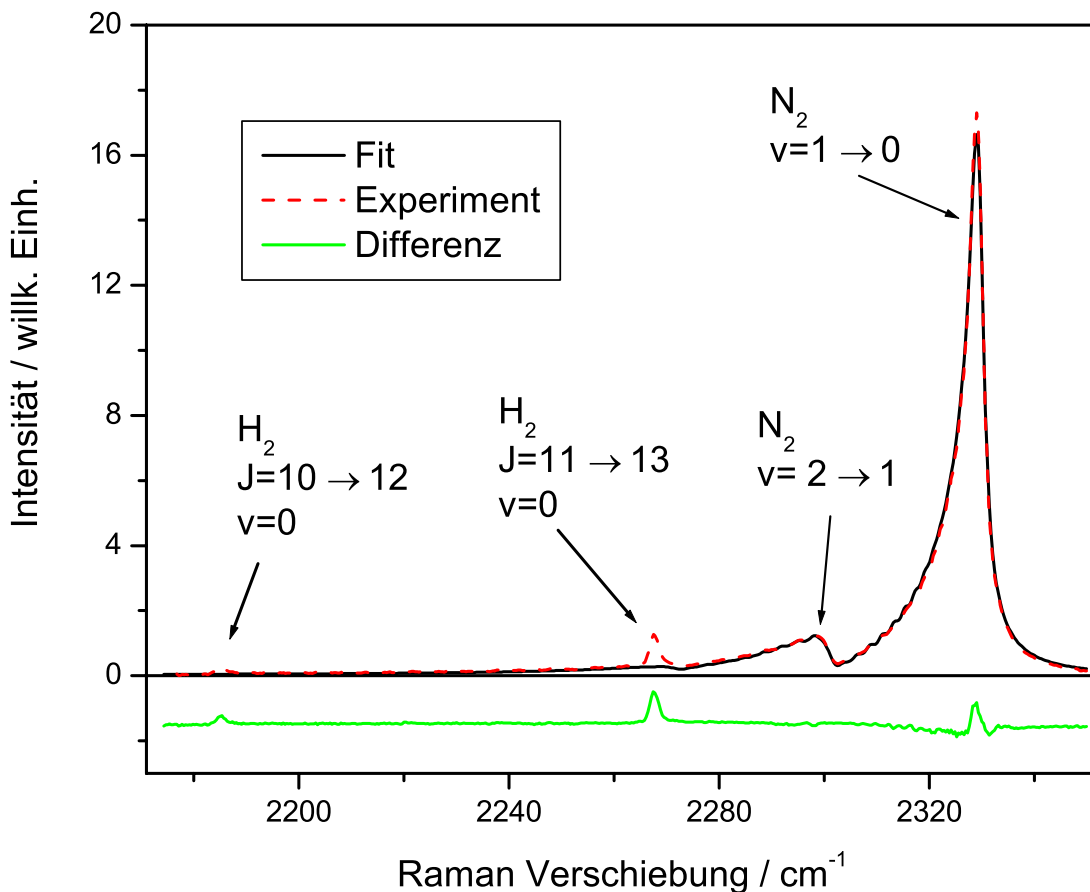


Abbildung 30: gemitteltetes  $N_2$  Q-Zweig-CARS-Spektrum bei hohem  $H_2$ -Gehalt,

$T = 1600 \text{ K}$ ,  $p = 14 \text{ bar}$ .

Abbildung 30 zeigt ein Stickstoff-Spektrum bei hohem Wasserstoffgehalt ( $C_{H_2} \sim 50\%$ ). Deutlich zu sehen sind die Schwingungsbanden des Stickstoffes. Die Rotationsstruktur der Banden ist nicht vollständig aufgelöst und lässt sich lediglich als leichte Modulation erkennen. Das Auflösungsvermögen der mobilen CARS-Anlage ist für den technischen Einsatz konzipiert. Dies stellt in der Praxis keine Beeinträchtigung der Genauigkeit dar, da bei Stickstoff die Rotationslinien sehr eng beisammen liegen

und ab Temperaturen von ca. 1000 K neben der fundamentalen ( $v = 1 \rightarrow 0$ ) auch die erste angeregte Schwingungsbande ( $v = 2 \rightarrow 1$ ) merklich besetzt ist. Die Temperaturinformation liegt beim  $N_2$ -CARS-Spektrum somit zum großen Teil im Intensitätsverhältnis der Schwingungsbanden. Jenseits der ersten angeregten Schwingungsbande zeigen sich zwei kleinere Linien, die vom Wasserstoff kommen. Dabei handelt es sich um die Linien der Rotationsübergänge  $J = 10 \rightarrow 12$  und  $J = 11 \rightarrow 13$  des Schwingungsgrundniveaus ( $v = 0$ ). Die Linien liegen außerhalb des spektralen Bereiches von  $2275 - 2360 \text{ cm}^{-1}$  und stellen somit keine Beeinträchtigung für die Auswertung des Stickstoff-Spektrums dar.

Um abschätzen zu können, wie stark sich der Einfluss des Wasserstoffanteiles an den Stickstoff-Linienbreiten in der Temperatur bemerkbar macht, wurden zunächst  $N_2$ -Spektren auf zweierlei Art ausgewertet. Einmal wurde der Wasserstoffanteil komplett ignoriert, alle wasserstoffspezifischen Parameter waren denen des Stickstoffes gleichgesetzt. Danach wurde der Wasserstoffanteil voll berücksichtigt. Einen Vergleich von Messungen an einer  $H_2$ -Luft-Flamme mit Stöchiometrien von  $\Phi = 3.6 - 4.1$  zeigt Abbildung 31. Es bestehen nur geringe Temperaturunterschiede, wobei die Werte die mit  $N_2$ - $H_2$ -Anteil bestimmt wurden, systematisch im Mittel 1.1 % tiefer liegen. Dies liegt an den hier global kleineren Linienbreiten. Da die  $N_2$ - $H_2$ -Linienbreitenkoeffizienten kleiner sind als die Selbstverbreiterungskoeffizienten des Stickstoffes, wird bei Hinzunahme des Wasserstoffanteiles die totale Linienbreite verkleinert. Dies führt zu tieferen Temperaturen bei der Anpassung experimenteller Spektren.

Bei Untersuchungen an Kohlenwasserstoff-Luft-Flammen wird eine Temperaturgenauigkeit des  $N_2$ -CARS von 2-3 % bzw. bei optimalsten Versuchsbedingungen von 1-2 % [Hanc97] angegeben. Da die  $T$ -Messungen bei hohem Wasserstoffanteil experimentell nicht validiert werden konnten und die Fehlersumme etwas höher lag als bei  $CH_4$ -Luft-Flammen, wurde die Fehlergrenze bei der Auswertung gemittelter Stickstoff-Spektren auf 3-4 % abgeschätzt.

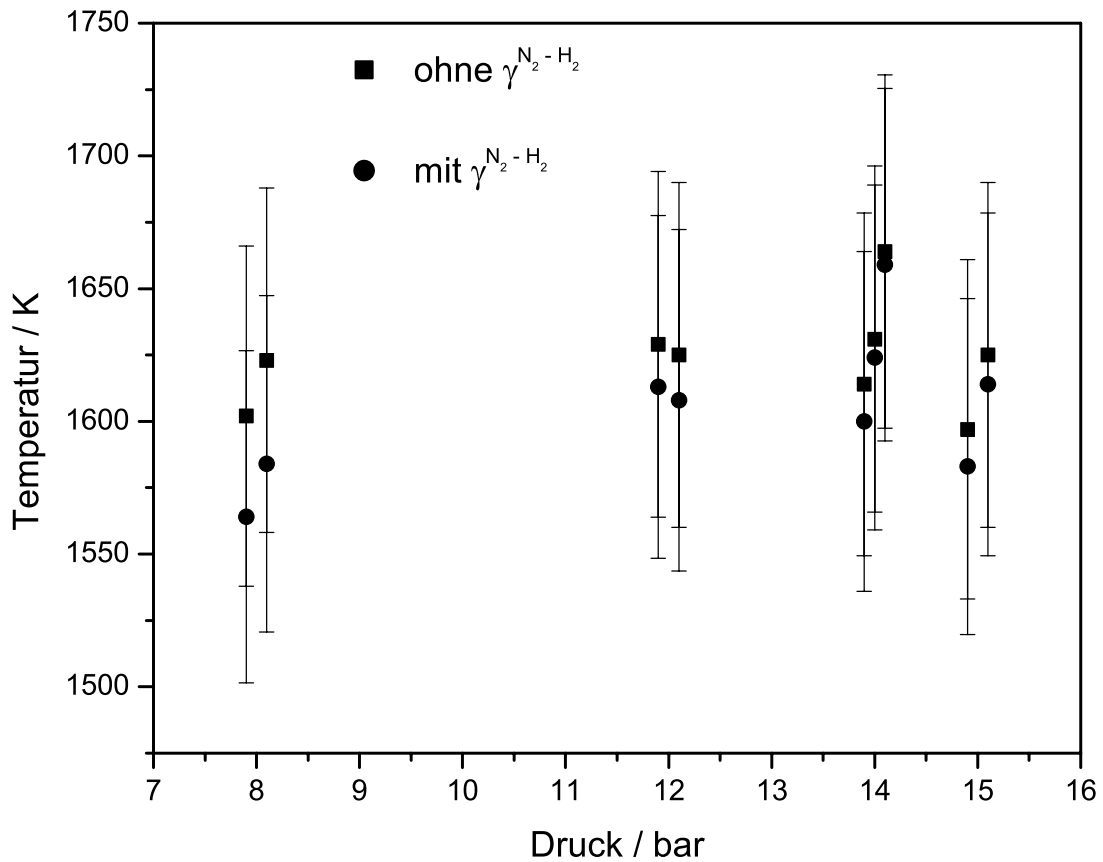


Abbildung 31: Vergleich von  $N_2$ -CARS-Temperaturen bei Vernachlässigung und Berücksichtigung des Wasserstoffanteiles. Fehlerintervall  $\pm 4\%$ .

#### 4.2.2 Charakterisierung der Testflamme

Die Umsetzung der Ziele dieser Arbeit stellt auch hohe Ansprüche an das Messobjekt selber. Die Versuchsbedingungen müssen sehr gut bekannt sein und die Stabilität der Messapparatur muss den hohen Anforderungen genügen. Die Stabilisierung zeitlich konstanter, homogener, vorgemischter  $H_2$ -Luft-Hochdruckflammen erfordert „Fingerspitzengefühl“ bei der Einstellung der Gasflüsse, um den genauen Ausgleich zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Flammengeschwindigkeit zu finden. Bei zu hohen Gasaustrittsgeschwindigkeiten bilden sich zunächst in der Mitte der Matrix Hohlstrukturen, dann hebt die Flamme komplett ab und wird bei weiterer Erhöhung der Flüsse schließlich ausgeblasen. Bei zu niedrigen Flüssen setzt die Flamme auf der

Matrix auf. Dabei ist der Wärmeübertrag so hoch, dass sie sich innerhalb kurzer Zeit stark aufheizt und die Zerstörung droht. Dieser Vorgang wird dann noch weiter beschleunigt, da die Frischgase schon vor der Flammenfront stark erhitzt werden und die Flammengeschwindigkeit somit noch weiter zunimmt. Die Reaktionszeiten zum Abstellen des Brenners sind nur wenige Sekunden. Daher ist es dringend erforderlich, die Temperaturentwicklung der Matrix direkt in Echtzeit zu verfolgen (siehe 3.3). Bei hohen Drücken wird die Situation weiter verschärft, da jetzt die Flammen zu flackern beginnen. Die Instabilitäten können sich sehr schnell aufschaukeln und den Betrieb der Flamme verhindern.

Sehr brennstoffreiche Flammen sind einfacher zu handhaben, weil sie per se kälter sind als stöchiometrische Flammen und weil sich die Flammengeschwindigkeit erheblich reduziert. Bei  $H_2$ -Flammen ist aber zu beachten, dass das Maximum der Brenngeschwindigkeit bei  $\Phi \sim 2$  liegt. Da fette Flammen mit Stöchiometrien zwischen eins und zwei noch zu heiss wären (um Zerstörungen der Matrix ausschließen zu können), müssen die zu betreibenden Flammen mit größerer Stöchiometrie als zwei betrieben werden. Die Brenngeschwindigkeit einer  $H_2$ -Luft-Flamme reduziert sich bei Atmosphärendruck beim Übergang von  $\Phi = 2$  nach 4 auf gut die Hälfte. Bei 15 bar geht die Brenngeschwindigkeit sogar um ca. 70% zurück und liegt dann im Bereich von ca. 70-80 cm/s.

Zunächst mussten die Betriebseinstellungen gefunden werden, bei denen der Brenner stabil läuft. Aufgrund der Flammeneigenschaften, konnte bei einer Stöchiometrie von  $\Phi = 4.1$  über einen längeren Zeitraum ein gefahrloser Betrieb bei Drücken von einem bis 15 bar gewährleistet werden. Bei Abweichungen von diesen Bedingungen wurden die Flammen derart instabil, dass sie nicht bei noch höherem Druck betrieben werden konnten. Weiterhin konnten zwei leicht magerere Betriebspunkte ( $\Phi = 3.8$  und  $\Phi = 3.6$ ) gefunden werden, bei denen zusätzliche Messungen möglich waren.

Zur Charakterisierung der stabilen Testflammen wurde in der Flammenmitte ein Höhenprofil (0.5, 1, 2, 3, 4 mm oberhalb der Matrix) mit  $N_2$ -CARS vermessen und eine Einzelpulsauswertung durchgeführt (Bild 32). Die Flammenfront konnte in ei-

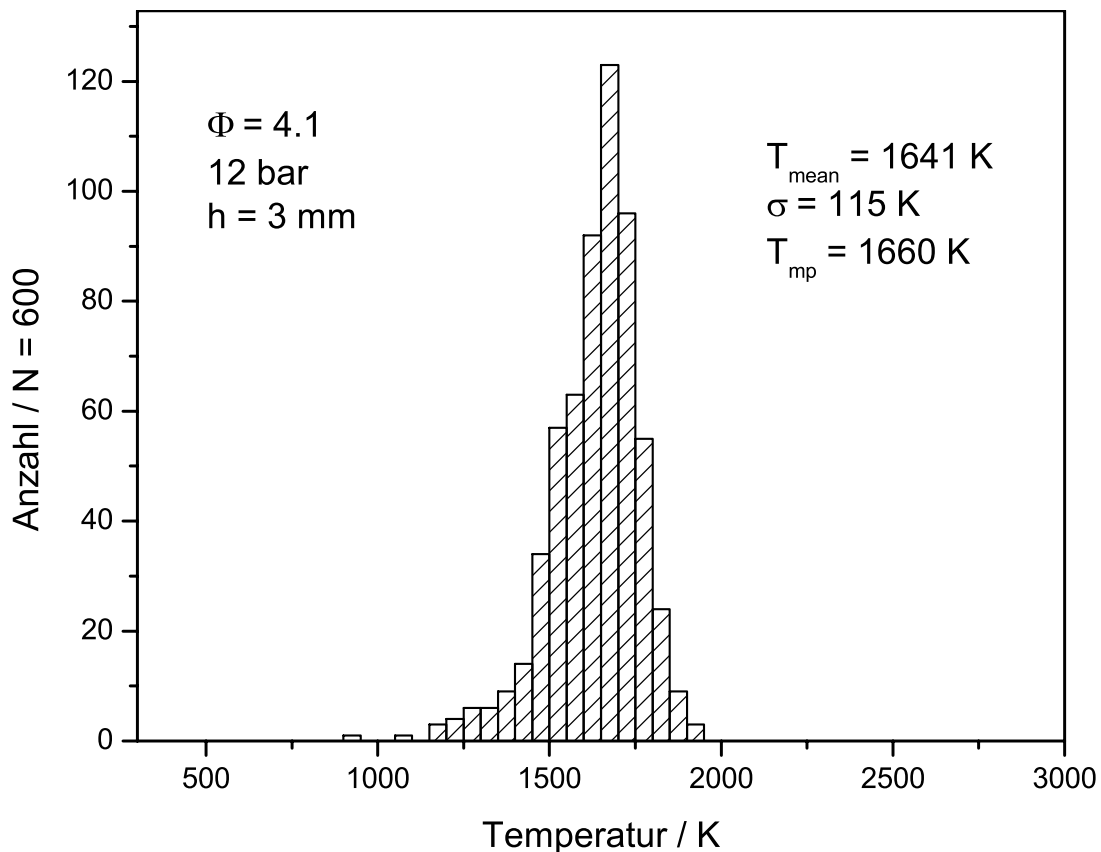


Abbildung 32: Temperaturhistogramm der  $\text{H}_2$ -Luft-Flamme. Gemessen mit  $\text{N}_2$ -CARS.  $T_{\text{mean}}$  bezeichnet die mittlere und  $T_{\text{mp}}$  (most probable) die wahrscheinlichste Temperatur.

ner Höhe von 0.5 mm identifiziert werden und der Temperaturgradient lag im Bereich von 1-4 mm bei 20-40 K/mm. Die Einzelpulsstatistiken zeigen keine kalten Anteile, was darauf schließen lässt, dass keine Wirbel des kalten Mantelflusses das Innere der Flamme beeinflussten. Eine Abschätzung der Diffusionslänge des Wasserstoffes bei 10 bar und einer Strömungsgeschwindigkeit im Brenner von ca. 4 m/s ergab Werte von 0.5 mm in Höhe des Messvolumens. Aufgrund der räumlichen Auflösungen der beiden CARS-Systeme und der Flammendimensionen konnten daher Einflüsse durch Diffusion ebenfalls ausgeschlossen werden. Der aus dem inneren der Flamme ausdiffundierende überschüssige Wasserstoff kann vernachlässigt werden. Ebenso kann der

von außen eindiffundierende Sauerstoff während der Verweildauer die Flammenmitte bzw. die Messvolumina nicht erreichen. Als Messpunkt innerhalb der Flamme bot sich die Flammenmitte bei einer Höhe von 3 mm an und die Messbedingungen konnten als hinreichend stabil charakterisiert werden.

#### 4.2.3 Auswertung gemittelter Spektren

Durchgeführt wurden Messungen bei Drücken von 8, 10, 12, 14 und 15 bar bei einer Stöchiometrie von  $\Phi = 4.1$  und bei Drücken von 14 bar und  $\Phi = 3.8$  bzw. 15 bar und  $\Phi = 3.6$ . Als Kontrollflamme für den Druckbereich, für den keine Druckverbreiterung maßgebend ist, wurde bei 1 bar und  $\Phi = 2.2$  gemessen. Pro Messpunkt wurden

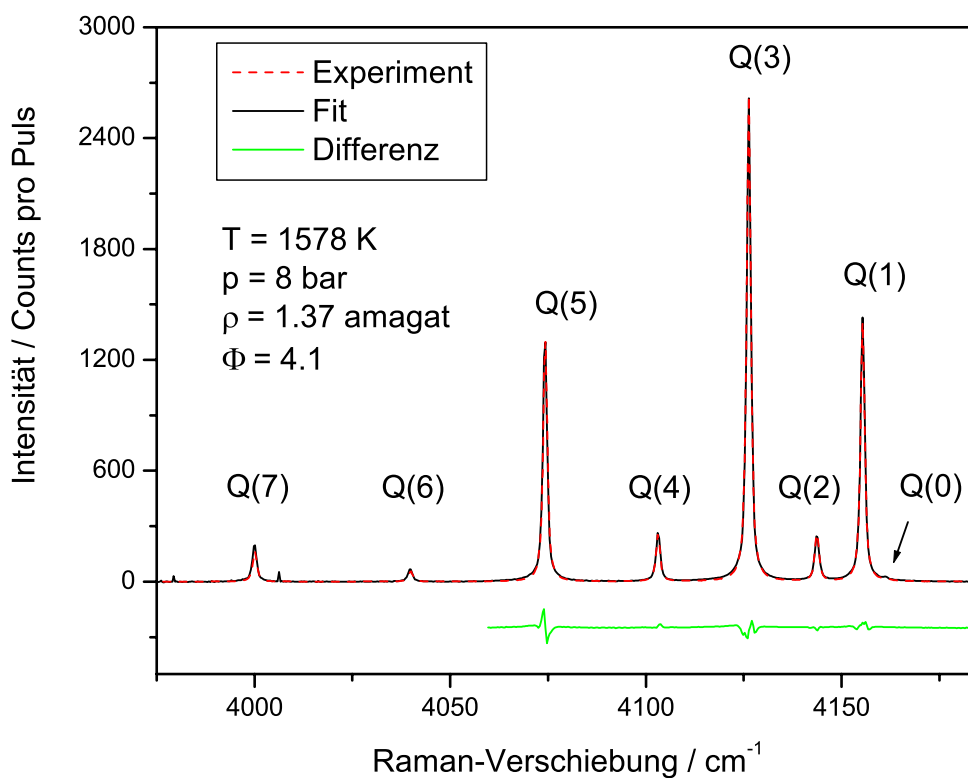


Abbildung 33: Gemittelttes Q-Zweig  $H_2$ -CARS-Spektrum. Gemessen in einer  $H_2$ -Luft Flamme im Hochdruckbrenner.

500 H<sub>2</sub>-Einzelpuls-Spektren aufgenommen und nachträglich zur Auswertung gemittelt (Bild 33). Die Differenzkurve in Bild 33 wurde nur in dem Bereich eingezeichnet, der für die Anpassung des theoretischen an das experimentelle Spektrum berücksichtigt wurde. Da die Druckverbreiterungskoeffizienten der beteiligten Stoßpartner nur für die Linien Q(0) bis Q(5) bekannt sind und eine Berechnung der Koeffizienten für höhere  $J$  nicht möglich ist, wurde auch der Anpassungsbereich darauf beschränkt. Gerade bei höheren Temperaturen wäre es wünschenswert weitere Linien bei der Anpassung zu berücksichtigen. Bei den typischen Intensitätsschwankungen der einzelnen Linien in einem H<sub>2</sub>-CARS-Einzelpulsspektrum und der Tatsache, dass nur wenige Linien im Spektrum sichtbar sind, wäre es von Vorteil möglichst alle Linien zur Auswertung heranziehen zu können. Dies würde die Anpassung deutlich stabilisieren und die Schwankungen der Temperatúrauswertung reduzieren. Im Falle gemittelter Spektren, bei denen die Intensitätsschwankungen der individuellen Linien reduziert sind, bringen die Beschränkung des Anpassungsbereiches jedoch keine wesentlichen Nachteile mit sich. Selbst bei Temperaturen um 3000 K bleiben die Linien Q(3) bis Q(5) deutlich besetzt, so dass eine Temperaturbestimmung möglich bleibt. Außerdem stellt eine Erweiterung des Anpassungsbereiches höhere Anforderungen an die Stabilität des Stokes-Lasers. Da das zu beobachtende komplette Spektrum des Wasserstoffes meist breiter ist als der flache Bereich im Maximum des Stokes-Lasers, kann nicht vermieden werden, dass Teile des Wasserstoffspektrums in die Randbereiche des Laser-Spektrums hineinreichen. Je breiter der beobachtete spektrale Bereich, desto stärker beeinflussen die Fluktuationen im Randbereich des Laser-Spektrums die CARS-Auswertung.

Die Differenzkurve in Abbildung 33 macht deutlich, dass die Anpassung an das experimentelle Spektrum gut ist. Jedoch sind deutliche Strukturen bei den Peak-Maxima zu erkennen. Dies liegt zum Einen daran, dass die Linienform nicht exakt einem Voigt-Profil entspricht und mit einer analytischen Spaltfunktion nicht optimal anzupassen ist. Die Flügel der Linien weichen von einem idealen Voigt-Profil ab. Eine Verbesserung wäre nur mit einem numerischen Profil zu erreichen. Die Spaltfunktion wirkt sich aber nicht stark auf die Temperaturgenauigkeit aus (siehe 3.6.2), so dass der enorm erhöh-

te Rechenaufwand numerische Profile nicht rechtfertigen würde. Zum Zweiten wird deutlich, dass der Anpassungsalgorithmus bei der hier vorliegenden spektralen Auflösung an seine Grenzen stößt. Die komplette Anpassung beruht auf insgesamt 5 Linien, die im Mittel nur um ca. 6 Pixel signifikant aus der Nulllinie herausragen. D.h. insgesamt ca. 30 Pixel aus einer Gesamtheit von 400 Pixeln tragen zur Struktur des Spektrums bei. Der Anpassungsalgorithmus versucht u.a. durch eine Verschiebung des gesamten Spektrums den Überlapp des Fittes mit dem experimentellen Spektrum zu optimieren. Aber selbst bei den kleinsten, numerisch sinnvollen Schritten ist es möglich, dass eine Optimierung nur schwer gefunden werden kann.

Einen Vergleich der Temperaturen aus den gemittelten  $H_2$ - und  $N_2$ -Messungen zeigt Abbildung 34. Über den  $H_2$ -Temperaturen sind die  $N_2$ -Temperaturen auf-

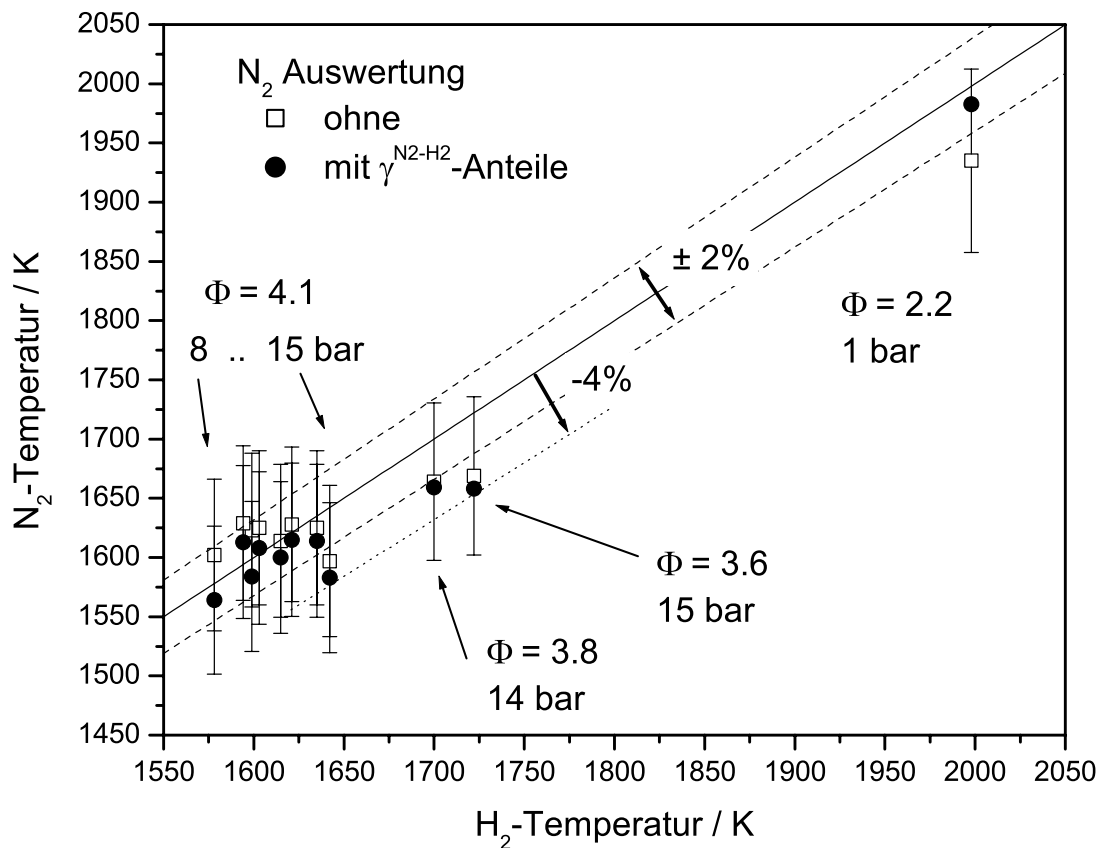


Abbildung 34: Vergleich der Temperaturen, erhalten mit  $H_2$ - und  $N_2$ -CARS



getragen, ausgewertet sowohl ohne als auch mit den a priori berechneten  $N_2$ - $H_2$ -Koeffizienten (siehe 2.4). Die durchgezogene Linie repräsentiert gleiche Temperaturen für  $H_2$  und  $N_2$ , wobei die gestrichelten eine 2%-ige, bzw. 4%-ige Abweichung dazu angeben. Die Unsicherheit der  $N_2$ -Temperaturen ist mit  $\pm 4\%$  angegeben (siehe 4.2.1). Alle  $H_2$ -Temperaturen liegen innerhalb der  $N_2$ -Fehlerbalken, meistens sogar innerhalb der 2%-Toleranz. Die Messungen bei Stöchiometrie  $\Phi = 4.1$  zeigen eine Zunahme der ermittelten  $H_2$ -Temperatur von ca. 65 K (1580 - 1645 K) bei Erhöhung des Druckes von 8 auf 15 bar. Diese Erhöhung ist durch die veränderten Flammenbedingungen erklärbar. Mit zunehmendem Druck nimmt nicht nur die Strömungsgeschwindigkeit der Gase zu, sondern auch stärker die Flammengeschwindigkeit. Die Flammenfront rückt näher an die Matrix. Die dicht oberhalb der Matrix sitzenden Flammenscheibe gibt somit stärker Wärme an die Matrix ab. Diese Abkühlung der Flamme wird aber weitestgehend durch die jetzt stärker erwärmte Matrix und somit höhere Temperatur der Frischgase wieder ausgeglichen. Verluste ergeben sich lediglich über die Wärmeabfuhr der Matrix über den Halter. Diese Bilanz gilt jedoch nicht im Randbereich der Flamme. Hier, wo die vorgemischten Frischgase Kontakt zum Mantelfluss haben, sitzt die Flamme wesentlich näher an der Matrix als in der Mitte. Der Sauerstoff des Mantelflusses sorgt durch zusätzliche Verbrennung des überzähligen Wasserstoffes für einen Netto-Wärmeübertrag auf den Matrixhalter. Die Matrix wird erwärmt, ohne dass diese Wärme dem Flammeninneren entzogen werden muss. Untersuchungen der Brennermatrix nach den Messreihen zeigten am Rand deutlich stärkere Abnutzungserscheinungen als in der Mitte, die durch die höhere Temperatur des Randes während des Brennerbetriebes verursacht wurden. Im Gegensatz zu den Auswertungen mit den  $N_2$ - $H_2$ -Koeffizienten zeigen die Auswertungen der  $N_2$ -Spektren ohne die Hinzunahme der Koeffizienten keine Druckabhängigkeit der Temperatur. Die Bestimmung der Temperatur aus den  $N_2$ -Spektren gibt somit bei Berücksichtigung der  $N_2$ - $H_2$ -Koeffizienten die Bedingungen innerhalb der fetten  $H_2$ -Luft-Flamme besser wieder.

Die Abweichungen der  $H_2$ - und  $N_2$ -Auswertungen bei 15 bar sind durch die starken Fluktuationen der Testflamme zurückzuführen. Die Flammen waren bei 15 bar

so instabil, dass auf Messungen bei noch höheren Drücken verzichtet wurde. Bei den niedrigeren Stöchiometrien waren die Flammen ähnlich instabil, so dass die Abweichungen hier ebenfalls nicht überraschen. Die größeren Abweichungen von ca. 4% sind somit durch die zeitlich veränderten Messbedingungen und weniger durch die Auswertung verursacht.

Die Messungen an der Kontrollflamme bei 1 bar zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der Wasserstoff- und der Stickstofftemperatur. Beim Wasserstoff liegen die Linienbreiten hier im Doppleregime, während beim Stickstoff aufgrund der höheren Druckverbreiterungskoeffizienten die Druckverbreiterung dominiert. Schon bei 1 bar gehen somit die Druckverbreiterungskoeffizienten in die  $N_2$ -Auswertung ein. Die Dicke-Einengung wird beim Stickstoff immer vernachlässigt. Der in Abbildung 5 sichtbare Übergangsbereich, der sich durch ein Minimum der gesamten Linienbreite des Wasserstoffes zeigt, fällt beim Stickstoff völlig weg. Die Messungen machen deutlich, dass sich der Einfluss des Wasserstoffes auf die Linienbreiten des Stickstoffes bei 2000 K vergrößert. Schon bei der geringen Dichte von 0.13 amagat machen sich, im Gegensatz zu  $H_2$ -CARS, die Einflüsse des Stoßpartners auf die  $N_2$ -Temperaturgenauigkeit bemerkbar.

Um den Einfluss der einzelnen Linienbreitenanteile des Wasserstoffes auf die Temperatur zu ermitteln, wurden verschiedene Annahmen zur  $H_2$ -Auswertung gemacht. In Bild 35 wurden die einzelnen Ergebnisse aufgetragen. Die Nulllinie gibt, ähnlich wie bei Abbildung 28, die Temperatur wieder, die bei vollständiger Berücksichtigung aller Linienbreitenanteile erhalten wurde. Für alle Variationen der Auswertungen ( $T_{Variation}$ ) wurden die Abweichungen zur Nulllinie ( $T_{Fit}$ ) eingetragen. Zuerst wurde eine reine Doppler-Verbreiterung angenommen, was einem Boltzmann-Plot entspricht ( $\rightarrow$ Doppler). Dann wurde zwar die Druckverbreiterung (inclusive Dicke-Einengung) berücksichtigt, allerdings nur die Selbstverbreiterung des Wasserstoffes ( $\rightarrow$ reines  $H_2$ ) berechnet. Alle anderen Beiträge der Druckverbreiterung wurden ignoriert. Als weiteres wurde erst der Wasseranteil in Gleichung 48 auf Null gesetzt ( $\rightarrow$ ohne Wasser) und dann der komplette Stickstoffanteil ( $\rightarrow$ ohne  $N_2$ ). Zum Schluss wurde der RTBT-

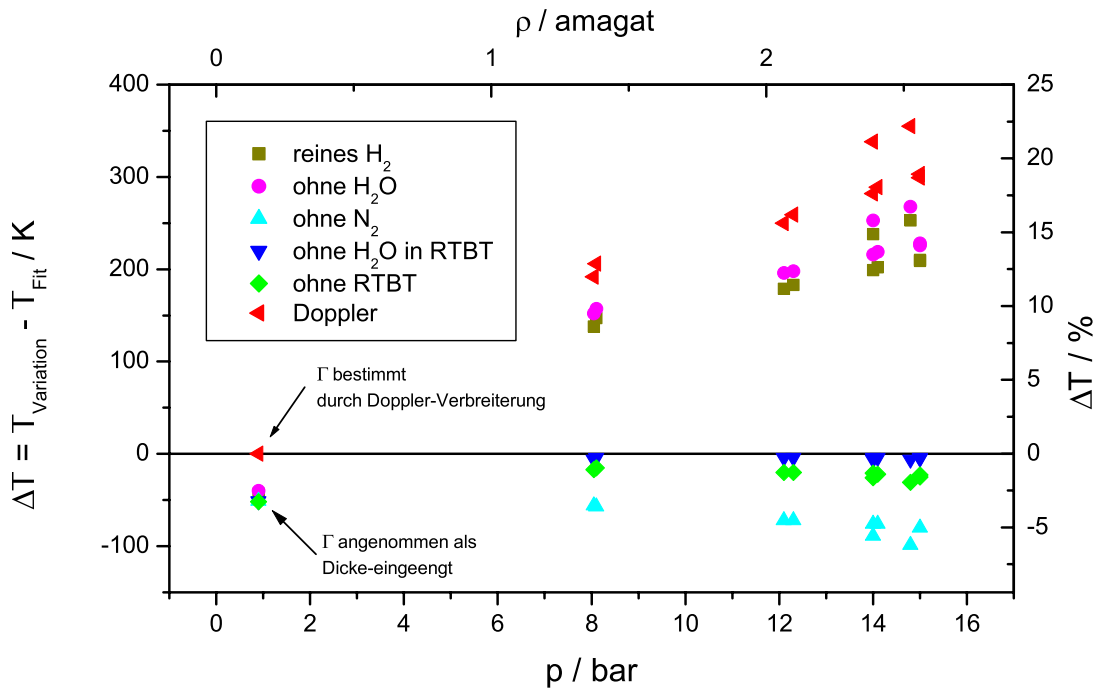


Abbildung 35: Temperatur-Fehlanpassungen ( $\Delta T = T_{\text{Variation}} - T_{\text{Fit}}$ ) als Funktion der Dichte unter Berücksichtigung verschiedener Linienbreitenanteile

Korrekturterm komplett ( $\rightarrow$ ohne RTBT) bzw. nur dessen Wasseranteil ( $\rightarrow$ ohne  $\text{H}_2\text{O}$  in RTBT) gestrichen. Im Bereich hoher Drücke ( $p \geq 8$  bar) ist zu erkennen, dass die Auswertungen mit reiner Dopplerverbreiterung immer die größten Abweichungen zu den Auswertungen mit Dicke-Einengung/Druckverbreiterung ergeben. Mit zunehmendem Druck und damit zunehmendem Einfluss der Druckverbreiterung auf die gesamte Linienbreite nehmen die Differenzen deutlich zu. Der Anteil der Dicke-Einengung geht zurück und die spezifischen Eigenschaften der Druckverbreiterung, nämlich die individuelle Abhängigkeit der Verbreiterungskoeffizienten von der Rotationsquantenzahl  $J$ , werden immer wichtiger. Selbst bei den für reale Verbrennungssysteme sehr moderaten Dichten von 2.5 amagat erhält man durch das Vernachlässigen einzelner Spezies bei der Auswertung Fehlanpassungen der Temperatur von bis zu ca. 15%. Bei weiterer Erhöhung der Dichte wären noch größere Abweichungen zu erwarten.

Die Einflüsse des Wasseranteiles und des Wasserstoffes auf die Temperatur sind in etwa gleich stark, die des kompletten Stickstoffanteiles lediglich  $1/3$  dessen. Deutlich geringer liegen die Abweichungen bei Modifikation des RTBT-Korrekturtermes. Aber auch diese liegen bei höheren Dichten im Bereich, den man als Genauigkeit der  $H_2$ -CARS-Thermometrie erwartet (2-3%). Auch bei der Auswertung des Kontrollpunktes bei 1 bar, wo die Linienbreiten des Wasserstoffes durch die Dopplerverbreiterung bestimmt sind, wird deutlich, dass bei falsch angenommener Dicke-Einengung eine Fehlanpassung der Temperatur von ca. 50 K erfolgt. Diese Analyse macht sehr deutlich, dass nur bei einer möglichst vollständigen und korrekten Berücksichtigung der Linienbreitenanteile eine genaue Temperatur aus den Spektren ermittelt werden kann.

Im untersuchten Temperaturbereich sind im Wasserstoffspektrum (Abb. 33) deutlich drei intensive Rotationslinien zu sehen, nämlich Q(1), Q(3) und Q(5). Genau wie bei den Zellenmessungen sind auch hier aufgrund der limitierten spektralen Auflösung die molekularen Linien nicht aufzulösen (Bild 7) und die Temperaturgenauigkeit wird durch die Verhältnisse der Linienbreiten der stärksten Linien bestimmt. Beim vorliegenden Triplet sind dies die Verhältnisse  $\gamma_5/\gamma_3$  und  $\gamma_3/\gamma_1$ . Da die Linie Q(3) im Spektrum dominiert, reduziert sich die Abhängigkeit auf effektiv  $\gamma_5/\gamma_1$ . Anschaulich lässt sich sagen, dass ein zu großes Verhältnis  $\gamma_5/\gamma_1$  eine höhere Besetzung des Niveaus  $J = 5$  bzw. eine kleinere Besetzung von  $J = 1$  vortäuscht, was sich durch eine zu hohe angepasste Temperatur bemerkbar macht. Wie die Fehlanpassungen der Temperatur bei hohem Druck zustande kommen, wird klar, wenn man Abbildung 36 diskutiert. Aufgetragen sind die Verhältnisse der Linienbreitenkoeffizienten der druckverbreiterten Linien Q(5) und Q(1) über der Stöchiometrie bei adiabatischer Flammentemperatur (15 bar). Die Verhältnisse wurden für alle oben genannten Variationen berechnet. Die Tendenzen sind eindeutig beim Vergleich der Abbildungen 35 und 36 zu erkennen. Je stärker die Verhältnisse bei den einzelnen Durchläufen von den korrekten Verhältnissen abweichen, desto stärker ist auch die Temperaturabweichung.

Abschließend lässt sich somit über die Flammenmessungen zusammenfassen, dass bei den CARS-Messungen am Hochdruckbrenner in  $H_2$ -Luft-Flammen Übereinstim-

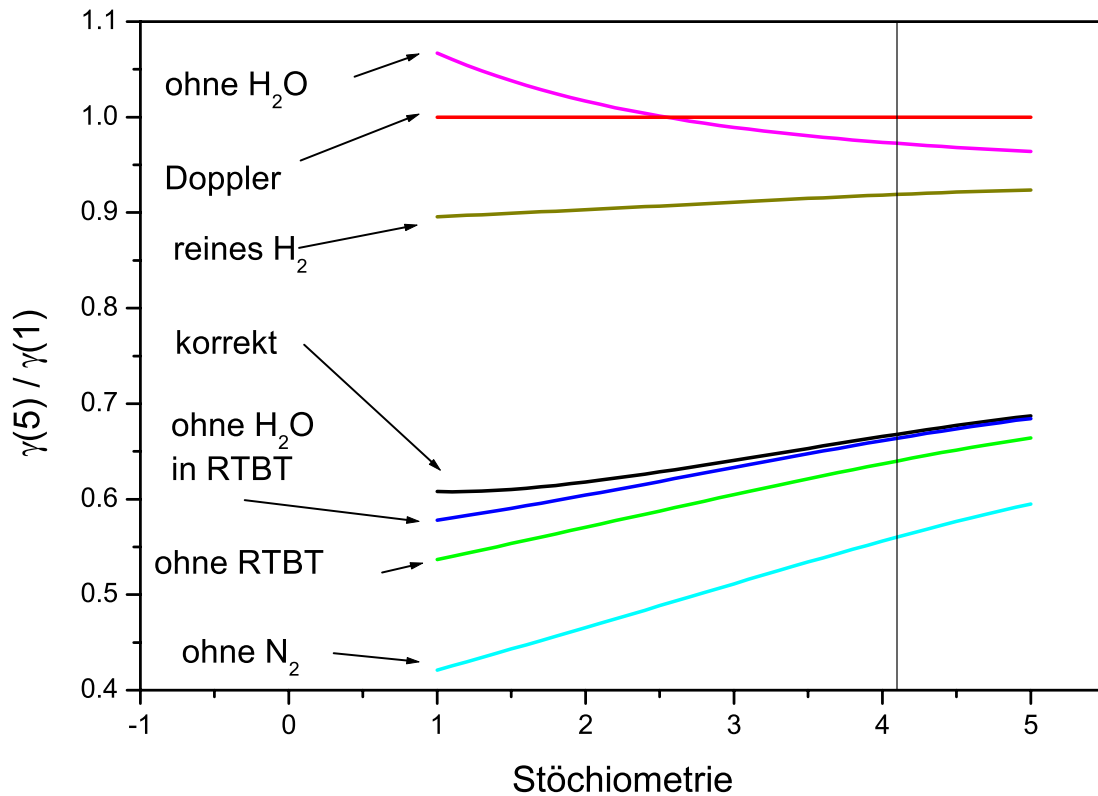


Abbildung 36: Verhältnis der Linienbreitparameter  $\gamma_5$  zu  $\gamma_1$  in Abhängigkeit von der Stöchiometrie.

mung der H<sub>2</sub>-Temperaturen mit den Ergebnissen der Referenzmethode N<sub>2</sub>-CARS von  $\pm 2\%$  festgestellt wurde. Höhere Abweichungen sind mit Instabilitäten der Flammen und deren Auswirkungen auf die quasi-simultan ausgeführten Messungen zurückzuführen. Es wurde aufgezeigt, dass bei beiden Methoden eine vollständige Berücksichtigung der Linienbreiten notwendig ist, um genaue Temperaturen erhalten zu können. Die Fehlanpassungen der Temperatur bei Vernachlässigung verschiedener Spezies bei der Berechnung der Linienbreiten erreichen bei moderaten Dichten von 2.5 amagat schon bis zu 15%.

### 4.3 Fehlerbehaftete Einflussgrößen und Genauigkeit der H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie

Das komplette Vorgehen bei der CARS-Thermometrie, angefangen von der Durchführung der Experimente, über die Aufnahme und Korrektur der experimentellen Spektren, bis schließlich zur Auswertung und Bestimmung der Temperatur, wird von einer Vielzahl unterschiedlichster Einflussgrößen bestimmt, die vielfach direkte Auswirkungen auf das Endergebnis haben. Will man eine seriöse Aussage über die Zuverlässigkeit der ermittelten Temperaturen treffen, muss man alle Einflussgrößen berücksichtigen. Im Verlauf dieser Arbeit wurden all diese Einflüsse untersucht und die Ergebnisse sind im Text wiedergegeben. Hier soll noch einmal alles kurz referiert bzw. zusammengefasst werden.

Die Bestimmung der Temperatur aus CARS-Spektren wird durch eine iterative Anpassung theoretischer an experimentelle Spektren erreicht. Wie bei iterativen Anpassungen üblich, werden auch bei der CARS-Auswertung die Ergebnisse durch sogenannte Korrelationsparameter bewertet, die ein Maß für die Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Spektrum sind. Dabei handelt es sich meist um Parameter wie z.B. die mittlere quadratische Abweichung. In der CARS-Auswertesoftware wird dieser Parameter Fehlersumme genannt und im Rahmen der Anpassungsergebnisse ausgegeben. Der Berechnung der Fehlersumme gehen jedoch komplexe Normierungen der Daten voraus, so dass ein Vergleich der Fehlersummen unterschiedlicher Messreihen nur bedingt möglich ist. Eine Korrelation zwischen der Fehlersumme und der Temperaturgenauigkeit kann nicht global gefunden werden, sondern hängt sehr stark von den jeweiligen Bedingungen der Datenaufnahme und der Auswertung ab. Dies ist u.a. auch der Grund dafür, dass eine automatisierte Beurteilung der Spektren noch nicht gelungen ist und die korrekte Auswertung der CARS-Spektren ein hohes Maß an persönlicher Erfahrung des Operators voraussetzt. Die (unbeabsichtigte) Verwendung falscher Parameter kann leicht zu guten Anpassungsergebnissen (kleinen Fehlersummen) führen und eine Genauigkeit der Ergebnisse vor-

täuschen, die nicht der Realität entspricht.

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge und zahlreichen Variationsmöglichkeiten fällt es meist schwer, einen kompletten quantitativen Überblick zu gewinnen. Vielfach sind die experimentellen Aufwendungen bzw. die theoretischen Untersuchungen derart aufwendig, dass man sich auf wenige typische Fälle beschränken muss, an denen man die Einflussnahme aufzeigt.

Da die Bestimmung der Temperatur durch Vergleich zweier Datensätze, eines experimentell gewonnenen und eines theoretisch berechneten, geschieht, lassen sich die Einflussgrößen prinzipiell in zwei Kategorien einordnen. Dies sind zum einen alle die, die durch das Experiment bestimmt werden und zum anderen die, die in die theoretische Beschreibung der Spektren eingehen. Im folgenden sind die einzelnen Aspekte und teilweise Beispiele dazu aufgeführt.

#### **4.3.1 Experimentelle Einflussgrößen**

Das Lasersystem nimmt durch seine spektralen und räumlichen Instabilitäten Einfluss auf die Genauigkeit der CARS-Auswertung. Die spektralen Schwankungen der Laser äußern sich überwiegend durch das Modenrauschen, d.h. der Puls-zu-Puls-Schwankungen der longitudinalen Resonatormoden (siehe 2.3.2). In Einzelpulsauswertungen machen sich diese Schwankungen beim  $H_2$ -CARS durch deutlich schlechte Anpassungen bemerkbar. Hohe Fehlersummen und stark verbreiterte Temperaturhistogramme sind die Folge. Eine Quantifizierung hängt vom Grad der Schwankungen ab und ist somit von Lasersystem zu Lasersystem unterschiedlich. Diese Problematik ließ sich durch den kombinierten Einsatz von Einmoden-Pumplaser und modenfreiem Stokes-Laser reduzieren (siehe 3.4.2). Bei gemittelten Spektren und ausreichender Statistik sind die Modenfluktuationen ohne negative Einflüsse.

Zusätzlich zu den Modenfluktuationen gibt es Modeninteraktion (Kreuzkorrelation). In der theoretischen Beschreibung wird das durch zusätzlich verbreiterte Linien im Voigt-Profil berücksichtigt. Nimmt man hier falsche Werte, so wird dies in der Regel

durch eine Variation der Spaltfunktion ausgeglichen (siehe 2.3.3). Die Einflussnahme auf die Temperaturgenauigkeit ist daher gering (s.u.).

Während die emittierte Frequenz des Pumpasers, bei Verwendung von Festkörperlaseren, als stabil angesehen werden kann, kommt es bei den als Stokes-Laser eingesetzten breitbandigen Farbstofflasern zu zeitlichen Verschiebungen des emittierten Spektrums. Diese Verschiebungen werden durch Temperaturschwankungen der laseraktiven Farbstofflösung oder aber auch durch Verdunsten des Lösungsmittels und dadurch bedingter Veränderung des Verdünnungsgrades verursacht. Da das Spektrum des Stokes-Lasers direkt in die Intensitätsverteilung des Breitband-CARS-Spektrums eingeht und die Spektren mit dieser spektralen Verteilung gewichtet werden müssen, ist größte Sorgfalt bei der Bestimmung der Farbstofflaserpektren und damit der Korrekturfunktion notwendig. Diese Spektren (siehe Abbildung 25) beinhalten nicht nur die spektrale Verteilung der Laseremission, sondern zusätzlich noch die komplette spektrale Empfindlichkeit der Nachweisapparatur. Da die Rohspektren mit dieser Funktion dividiert werden müssen, führen Abweichungen in den Rändern des Ausschnittes zu falschen Intensitäten der korrigierten CARS-Linien. Dies führt zu Fehlanpassungen. Korrigiert man die CARS-Spektren mit nicht korrespondierenden Stokes-Laserspektren, so ergeben sich bei dem in 3.6.1 angegebenen Beispiel maximale Fehlanpassungen der Temperatur bis 130 K, d.h. 7%.

Ähnliche Auswirkungen ergeben sich aus Eigenschaften, die bei einigen Farbstofflasern festgestellt wurden. Eine über den Strahldurchmesser hinweg variierende spektrale Verteilung der Laserstrahlung führt bei turbulenten Flammen bzw. sich veränderndem Strahlüberlapp dazu, dass von Laserschuss zu Laserschuss unterschiedliche Bereiche des Stokes-Lasers zur Erzeugung des Signales beitragen. Da das Laserspektrum in verschiedenen Bereichen des Strahles unterschiedlich ist, ergeben sich so CARS-Spektren, die alle mit verschiedenen Stokes-Laserspektren erzeugt wurden. Da am Ende nur mit einer gemittelten Korrekturfunktion ausgewertet werden kann, können sich ähnliche Abweichungen von der korrekten Temperatur ergeben, wie sie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden.



Bei den räumlichen Instabilitäten ist zu beachten, dass die Strahldurchmesser im Messfokus nur wenige hundert Mikrometer groß sind und die Strahlwege meist mehrere Meter betragen. Schon leichte Verschiebungen der Strahlage führen durch Verschlechterung des Strahlüberlapps zu Signalverlusten bzw. verstärktem Rauschen. Hochwertige optische Komponenten und sorgfältige Justage sind daher unverzichtbar.

Weiterhin gibt es eine Form der Einflussnahme des Detektorsystemes, nämlich über die Spaltfunktion (siehe 2.3.1), d.h über die Beugungs- und Abbildungseigenschaften der Nachweisoptik. Da in  $H_2$ -CARS-Spektren die wenigen sichtbaren Linien deutlich voneinander getrennt liegen und nicht überlappen, führt eine evtl. falsch gewählte Spaltfunktion zu praktisch keinem negativen Einfluss auf die Temperaturgenauigkeit. Die Spaltfunktion wirkt auf jedes einzelne Pixel der Kamera gleich und damit auch auf die Gesamtheit der Linien. Jede einzelne molekulare Linie erfährt die gleiche spektrale Deformation. Untersuchungen an Spektren der Zellenmessungen bei 575 K zeigten, dass eine Verfälschung der Spaltfunktion um 5% zu Unterschieden in der Temperatur von lediglich 1 K führen (siehe 3.6.2). Selbst wenn die Spaltfunktion um einen Faktor zwei geändert wird, ergeben sich Temperaturabweichungen, die innerhalb weniger Kelvin liegen. Doch lassen sich solche extremen Fälle leicht vermeiden, da die Diskrepanz zwischen gemessenem und gerechnetem Spektrum so stark ist, dass sie sofort auffällt.

#### 4.3.2 Theoretische Einflussgrößen

Die molekularen Daten des Wasserstoffes, z.B. zur Berechnung der Rotations- und Schwingungsniveaus, sowie der daraus abgeleiteten Besetzungszahlen gelten im allgemeinen als derart gefestigt, dass sich daraus keine Unsicherheiten in der durch CARS bestimmten Temperatur ableiten. Im Gegensatz dazu stehen die in dieser Arbeit als Hauptpunkt behandelten Linienbreiten. Ihre experimentelle Unsicherheit wird im Mittel mit  $\pm 4\%$  angegeben. Die hauptsächlichen Fehler in der bestimmten Temperatur ergeben sich nicht aus dieser experimentellen Unsicherheit. Wie Studien zeigten (sie-

he 4.1) bewirken Auswertungen mit 10% modifizierter Linienbreite bei 575 K eine Fehlanpassung der Temperatur von 20 K oder 3.5%. Größere Unsicherheiten kommen aus Annahmen über unbekanntes bzw. nicht gemessene Linienbreiten. Dies kann durch die bewusste Verwendung nicht korrekter Linienbreitenkoeffizienten geschehen oder aber durch Unsicherheiten in der vorliegenden Gaszusammensetzung und daraus resultierender nicht richtiger Berücksichtigung der beteiligten Spezies. Eine Verwendung nicht korrekter Linienbreiten war in anderen Arbeitsgruppen durchaus möglich, da die in dieser Arbeit verwendeten Wasserkoeffizienten noch nicht öffentlich zugänglich sind. In Ermangelung der Wasserkoeffizienten wurde häufig nur die Selbstverbreiterung des Wasserstoffes benutzt. Zwar war bekannt, dass man dadurch auch ungenaue Temperaturen bestimmt, doch ging man davon aus, dass die so erhaltenen Temperaturen immer noch genauer sind als die, die man mit einer angenommenen Dopplerverbreiterung auswertet. Erst seit dieser Dissertation liegen systematische Untersuchungen zum Einfluss der Linienbreiten auf die CARS-Temperatur vor. Die Untersuchungen an den Hochdruckflammen ergaben, dass bei Verwendung der Dopplerverbreiterung im Hochdruckbereich (hier bis Dichten von maximal 2.5 amagat) die Fehlanpassung der Temperatur bis über 20% beträgt und bei ausschließlicher Verwendung der Selbstverbreiterungskoeffizienten immerhin noch ca. 15% (siehe 4.2.3). Dabei ist zu bedenken, dass in technischen Versuchsträgern, zur Untersuchung raketenrelevanter  $H_2$ - $O_2$ -Verbrennung, die Dichten typischerweise um einen Faktor 4 höher liegen, in kompletten Brennkammern sogar um das 10-fache. Die dann erhaltenen Abweichungen liegen somit deutlich höher.

Aus den hier zusammenfassend geschilderten komplexen Zusammenhängen bleiben letztendlich als einzige praktikable Lösung zur Ermittlung der Genauigkeit der  $H_2$ -CARS-Thermometrie die mit äußerster Sorgfalt durchgeführten Experimente und der daraus resultierenden Annahme, alle genannten Fehlerquellen minimiert zu haben und dem abschließenden Vergleich mit einer akzeptierten und genauen Referenzmethode. Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen dar, dass bei optimaler Minimierung aller Fehlerquellen eine Übereinstimmung der  $H_2$ -CARS-Thermometrie mit der Referenz-

methode in Hochdruck-H<sub>2</sub>-Luft-Flammen von sehr guten  $\pm 2\%$  gefunden wurde.

#### 4.4 Übertragung der Ergebnisse auf reine H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flammen

Die Ergebnisse dieser Arbeit geben Einblick in die Genauigkeit der Temperaturbestimmung mit H<sub>2</sub>-CARS für H<sub>2</sub>-Luft-Flammen. Ursprüngliches Ziel war es jedoch, den gesicherten Anwendungsbereich der H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie auf reine H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Flammen zu erweitern. Um aus den vorliegenden Ergebnissen Aussagen über die Verhältnisse bei der Auswertung ohne Anwesenheit von Stickstoff treffen zu können, wurden die Linienbreitenverhältnisse für diese Bedingungen berechnet und in Abbildung 37 dreidimensional aufgetragen. Es zeigen sich keine signifikanten Abhängigkeiten von der

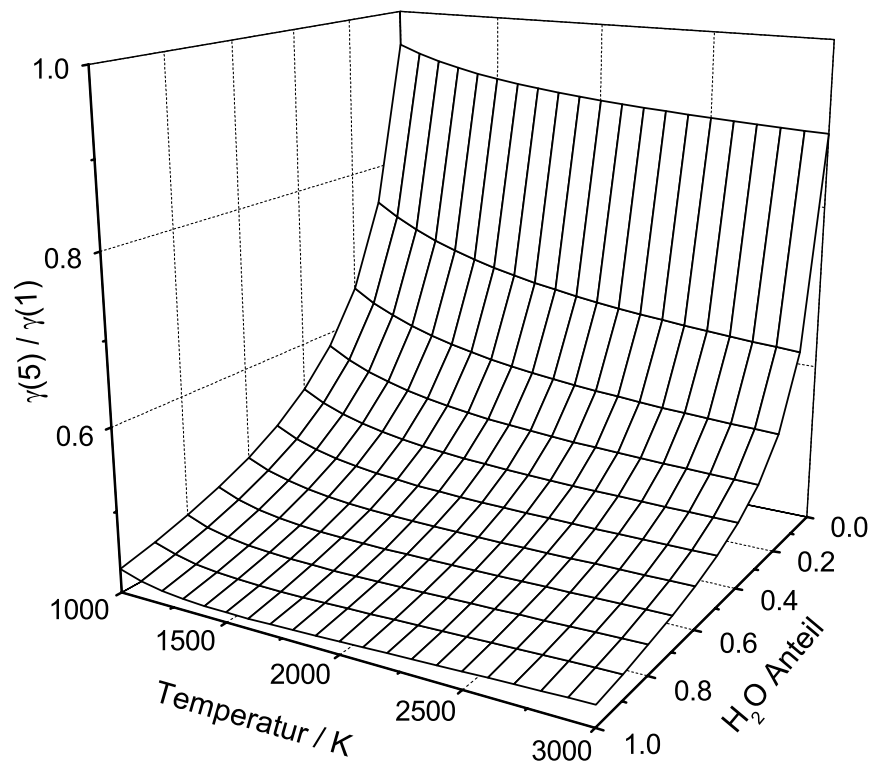


Abbildung 37: Verhältnis der Druckverbreiterungskoeffizienten  $\gamma_{pb}(5)$  zu  $\gamma_{pb}(1)$  für Wasserstoff-Wasser-Mischungen

Temperatur. Für geringe Wasseranteile, also bei sehr fetten  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flammen, steigt das Linienbreitenverhältnis jedoch steil an. Schon geringe Unsicherheiten bei der Bestimmung des Mischungsbruches innerhalb des Messvolumens werden somit deutliche Auswirkungen auf die bestimmte Temperatur haben, während sich dies nicht wesentlich mit der Temperatur ändern wird.

Bei Temperaturen oberhalb von ca. 2500 K, wenn die Besetzung des Niveaus mit  $J = 1$  so stark zurückgeht, dass nur die Linien Q(3) und Q(5) die Auswertung dominieren, wird somit nicht  $\gamma(5)/\gamma(1)$  wichtig, sondern  $\gamma(5)/\gamma(3)$ . Die höheren Rotationsniveaus ( $J > 5$ ) können aufgrund der fehlenden Linienbreitenparameter nicht zur Auswertung verwendet werden. Die Linienbreitenverhältnisse für  $\gamma(5)/\gamma(3)$  wurden in Bild 38 aufgetragen. Auch hier zeigt sich eine deutlich stärkere Abhängigkeit von

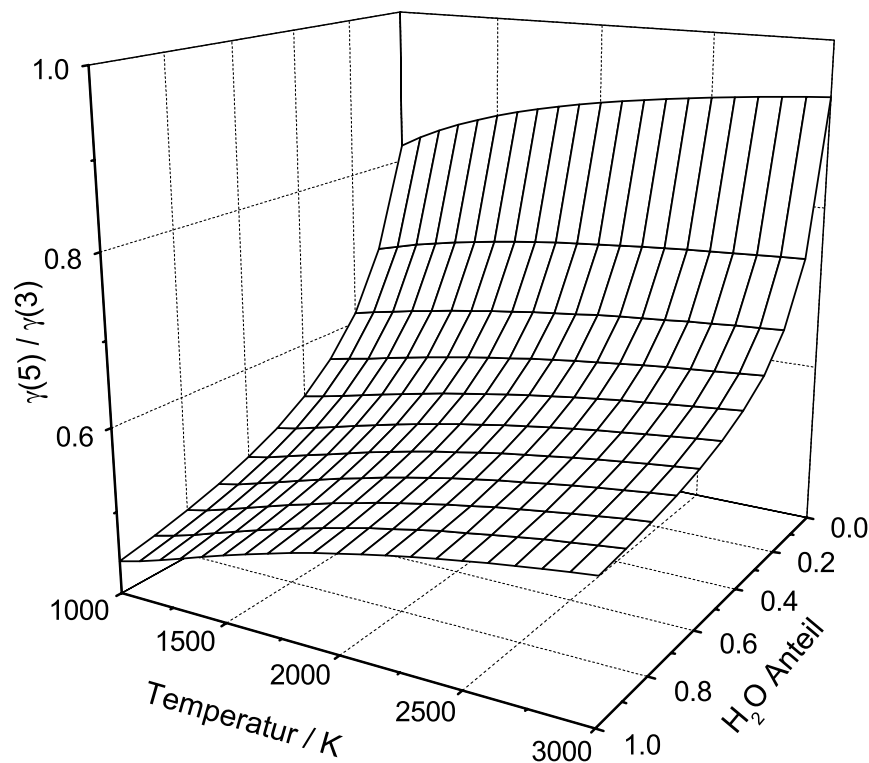


Abbildung 38: Verhältnis der Druckverbreiterungskoeffizienten  $\gamma_{pb}(5)$  zu  $\gamma_{pb}(3)$  für Wasserstoff-Wasser-Mischungen

der Gaszusammensetzung als von der Temperatur.

Realitätsnahe Prüfstände für raketenrelevante kryogene  $H_2$ - $O_2$ -Verbrennung zeichnen sich durch hohe Inhomogenitäten in der Kraftstoffmischung aus. Der kryogene Sauerstoffstrahl wird durch den  $H_2$ -Mantelfluss zerstäubt bzw. zerrissen. Bei der Anwendung der CARS-Thermometrie an solchen Prüfständen treten starke Schwankungen der Gaszusammensetzung auf. Wie Versuche im Rahmen dieser Arbeit zeigten, ist eine Bestimmung der Gaszusammensetzung aus  $H_2$ -CARS-Spektren selbst bei vorausgesetzter Temperatur nur sehr schlecht möglich. Die Signifikanz der gemessenen  $H_2$ -Spektren bzgl. des Druckes ist ebenfalls zu gering.

Nachdem die Genauigkeit der  $H_2$ -CARS-Thermometrie bei bekannter Gaszusammensetzung mit dieser Arbeit intensiv untersucht und bestimmt wurde, müssen sich zukünftige Verbesserungen dieser Messtechnik auf Arbeiten zur gleichzeitigen Bestimmung der genauen Gaszusammensetzung stützen.

## 5 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der  $H_2$ -CARS-Thermometrie bei hohem Druck. Dieses Verfahren bietet als berührungslose Messtechnik ein großes Potential zur genauen Temperaturbestimmung in Modellbrennkammern für Raketentriebwerke, deren Antrieb auf der Verbrennung von  $H_2$  und  $O_2$  bei hohem Druck basiert. Da bisher keine systematischen Untersuchungen über die  $H_2$ -CARS-Thermometrie unter diesen Bedingungen vorlagen, war es das Ziel dieser Arbeit, die physikalischen Grundlagen und die Messgenauigkeit dieser Methode grundlegend zu analysieren.

Das genannte Ziel wurde in Kooperation dreier Arbeitsgruppen verwirklicht. Die Linienbreiten wurden an der Universität Dijon mit einer hochauflösenden Apparatur, unter zeitweiser Mitarbeit meiner Person, vermessen und an der Universität Besançon durch theoretische Untersuchungen zu den physikalischen Grundlagen unterstützt. Die so gewonnenen Daten wurden in dieser Arbeit zur Auswertung experimentell bestimmter  $H_2$ -CARS-Spektren verwendet. Die Durchführung der Linienbreitenmessungen, der theoretischen Ausarbeitung und der CARS-Messungen verlief überwiegend parallel. Die einzelnen Arbeitsschritte dieser Dissertation waren, die experimentellen Aufbauten zu planen und durchzuführen, die Messobjekte an die Erfordernisse anzupassen, die Auswertesoftware zu erweitern und zu verbessern, sowie die gemessenen Spektren auszuwerten und detaillierte Parameterstudien durchzuführen. Diese Arbeiten waren sowohl für die  $H_2$ - als auch für  $N_2$ -CARS-Thermometrie, die als Referenzmethode diente, durchzuführen. Neben der Arbeit am CARS-Experiment war es notwendig, die Vermessung der Linienbreiten personell zu unterstützen und durch enge Mitarbeit und Diskussion die Weiterentwicklung der Theorie so zu forcieren, dass eine einfache und trotzdem ausreichend genaue Implementierung in die Modellierung der CARS-Spektren möglich wurde.

Die Linienbreiten sind der wesentliche, temperaturabhängige Faktor bei der Interpretation der CARS-Spektren. Ungenaue Werte für die Linienbreiten oder die Vernachlässigung physikalischer Einflussgrößen auf die Linienbreiten führen bei der Auswer-

tung der CARS-Spektren zu einer Fehlanpassung der Temperatur. Die Linienbreiten der untersuchten molekularen Übergänge werden bei hohen Drücken im wesentlichen durch Stöße des untersuchten Indikatormoleküles mit anderen Stoßpartnern bestimmt. Der Stoßeinfluss hängt stark vom Stoßpartner ab.

Da ein stabiler Betrieb von vorgemischten  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Flammen bei hohem Druck aufgrund der hohen Temperatur und Flammengeschwindigkeit nur mit außerordentlich hohem technischen Aufwand möglich ist, wurden in dieser Arbeit stattdessen  $\text{H}_2$ -Luft-Flammen gewählt, die technisch leichter zu handhaben sind. Dadurch musste aber zusätzlich zum Einfluss des Wassers auf die CARS-Thermometrie auch die des Stickstoffes berücksichtigt werden. Da der Einfluss von  $\text{N}_2$  auf die  $\text{H}_2$ -CARS-Thermometrie bislang noch nicht untersucht war, wurden zunächst an einer geheizten Hochdruckzelle  $\text{H}_2\text{-N}_2$  Mischungen im mittleren Temperaturbereich bis 900 K vermessen. Zum ersten mal wurden die bei  $\text{H}_2\text{-N}_2$  wichtigen *speed dependent collisions* bei der Berechnung der Linienbreiten unter Verwendung des sogenannten RTBT-Modelles (asymmetrische Linienform, nichtlinearer Zusammenhang zwischen Linienbreite und Konzentration des Stoßpartners) berücksichtigt und dessen Einfluss bei der Auswertung untersucht. Die erhaltene Temperaturgenauigkeit wurde zu  $\pm 3\%$  bestimmt. Unter Vernachlässigung des Stickstoffes bei der Auswertung wurden Abweichungen der so ermittelten Temperatur von der korrekt ermittelten Temperatur von bis zu 10% festgestellt. Aufgrund der limitierten spektralen Auflösung einer Breitband-CARS-Apparatur bestimmt das Linienbreitenverhältnis der intensivsten im Spektrum vertretenen Spektrallinien die Temperatursensitivität.

Als zweiter Schritt wurden Messungen an einer  $\text{H}_2$ -Luft-Flamme unter hohem Druck durchgeführt. Basierend auf den neuen, erst während den Flammenmessungen vorliegenden experimentellen Daten der  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Linienbreiten wurde das bestehende Linienbreite-Modell für binäre Gasmischungen auf ternäre erweitert und die Einflüsse der einzelnen Anteile auf die Temperaturgenauigkeit bestimmt. Als Referenz wurden quasisimultan zu den Messungen mit  $\text{H}_2$  als Indikatormolekül  $\text{N}_2$ -Spektren unter den selben Bedingungen aufgenommen und ausgewertet. Aufgrund des hohen

Wasserstoffgehaltes im Abgas der vermessenen Flammen waren erweiterte Untersuchungen bei der Auswertung der  $N_2$ -Spektren notwendig, da hier bisher  $H_2$  nicht berücksichtigt wurde. Semi-klassische ab-initio-Berechnungen der  $N_2$ - $H_2$ -Koeffizienten waren notwendig, da keine experimentellen Daten darüber existieren. Bei Messungen an  $H_2$ -Luft-Flammen bei hohem Druck (bis 15 bar) und Stöchiometrien von  $\Phi = 4.1$  wurde eine Übereinstimmung der  $H_2$ - und  $N_2$ -CARS-Thermometrie von  $\pm 2\%$  festgestellt. Abweichend zu dieser optimalen Anpassung ergeben sich schon bei moderaten Dichten von 2.5 amagat, unter Vernachlässigung verschiedener Linienbreitenanteile, Abweichungen von bis zu 15%. Zum Erhalt genauer Temperaturen aus experimentell bestimmten CARS-Spektren ist somit eine möglichst genaue Berücksichtigung der vollständigen Linienbreitenverteilungen notwendig.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass sich eine weitere Verbesserung der Temperatur-Genauigkeit der  $H_2$  CARS-Thermometrie nur durch den Einsatz weiter optimierter Messobjekte und Referenzmethoden erzielen ließe. Solche Messobjekte bzw. Referenzmethoden standen für diese Arbeit nicht zur Verfügung und sind auch danach weiterhin nicht in Sicht.

Aufgrund der Abhängigkeiten der Temperaturgenauigkeit von den korrekten Linienbreiten ergibt sich somit ebenso eine Abhängigkeit von der Kenntnis der Gaszusammensetzung am Messort. Ist die Zusammensetzung nicht genau bekannt, führen die daraus resultierenden, unkorrekt berechneten Linienbreiten zu falschen Ergebnissen der Temperatúrauswertung. Der Einsatz der  $H_2$  CARS-Thermometrie an hochturbulenten technischen Versuchsträgern muss also mit der simultanen Bestimmung der lokalen Gaszusammensetzung einhergehen. Weiterführende Arbeiten auf diesem Gebiet müssen hier ansetzen.



## 6 Compendium

### Introduction

The ability to simulate complex flow and combustion processes on a computer is an efficient tool in the development and improvement of practical combustion systems like gas turbines, rockets and piston engines. Because of the limitations of numerical simulations, such as insufficient computational power or physical understanding, it is still necessary to perform experiments. Therefore, the improvement and further development of adequate measuring techniques is still required. The knowledge of local temperature in a combustion chamber is one of the most important requirements for further innovations in combustion research. Application of thermocouples in unsteady, turbulent environments has several disadvantages such as insufficient spatial and temporal resolution, distortion of the flow field, corrections of radiation losses, and the damage to the couple itself at high temperatures ( $>2000$  K). These drawbacks are eliminated by the application of non-invasive, optical measuring methods. Suitable for the study of  $\text{H}_2\text{-O}_2$  combustion is the  $\text{H}_2$  Q-branch Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS), the spectroscopy of the vibrational and rotational state of the indicator molecule hydrogen ( $\text{H}_2$ ). The CARS intensity is summarized by

$$I_{\text{CARS}} \propto \left| \frac{N(v, J; T)}{\omega(v, J) + i\Gamma(v, J; T)} \right|^2 \quad (49)$$

where  $N$  is the difference of the population densities between the states  $(v + 1, J)$  and  $(v, J)$  in the Q-branch,  $\omega$  is the frequency and  $\Gamma$  is the molecular linewidth (i.e. the spectral width of the resonance). The temperature is inferred from a fit of the spectral shape by comparison of theoretical and experimental spectra. During the fit  $T$  is varied until the best agreement between the data is found. Any „errors“ in  $\Gamma$  result in a misleading variation of  $N$ , and therefore a wrong  $T$  is determined. While  $N$  can easily be calculated, the whole inaccuracy of the CARS thermometry, besides experimental influences, comes from uncertainties of  $\Gamma$ . The aim of this work was the enhancement of the  $\text{H}_2$  Q-branch CARS thermometry for applications in high pressure systems like

rocket engines, by determination of the temperature accuracy and the influence of the linewidths. The approach was to perform measurements under well known, stable conditions (laminar, flat, premixed flames) and comparison of the deduced temperature to an accurate and independent reference.

### **Properties of H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames**

H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames are characterized by extreme properties. The adiabatic flame temperature exceeds 3000 K and the flame velocity reaches at least 900 cm/s. Efforts to treat these properties by special arrangement of arrays of small diffusion flames were without success. The only way to avoid destruction of the burner and to reduce the high demand on the cooling system of the housing was to reduce flame temperature and velocity by dilution with an inert gas. Therefore the experiments were done on H<sub>2</sub>-air flames and the results were extrapolated to H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames. Due to the presence of nitrogen (N<sub>2</sub>) in the flame, two additional factors have to be accounted for. While N<sub>2</sub> has an influence on the H<sub>2</sub> linewidths and therefore on the H<sub>2</sub> thermometry, N<sub>2</sub> is also available as an indicator molecule for reference like N<sub>2</sub> CARS.

It follows from the above that the approach to determine the effect of linewidths on the accuracy of H<sub>2</sub> CARS thermometry has to be done in two steps. First, bimolecular mixtures of H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> must be examined under various conditions (concentrations and temperatures), implying static cell measurements. Second, measurements of H<sub>2</sub>-air flames (trimolecular mixtures, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-N<sub>2</sub>) must be performed.

### **Linewidths**

Raman linewidths depend on the gas composition, temperature, and density. There are three density ranges to distinguish. In the Doppler regime, where the density is so low that no molecular collisions take place during the period of observation, the spectral width of the transition is broadened by the Doppler effect, i.e. frequency stretching due to the thermal velocity distribution. In the Dicke regime, collisions take place

where the internal state of the molecule is not changed. These are collisions which result only in changes on the direction of flight. These effects cause a narrowing of the spectral line which is called Dicke narrowing and which is inversely proportional to density. With increasing pressure the number of collisions that cause a change of the vibrational and/or rotational state of the molecule increases. Such collisions shorten the lifetime of the states and therefore broaden the spectral line. This collisional broadening is proportional to a so-called linewidth coefficient  $\gamma_{coll}$  and to the density  $\rho$  which is here normally given in units of amagat, a normalized density unit based on cgs-system. Rocket engines typically operate at about 10 amagat, where collisional broadening is dominant. In the experiments described here the maximum density was about 2.5 amagat, which was not a problem because of the accurate handling of Dicke narrowing. Although the ratio of Dicke narrowing and collisional broadening to the total linewidth  $\Gamma$  is near unity at these conditions all „inaccuracy“ of the deduced temperature could be charged with the influence of  $\gamma_{coll}$ .

While the linewidths of molecules with a large number of rotational lines can be calculated by so-called scaling laws, the  $H_2$  linewidths have to be described by individual parameters for each rotational level. There is no reliable method to extrapolate the linewidth coefficients of the lower rotational levels to the coefficients of the higher  $J$ . All the  $H_2$  CARS evaluations have to be based on the linewidth coefficients that could be extracted by Inverse Raman Scattering (IRS) experiments, which are only (for all conditions and collision partners) the coefficients for  $J = 0$  to  $J = 5$ .

For single shot experiments where the whole spectrum is to be excited with a single laser pulse the dispersion of the detector system should not be too high, so that the whole spectrum can be detected at once. In the current experiments here the molecular linewidths were about 20 times smaller than one pixel of the diode line. Therefore the broadband CARS detection is not able to resolve such molecular lines. The detected spectral width of an experimental line is mainly determined by the imaging properties of the optical system. Nevertheless, the fit algorithm is able to optimize the overlap of theoretical and experimental spectra and to output reliable temperature values.

The linewidth coefficients for hydrogen itself as collision partner for the indicator molecule  $H_2$  are well known and can be described by a linear (classical) law

$$\Gamma(J)^{H_2-H_2} = \gamma_0^{H_2-H_2}(J) + \tilde{\gamma}^{H_2-H_2}(J) \cdot T \quad (50)$$

The coefficients are given in table 5, page 51.

In the case of water as collision partner, small deviations to the classical law were found which could be described as proportional to the square root of  $T$ , so

$$\Gamma(J)^{H_2-H_2O} = \gamma_0^{H_2-H_2O} + \tilde{\gamma}_1^{H_2-H_2O} \cdot \sqrt{T} + \tilde{\gamma}_2^{H_2-H_2O} \cdot T \quad (51)$$

The coefficients are given in table 5.

In contrast, special effects take place when  $H_2$  collides with  $N_2$ . As seen in IRS experiments the pure rotational lines of  $H_2$ - $N_2$  are no longer symmetrical and the dependency of the  $H_2$  linewidths is no longer linear in the concentration of  $N_2$ . These so-called speed dependent effects are due to the fact that collisions of  $H_2$  and  $N_2$  molecules with different speeds lead to a different line broadening and shifting. In a real experiment it is not possible to separate several speed classes, so that the detected signal is the sum over all events with different speeds, weighted by the Boltzmann distribution. A model is needed to describe the  $H_2$ - $N_2$  lines which takes into account speed averaging. The RTBT-model (named after its authors Robert-Thuet-Bonamy-Temkin) is based on such averaging and gives the form of the  $H_2$ - $N_2$  line as

$$I(\omega) = \pi^{-1} Re \left\{ \frac{\langle [i\omega + F(v, C)]^{-1} \rangle}{1 - \langle [x\nu(C) - x\gamma(v, C) - ix\delta(v, C)][i\omega + F(v, C)]^{-1} \rangle} \right\}, \quad (52)$$

It is not possible to mathematically extract a linewidth from this formula and the use of the RTBT-model in the CARS evaluation software is expensive and not suitable. As mentioned above, the broadband CARS detection is not able to resolve the pure molecular line spectrally and thus the asymmetry of the RTBT lines cannot be seen here. The practical approach to reduce the expense of the RTBT law in CARS evaluation was to assume a simple Lorentzian line with the same width and by taking the deviation into account by a polynomial correction term. Thus the total line broadening

coefficient was taken as

$$\begin{aligned} \gamma(C_{H_2}, C_{N_2}, C_{H_2O}, T) = & C_{H_2} \gamma^{H_2-H_2} + C_{N_2} \gamma_{coll}^{H_2-N_2} + C_{H_2O} \gamma^{H_2-H_2O} \\ & + C_{N_2}^2 \left( a_0 + a_1 \sqrt{T} + a_2 T + C_{H_2O} \left( a_3 + a_4 \sqrt{T} + a_5 T \right) \right) \end{aligned} \quad (53)$$

where the parameters  $\gamma^{H_2-N_2}$  and  $a_i$  were adapted by fitting Lorentzian line shapes to theoretically calculated RTBT lines. Table 5 gives the results.

## Reference methods

While thermocouples are reliable for temperature measurements at stable conditions (at low and medium temperature as in the cell)  $N_2$  CARS has to be used for the flame measurements.

In the application of  $N_2$  CARS to  $H_2$ -air flames it is noteworthy to mention that  $N_2$  CARS was optimized for hydrocarbon flames; thus,  $H_2$  as colliding partner for the indicator molecule  $N_2$  was ignored up to now.  $H_2$ -air flames with stoichiometries up to 4 were performed; thus the maximum  $H_2$  concentration was about 50%. Due to the sensitivity of CARS (in general) to the linewidth distribution a check of the dependency of  $N_2$  CARS on  $N_2$ - $H_2$  linewidths was first done. No experimental  $N_2$ - $H_2$  linewidths data are known thus the  $N_2$ - $H_2$  linewidth parameter must be calculated by a semi-classical approach. This calculation is still an approximation due to the uncertainties of the method.

$N_2$  linewidths can be expressed by so called scaling laws. These laws give a description of all linewidth coefficients by calculating them from a few parameters such as the base rates. Best results could be achieved by the application of the ECS-EP (energy corrected sudden - exponential power) law. The semi-classically calculated  $N_2$ - $H_2$  coefficients were adapted by ECS-EP and integrated in the set of the  $N_2$  linewidth calculation routines of the  $N_2$  CARS evaluation program.

Tests of the  $N_2$  CARS evaluation of spectra from  $H_2$ -air flames at a stoichiometry of about 4 give discrepancies in temperature between a treatment with  $N_2$ - $H_2$  coefficients

compared to a treatment without (at pressures of about 15 bar) of clearly less than 2 percent. The influence of H<sub>2</sub> on the N<sub>2</sub> CARS evaluation is small but not negligible if high accuracy is required as in the measurements here.

## Experimental setup

The high pressure cell is a block of steel with a cylindrical cavity (40 mm in diameter and 100 mm tall). Optical access is achieved by 4 windows where 2 orthogonal windows are extended by tubes of 140 mm of length to reduce the density of laser power on the glass due to the expanded diameter of the laser beam. Block and tubes are enclosed by 75 mm of insulation. The operating conditions are temperatures up to 600°C and pressures up to 50 bar.

For the generation of hot, combustion related gas mixtures of well defined and stable composition a high pressure burner was developed at DLR which was primarily designed for gaseous and prevaporized liquid hydrocarbon fuels at pressures up to 100 bar. The main part of the burner is a sintered bronze matrix, 8 mm in diameter, designed to produce flat and quiet flames. The CARS experiments are performed in the homogeneous post-reaction zone. Due to the large heat load of H<sub>2</sub>-air flames to the matrix the stable operating conditions used in this study were limited to stoichiometries around 4 and pressures up to 15 bar.

Hydrogen CARS spectra are strongly influenced by mode fluctuations of the laser systems. Interaction of several modes of the Stokes and/or the pump laser lead to high variation and distortion of the intensity distribution of the H<sub>2</sub> CARS lines and therefore to lower accuracy of the deduced temperature. These effects are reduced by combined application of a single mode Nd:YAG laser as the pump source and a modeless dye laser as the Stokes source.

## Results of cell measurements

Under the well-defined and stable conditions in the high pressure cell, averaged H<sub>2</sub> Q-branch spectra were recorded at temperatures from 300 to 875 K, and at pressures of 1 to 40 bar. The concentration of nitrogen varied between 0 and 95%. All analysis shows that the conditions of our experimental system are very stable and that the fitting routine is very sensitive in fitting temperatures from the spectral shape. The theoretical spectra are calculated by using the coefficients extracted from the RTBT lineshape model as described above. An overall agreement of the CARS temperature with the thermocouple reference was found of about  $\pm 3\%$  and of  $\pm 2\%$  at higher temperature. In order to determine the sensitivity of the CARS temperature on the model used to describe the broadening coefficient, several tests were conducted. First, one typical spectrum was reevaluated by modifying the linewidth coefficients. All linewidths coefficients were increased by 10%. The change in the evaluated temperature was about 0.2%. Even multiplication of the coefficients by a factor of 2 led to a change of only about 2 K. By changing only the Q(1) or Q(3) coefficient by 10%, a difference of 3% was obtained. A change in the coefficients of the Q(2) or Q(4) lines led to no significant change in temperature. Second, all spectra were recalculated neglecting the contribution of N<sub>2</sub> on the linewidth, i.e. with pure  $\gamma^{H_2}$  ( $C_{H_2} = 1$ ). For each temperature, a comparison of the temperature deduced with the correct linewidth coefficient to the test case shows a difference increasing with N<sub>2</sub> concentration in the experiment. However, higher temperature resulted in smaller differences. At 875 K, almost the same temperatures are obtained independent of the used linewidth data (pure H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>). In the range of the temperatures in the cell measurements (300-900 K) the H<sub>2</sub> CARS spectrum is dominated by 2 lines, Q(1) and Q(3). To determine the direct influence of the linewidth on the intensity of the CARS lines and therefore on the temperature sensitivity an analysis of the ratio of the linewidth coefficients  $\gamma_1$  to  $\gamma_3$  was done. It shows that for a temperature of about 900 K this ratio is nearly constant regardless of the concentration of N<sub>2</sub>. The dependency of the ratio  $\gamma_1/\gamma_3$  increases as temperature

is reduced. It is easy to see that the more the assumed ratio differs from the correct one, the bigger the mismatch in the deduced temperature is. This clearly points out the influence of the linewidths on the temperature accuracy.

## Results of flame measurements

Measurements in the high pressure burner were performed at pressures of 8, 10, 12, 14 and 15 bar. The range of stability of the burner varied between stoichiometries from 3.6 to 4.1. H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> evaluations were compared (cf. figure 34). The estimated accuracy of the N<sub>2</sub> evaluation was  $\pm 4\%$  and all H<sub>2</sub> temperatures were within the N<sub>2</sub> error bars. Measurements at stoichiometry of 4.1 show an increase of the evaluated H<sub>2</sub> temperature of about 65 K (1580 - 1645 K) with increasing pressure from 8 to 15 bar. This could be explained by the different flame conditions. With increasing pressure not only the flow but also (in a larger extend) the burning velocity is increased. The flame front is closer to the matrix, which leads to a higher heat impact. Such heat losses from the flame were well compensated for by the higher temperature of the matrix and therefore the increased preheating of the fresh gases. The small net losses were only due to heat transfer from the matrix to the burner mount. While this scenario is valid in the middle of the matrix, the conditions at the edge are different. Here fresh air from the coflow is in contact to the hydrogen of the premixed gases and therefore the extra burned H<sub>2</sub> gives a net heat gain. The global balance is an increasing temperature of the flame if the flame front approaches to the matrix due to increasing pressure.

Higher discrepancies between the H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> temperatures were found in the measurements at 15 bar. Here the test flames were less stable. The differences were due to the temporally varying experimental conditions and not due to evaluation.

As with the cell measurements several tests were made to analyze the influence of the linewidths. Each part of the broadening coefficient  $\gamma_{coll}$  was set to zero separately or in combination with other parts. A comparison of these different evaluations to the analysis with the complete, i.e. correct line broadening distribution, is shown in



figure 35.

It can be seen in the range of high pressure ( $p \geq 8$  bar) that the evaluation by ignoring pressure broadening, i.e. using pure Doppler broadening, the temperature mismatch is always the largest. With increasing pressure the discrepancies between the test evaluations and the correct analysis increases as well. The contribution of the Dicke narrowing to the total linewidths is reduced and the influence of the pressure broadening is more strongly felt. Even for the moderate densities of about 2.5 amagat the differences can reach 15% and the mismatch between the smallest *incorrect* evaluation and the correct one is about 2%, which is in the range of the expected accuracy of the H<sub>2</sub> CARS thermometry.

In the range of temperatures in our experiments on burner flames the H<sub>2</sub> CARS spectrum (cf. 33) consists of three distinct intense lines, namely Q(1), Q(3), and Q(5). The center of mass in such a spectrum is given by the most intense line Q(3). Small deviations in the intensity distribution of the lines Q(1) and Q(5) directly influence on the evaluated temperature. Figure 36 gives the ratio of the line broadening coefficients for the rotational levels  $J = 1$  and 5 at stoichiometry. It can be seen that the bigger the discrepancy of the ratio  $\gamma_5/\gamma_1$  from the correct value is, the bigger the temperature mismatch of the evaluation is.

### **Extrapolation to H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames**

The experimental results of this work give the accuracy of H<sub>2</sub> CARS for application in H<sub>2</sub>-air flames. Pure H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames are much hotter and therefore the intensity distribution of the Raman lines is different. For temperatures of greater than 2500 K the Q(1) line no longer dominates the H<sub>2</sub> CARS spectrum. Due to the lack of knowledge of the linewidth coefficients for the rotational quantum levels higher than 5, the evaluation of the H<sub>2</sub> spectra have to be based on only the two lines Q(3) and Q(5). In this temperature range the temperature accuracy is mainly determined by the ratio of the linewidths coefficients  $\gamma_5/\gamma_3$ . If the ratio of the coefficients were constant with different

water fraction the CARS evaluation would be insensitive to that parameter. Figure 38 gives this ratio for different temperatures and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures. It can be seen that the ratio of the coefficients is varying slightly with temperature but much stronger with the water concentration especially at low water content. Due to the fact that the CARS evaluation is highly sensitive to the correct linewidth distribution it implies that the practical application of H<sub>2</sub> CARS on technical H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames and the achieved temperature accuracy is mainly based on the correct knowledge of the gas composition. If the gas composition is not sufficiently known the operator can not calculate the correct linewidths and the results of the spectra evaluation will be inaccurate.

## Conclusion

The aim of this work was to analyze the influence of the molecular linewidths on the H<sub>2</sub> CARS thermometry in H<sub>2</sub> flames at high pressure in order to determine the temperature accuracy. Due to the technical limitations on the operation of premixed hydrogen-oxygen flames at high pressure, H<sub>2</sub> CARS measurements were performed on hydrogen-air flames. Here, nitrogen could be used as indicator molecule for the needed reference temperature by applying quasi-simultaneous N<sub>2</sub> CARS. However, nitrogen is also another colliding partner for H<sub>2</sub>, and therefore it has an influence on the H<sub>2</sub> linewidths and on the H<sub>2</sub> CARS accuracy. To determine the influence of N<sub>2</sub> on H<sub>2</sub> CARS separately, cell measurements were performed first on bimolecular H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures. Both cell and burner measurements give an agreement between H<sub>2</sub> CARS and reference temperature of about 2-3%. By ignoring or changing several parts of the line broadening coefficients, it was shown that the influence of the linewidth distribution on the evaluated CARS temperature is significant. Extrapolations to conditions in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames give the result that one additional important parameter in the analysis of H<sub>2</sub> CARS spectra from H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flames is the gas composition and therefore additional work must be performed on the simultaneous determination of the related gas composition.

## Literatur

- [HB92] H. Berger, B. Lavorel, G. Millot, „*Nonlinear Raman Spectroscopy*“, in „*Applied Laser Spectroscopy*“ Herausg. D. L. Andrews, VCH Publisher (1992), Seite 267
- [JPhB94] J. Ph. Berger, R. Saint-Loup, H. Berger, J. Bonamy, D. Robert, „*Measurement of vibrational line profiles in H<sub>2</sub>-rare-gas mixtures: Determination of the speed dependence of the line shifts*“, Phys. Rev A **49** (1994)
- [JPhB94-2] J. Ph. Berger, „*Etude des mécanismes de relaxation rovibrationnelle pour les mélanges H<sub>2</sub>-gaz rares, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O par spectroscopie Raman stimulé en vue du diagnostic de la température dans un moteur fusée*“, Dissertation, Université de Bourgogne, Dijon, 1994
- [VB93] V. Bergmann, „*H<sub>2</sub>-CARS-Thermometrie bei hohem Druck. Untersuchungen an einer brennstoffreichen, laminaren CH<sub>4</sub>/Luft-Flamme im Druckbereich von 5 bis 40 bar*“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1993
- [VB95] V. Bergmann, W. Stricker, „*H<sub>2</sub>-CARS thermometry in a fuel-rich, premixed, laminar CH<sub>4</sub>/air flame in the pressure range between 5 and 40 bar*“, Appl. Phys. B **61**, 49 (1995)
- [VB98] V. Bergmann, W. Meier, D. Wolff, W. Stricker, „*Application of Spontaneous Raman and Rayleigh Scattering and 2D LIF for the Characterization of a Turbulent CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Jet Diffusion Flame*“, Appl. Phys. B **66**, 489 (1998)
- [Bor90] T. Bornemann, V. Kornas, V. Schulz - von der Gathen, H. F. Döbele, „*Temperature and Concentration Measurements of Molecular Hydrogen in a Filamentary Discharge by Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS)*“, Appl. Phys. B **51**, 307 (1990)

- [Che92] K. - H. Chen, M. - C. Chuang, C. Murray Penney, W. F. Banholzer, „*Temperature and concentration distribution of  $H_2$  and H atoms in hot-filament chemical-vapor deposition of diamond*“, J. Appl. Phys. **71**, 1485 (1992)
- [Dai97] J. W. Daily, „*Laser Induced Fluorescence Spectroscopy in Flames*“, Prog. Energy Combust. Sci. **23**, 133 (1997)
- [Dem93] W. Demtröder, Laserspektroskopie, 3. Auflage, Springer, 1993
- [Dicke53] R. H. Dicke, „*The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines*“, Phys. Rev. **89**, 442 (1953)
- [Eb89] H. Eberius, Th. Kick, G. Häfner, W. Lutz, Proc. Joint Meeting German / Italian Sections Combustion Institute, Ravello (Italy), p = 3.3 (1989)
- [Eck81] A. C. Eckbreth, R. J. Hall, „*CARS Concentration Sensitivity With and Without Nonresonant Background Suppression*“, Comb. Sci. and Technol. **25**, 175 (1981)
- [Eck96] A. C. Eckbreth, „*Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*“, Overseas Publishers Association Amsterdam B.V., 1996
- [Far89] R. L. Farrow, L. A. Rahn, G. O. Sitz, and G. J. Rosasco, „*Observation of a Speed-Dependent Collisional Inhomogeneity in  $H_2$  Vibrational Line Profiles*“, Phys. Rev. Lett. **63**, 746 (1989)
- [Fas52] W. G. Fastie, „*Image Forming Properties of the Ebert Monochromator*“, J. Opt. Soc. Am. **42**, 647 (1952)
- [Fis95] M. Fischer, E. Magens, A. Winandy, XIV European CARS Workshop, Spanien 1995
- [Fis99] M. Fischer, E. Magens, H. Weisgerber, A. Winandy, S. Cordes, „*Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Temperature Measurements on an Air-Breathing Ramjet Model*“, AIAA-Journal **37**, 744 (1999)

- [Fors95] J. W. Forsman, J. Bonany, D. Robert, J. Ph. Berger, R. Saint-Loup, H. Berger, „*H<sub>2</sub>-He vibrational line-shape parameters: Measurement and semi-classical calculation*“, Phys. Rev. A **52**, 2652 (1995)
- [Gre88] D. A. Greenhalgh, Advances in Non-Linear Spectroscopy, Vol. 15, Kapitel 5, „Quantitative CARS Spectroscopy“, Hrsg: R. J. Clark und R. E. Hester, John Wiley & Sons Ltd, 1988
- [Hak87] H. Haken, H. C. Wolf, Atom- und Quantenphysik, 3. Auflage, Springer, 1987
- [Hanc97] R. D. Hancock, K. E. Bertagnolli, R. P. Lucht, „*Nitrogen and Hydrogen CARS Temperature Measurements in a Hydrogen / Air Flame Using a Near-Adiabatic Flat-Flame Burner*“, Combustion and Flames, **109**, 323 (1997)
- [Hass00] E. P. Hassel, S. Linow, „*Laser Diagnostics for Studies of Turbulent Combustion*“, Meas. Sci. Technol. **11**, R37 (2000)
- [Hei93] M. V. Heitor, A. L. N. Moreira, „*Thermocouples and Sample Probes for Combustion Studies*“, Prog. Energy Combust. Sci. **19**, 259 (1993)
- [Her92] N. Herlin, M. Lefebvre, M. Péalat, J. Perrin, „*Investigation of the chemical vapor deposition of silicon carbide from tetramethylsilane by in situ temperature and gas composition measurements*“, J. Phys. Chem. **96**, 7063 (1992)
- [Hirsch64] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1965
- [Hof96] D. Hofmann, A. Leipertz, „*Temperature Field Measurements in a Sooting Flame by Filtered Rayleigh Scattering (FRS)*“, Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 945 (1996)

- [Hui78] A. K. Hui, B. H. Armstrong, A. A. Wray, „*Rapid Computation of the Voigt and Complex Error Functions*“, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **19**, 509 (1978)
- [Hum82] J. Humlicek, „*Optimized Computation of the Voigt and Complex Probability Functions*“, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **27**, 437 (1982)
- [Jou00] P. Joubert, X. Bruet, J. Bonamy, D. Robert, F. Chaussard, R. Saint-Loup, H. Berger, „*Inhomogeneous Speed Effects on H<sub>2</sub> Vibrational Line Profiles in Ternary Mixtures*“, J. Chem. Phys. **113**, 10056 (2000)
- [Kneu91] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, Laser, Teubner Studienbücher, 1991
- [Kuo86] K. K. Kuo, Principles of Combustion, John Wiley & Sons, New York, 1986
- [Lan90] B. Lange, J. Wolfrum, „*The Impact of Laser Field Statistics in Determination of Temperature and Concentration by Multiplex USED CARS*“, Appl. Phys. B **51**, 53 (1990)
- [Laur88] N. M. Laurendeau, „*Temperature Measurements by Light-Scattering Methods*“, Prog. Energy Combust. Sci, **14**, 147 (1988)
- [Led77] S. Lederman, „*The Use of Laser Raman Diagnostics in Flow Fields and Combustion*“, Prog. Energy Combust. Sci, **3**, 1 (1977)
- [Lef92] M. Lefebvre, M. Péalat, J. - P. E. Taran, M. Bacal, P. Berlemont, D. A. Skinner, J. Bretagne, R. J. Hutcheon, „*Coherent anti-Stokes raman scattering study of the dynamics of a multipolar plasma generator*“, J. Phys. II France **2**, 295 (1992)
- [Lew87] Bernard Lewis, Günther von Elbe, „*Combustion, Flames and Explosions of Gases*“, 3rd Edition, Academic Press 1987

- [Lück95] R. Lückerath, M. Woyde, W. Meier, W. Stricker, U. Schnell, H.-Ch. Magel, J. Görres, H. Spliethoff und H. Maier, „*Comparison of coherent anti-Stokes Raman-scattering thermometry with thermocouple measurements and model predictions in both natural-gas and coal-dust flames*“, Appl. Optics **34**, 3303 (1995)
- [Mas96] A. R. Masri, R. W. Dibble, R. S. Barlow, „*The Structure of Turbulent Non-premixed Flames Revealed by Raman-Rayleigh-LIF Measurements*“, Prog. Energy Combust. Sci. **22**, 307 (1996)
- [Mes62] A. Messiah, Quantum Mechanics, Wiley, New York (1962)
- [Mich96] X. Michaut, H. Berger, schriftliche Mitteilung
- [Mich99] X. Michaut, „*Influence de la relaxation collisionnelle sur les raies Raman purement rotationnelles de  $H_2$  perturbé par  $H_2$ , He, Ar,  $N_2$  et  $H_2O$  en vue du diagnostic optique de la température*“, Dissertation, Université de Bourgogne, Dijon, 1999
- [Mil90] G. Millot, „*Rotationally inelastic rates over a wide temperature range based on an energy corrected sudden-exponential-power theoretical analysis of Raman line broadening coefficients and Q branch collapse*“, J. Chem. Phys. **93**, 8001 (1990)
- [Mull81] K. Müller - Dethlefs, M. Péalat, J. - P. E. Taran, „*Temperature and Hydrogen Concentration Measurements by CARS in an Ethylen-Air Bunsen Flame*“, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **85**, 803 (1981)
- [Rob79] D. Robert, J. Bonamy, „*Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations*“, Le Journal de Physique **40**, 923 (1979)
- [Rob93] D. Robert, J. M. Thuet, J. Bonamy, and S. Temkin, „*Effect of speed-changing collisions on spectral line shapes*“, Phys. Rev. A **47**, 771 (1993)

- [Sinc96] P. M. Sinclair, J. Ph. Berger, X. Michaut, R. Saint-Loup, R. Chauv, H. Berger, J. Bonamy, D. Robert, „*Collisional broadening and shifting parameters of the Raman Q branch of  $H_2$  perturbed by  $N_2$  determined from speed-dependent line profiles at high temperature*“, Phys. Rev. A **54**, 402 (1996)
- [Sle88] A. Slenszka, G. Marowsky, M. Vodegel, „ *$H_2$  Vibrational CARS Thermometry*“, Appl. Phys. B **47**, 41 (1988)
- [Snel94] D. R. Snelling, R. A. Sawchuk, T. Parameswaran, „*Noise in single-shot broadband coherent anti-Stokes Raman spectroscopy that employs a modeless dye laser*“, Appl. Opt **33**, 8295 (1994)
- [Ste92] D. Stepowski, „*Laser Measurements of Scalars in Turbulent Diffusion Flames*“, Prog. Energy Combust. Sci. **18**, 463 (1992)
- [UKAEA] CARP 3.1 ist ein FORTRAN Computer Programm, © U.K.A.E.A Harwell
- [Wol98] J. Wolfrum, „*Lasers in Combustion: From Basic Theory to Practical Devices*“, Twenty-Eighth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1 (1998)
- [Woy90] M. Woyde, W. Stricker, „*The Application of CARS for Temperature Measurements in High Pressure Combustion Systems*“, Appl. Phys B **50**, 519 (1990)
- [Woy92] M. Woyde, „*Temperaturbestimmung hoher Genauigkeit mit CARS in Hochdrucksystemen. Untersuchungen an einer vorgemischten  $CH_4$ /Luft-Hochdruckflamme*“, Dissertation, Universität Stuttgart, 1992
- [Zhao93] F. Q. Zhao, H. Hiroyasu, „*The Application of Laser Rayleigh Scattering to Combustion Diagnostics*“, Prog. Energy Combust. Sci. **19**, 1993



## Danksagung

Ich danke:

- Herrn Prof. Dr. Thomas Just und Herrn Dr. Winfried Stricker für die Möglichkeit die Arbeit im Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung (jetzt Institut für Verbrennungstechnik) des DLR zu beginnen und ein Stück weit durchzuführen.
- Dem neuen Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. Manfred Aigner, für die Möglichkeit die Arbeit im Institut für Verbrennungstechnik über den engen Zeitrahmen hinaus zu einem Ende zu führen und für die Übernahme der Begutachtung.
- Herrn Prof. Dr. Egon P. Hassel und Herrn Prof. Dr. J. von Wolfersdorf für die Übernahme der Mitbegutachtungen.
- Herrn Dr. Rainer Lückerath für die immerwährende experimentelle und materielle Unterstützung des Experimentes und für die Durchsicht des Manuskriptes.
- Herrn Dr. Wolfgang Meier für sein Engagement für meine Arbeit und die Durchsicht des Manuskriptes. Insbesondere für die gemeinsam unternommenen Experimente im Bereich der Stoßgesetze unter besonderer Berücksichtigung der Theorie des „harte-Kugel-Modelles auf grünem Filz“.
- Der kompletten Arbeitsgruppe Laserdiagnostik für das hervorragende Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung in allen Fragen.
- Frau Prof. Dr. Jeanine Bonamy, Herrn Prof. Dr. Daniel Robert, Herrn Dr. Pierre Joubert, Herrn Dr. Xavier Bruet (Laboratoire de Physique Moleculaire, Université de Franche-Comté, Besançon, Frankreich), sowie Herrn Prof. Dr. Hubert Berger, Herrn Dr. Xavier Michaut und Herrn Ing. Robert Saint-Loup (Laboratoire de Physique, Université de Bourgogne, Dijon, Frankreich) für die enge und überaus fruchtbare, wenn auch nicht immer missverständnisfreie Zusammenarbeit im Rahmen von PROCOPE und die Überlassung der Daten der Linienbreiten.
- Herrn Dr. Hermann Eberius für die experimentelle Unterstützung beim Betrieb des Hochdruckbrenners.
- meiner Familie und meinen Freunden, die es mir ermöglicht haben, hin und wieder feststellen zu dürfen, dass es da noch was anderes gibt.

## Lebenslauf:

Name: Joachim Hussong

geboren: 3. Dezember 1967 in Zweibrücken, Rheinland-Pfalz

Eltern: Werner Hussong, techn. Angestellter im Ruhestand  
Karola Hussong, geb. Knoblauch

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1974 - 1978 Grundschule Breitwiese-Bubenhausen, Zweibrücken  
1978 - 1987 Herzog-Wolfgang-Gymnasium, Zweibrücken  
Juni 1987 Abitur

Wehrdienst: 1987 - 1988 ABC-Abwehrbataillon 310

Studium: 1988 - 1994 Physik-Studium, Universität Kaiserslautern  
August 1994 Diplom

Arbeitsverhältnisse: 1992 - 1995 wiss. Hilfskraft Universität Kaiserslautern  
1994 - 1995 wiss. Mitarbeiter, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken  
1995 - 1999 Doktorand, DLR-Stuttgart, Institut für Verbrennungstechnik  
(ehemals Institut für Physikalische Chemie der Verbrennung)  
seit 1999 wiss. Mitarbeiter, DLR-Stuttgart