

3 Experiment

3.1 Einleitung

Die experimentelle Durchführung zur Konzentrationsbestimmung von CH- und CN-Radikalen im Graphit-Verbrennungsreaktor sollen hier beschrieben und meßspezifische Einzelheiten näher betrachtet werden. Absolute Konzentrationsbestimmungen wurden mithilfe der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt. Unter Verwendung der zeitaufgelösten LIF-Spektroskopie zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute des LIF-Signals und Eichung des Detektionssystems mittels Raman-Kalibration an Stickstoff konnten so erstmals quantitative Meßwerte erzielt werden, die in Kap. 4 vorgestellt werden.

3.2 Verbrennungsreaktor

Die Brennkammer ist im Gegensatz zu einem regulären McKenna-Brenner mit einer im Durchmesser verringerten Brennerkopf-Sinterplatte (Abb. 3.2a) von lediglich zwei anstelle sechs cm ausgestattet. Der zylindrische Brennerkopf besteht aus der Bronze-Sintermatrix (Siperm B20) zur Sicherstellung einer vorgemischten laminaren Strömung, der darin eingebetteten Kupfer-Wasserkühlung in spiralförmiger Form sowie der vorgelagerten Brenngas-Mischkammer. Die Abdichtung zwischen Gehäusedeckel (V4 A Stahl) und Boden (V4 A Stahl) erfolgt über eine Teflon-Ringdichtung.

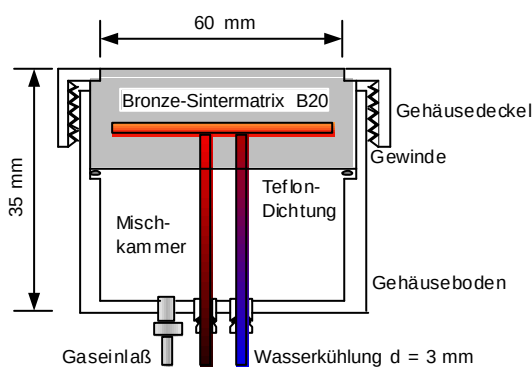


Abb. 3.2a: Querschnittansicht des McKenna-Brennerkopfs

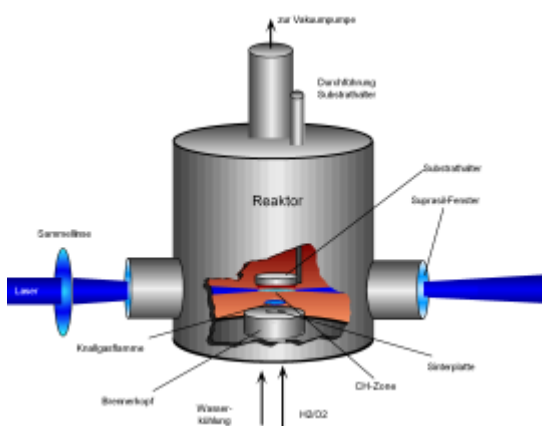


Abb. 3.2b: Gesamtansicht des Verbrennungsreaktors

Vier Suprasilfenster ($\varnothing$ 7 cm, Heraeus-Qualität 1) mit einer konstanten Transmission von 90 % im sichtbaren bis in den nahen UV-Bereich (> 200 nm) gestatten den optischen Zugang für laserspektroskopische Diagnosen. Für die unabhängige Kontrolle der Brenn- (CH_4 , H_2 , O_2), Dotierungs- (NO) und Raman-Kalibrationsgase (N_2) wurden Flußmesser der Firma Millipore (ehemals Tylan) eingesetzt. Im Abstand von 2,5 cm zum Brennerkopf befindet sich an dem Stahl-Substrathalter ($\varnothing$ 5 cm, 0,7 cm dick, V4 A Stahl), das quadratische Graphitsubstrat ($3,2 \times 3,2 \times 0,2$ cm) Typ R 8340 der Firma SGL Carbon mithilfe von Titanschrauben und -haltern befestigt. Für die Aufnahme von Höhen- und Seitenprofile der CH- bzw. CN-Schichten, steht die gesamte Brennkammer auf zwei unabhängig gelagerten X-Y-Ebenen, die ein räumliches Verschieben ermöglichen. Die Dimensionen der Brennkammer sind in Abb. 3.2c dargestellt.

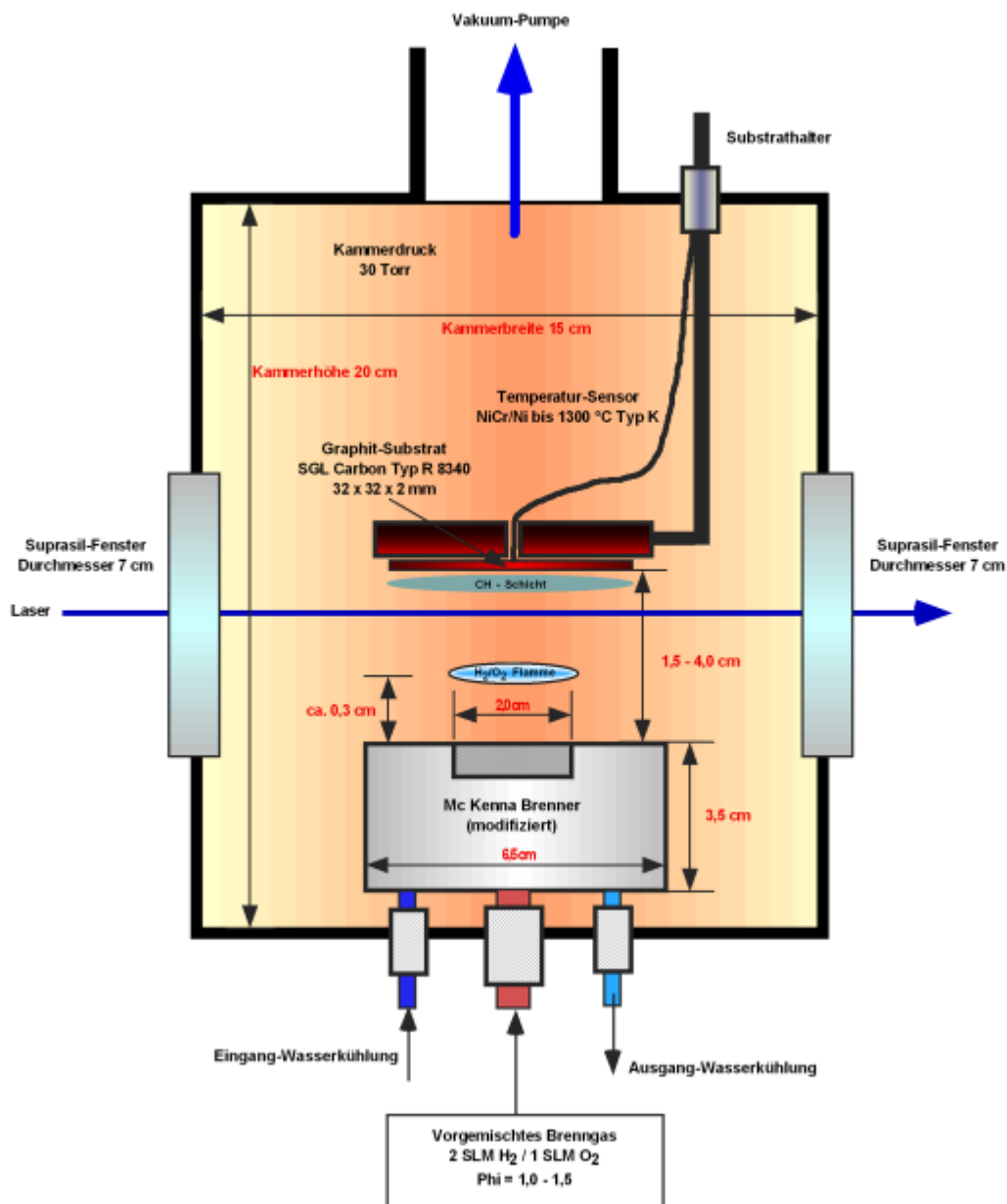


Abb. 3.2c: Querschnittansicht des gesamten Verbrennungsreaktors

Zündvorgang

Vor dem eigentlichen Zünden wurde der Substrathalter abseits des Brennerkopfes gedreht, um den Zünddraht (V4 A Stahl) direkt über die Sintermatrix zu positionieren. Die Zündeinheit besteht aus dem Zündfunkengenerator (etwa 50000 V), einer handelsüblichen Zündkerze (Champion J-99) als Schnittstelle zwischen Labor und Reaktorinnerem und dem in einer Vakuumquetschdurchführung gekapselten und bis kurz vor die Sintermatrix mit einer Quarzkapillare isolierten Edelstahlzünddraht. Da eine direkte Zündung mit dem Wasserstoff/Sauerstoff-Gasgemisch selbst im eingestellten Druckbereich von 30 Torr noch sehr heftig und materialbelastend abläuft, wurde zunächst mit einem Methan/Sauerstoff-Gasgemisch gezündet und anschließend auf die H_2/O_2 -Flamme umgestellt. Bei einem Kammerdruck von 30 Torr wurde ein Gasfluß von 2 SLM O_2 und 0,2 SLM CH_4 eingestellt (SLM = Standard Liter pro Minute). Nach der Zündung zog man den Zünddraht vom Brennerkopf weg und drehte den Substrathalter mittig über die blau leuchtende CH_4/O_2 -Flamme (s. Abb. 3.2d).

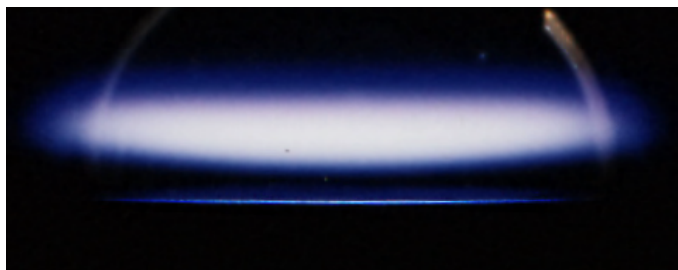


Abb. 3.2d: Die blau leuchtende CH_4/O_2 -Starterflamme

Durch den Einbau eines Thermoelements (Thermocoax, Inconel, NiCr/Ni, Typ K) in den Substrathalter und dem daran angeschlossenen Temperatursensor/-wächter, war die Kontrolle der im Anschluß eingestellten Knallgasflamme gewährleistet. Im Falle eines Erlöschens der im Niederdruck unsichtbaren H_2/O_2 -Flamme ertönte bei Unterschreitung einer bestimmten Solltemperatur ein Signalton, der ein rechtzeitiges manuelles Abschalten des weiterhin einströmenden Knallgasgemisches veranlassen sollte. Dasselbe Thermoelement wurde zur Temperaturbestimmung der zur Knallgasflamme abgewandten Seite des Graphitsubstrats verwendet. Die Umstellung der blau leuchtenden CH_4/O_2 -Flamme auf die unsichtbare H_2/O_2 -Flamme erfolgte schrittweise durch abdrehen des CH_4 -Gasfluß auf Null und aufdrehen des H_2 -Gasfluß auf die gewünschte Stöchiometrie. Die Zusammensetzung und Qualität der verwendeten Gase gibt Tab. 3.2a an.

Gas/Typ	Reinheit [Vol. %]	O ₂ [vpm]	N ₂ [vpm]	H ₂ O [vpm]	KW [vpm]	H ₂ [vpm]	CO ₂ [vpm]	KW C ₂ -C ₄ [vpm]	Ar [vpm]	Kr / Xe [vpm]	N ₂ O [vpm]	NO ₂ [vpm]
H ₂ /5.0	> 99,999	< 1	< 5	< 5	< 0,1	-	< 0,1	-	-	-	-	-
O ₂ /4.5	> 99,995	-	< 20	< 5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 10	< 5	-	-
CH ₄ /2.5	> 99,5	< 100	< 600	-	-	< 2000	-	< 1500	-	-	-	-
N ₂ /5.0	> 99,996	< 5	-	< 5	< 0,5	-	-	-	< 30	-	-	-
NO/2.5	> 99,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 2000	< 2000

Tab. 3.2a: Reinheitsgrad der Verbrauchsgase

Graphitsubstrat

Das in dieser Studie untersuchte Graphit der Firma SGL Carbon GmbH (Typenbezeichnung: R 8340), wird im industriellen Einsatz unter der Bezeichnung "wirtschaftliche Schruppmarke" geführt. Nachfolgend sind in Tab. 3.2b die technischen Daten des Werkstoffs aufgeführt:

Dichte [g · cm ⁻³]	Porosität [%]	Korngröße [μm]	Porengröße [μm]	Permeabilität [cm ² · sec ⁻¹]	Härte Rockwell B
1,72	15	15	2,0	15 · 10 ⁻²	80 HR 10/100
Biegefestigkeit [N · mm ⁻²]	Elastizitätsmodul [kN · mm ⁻²]	Widerstand [μΩ · m ⁻¹]	Wärmeleitfähigkeit [W · m ⁻¹ · K ⁻¹]	Wärmeausdehnung (20 – 200°C) [K ⁻¹]	Aschewert [%]
45	10,5	12	90	2,9 · 10 ⁻⁶	0,2

Tab. 3.2b: Technische Daten des verwendeten Graphitsubstrats

Ein Foto des unbehandelten Graphitwafers zeigt Abb. 3.2e:

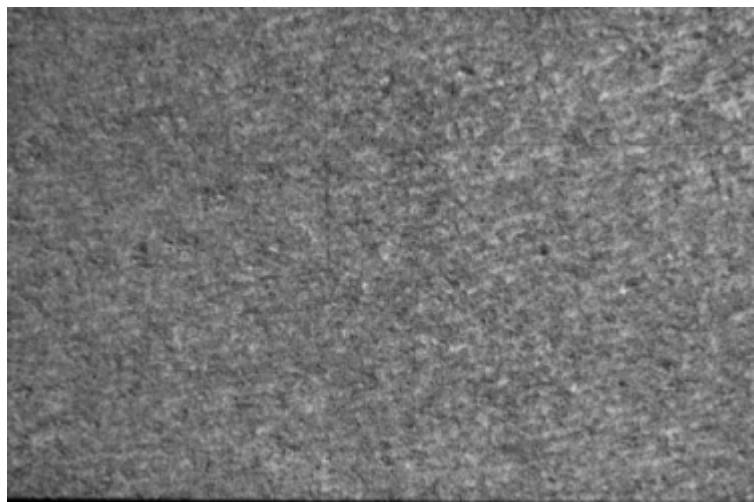


Abb. 3.2e: Unbehandelter Graphit-Wafer mit 30-facher Vergrößerung); die Riefen stammen vom Zuschneiden auf 32 x 32 x 2 mm

Stöchiometrien und Zusammensetzungen der Knallgasflammen

Eine gute Meßbarkeit an CH- und CN-Radikalen war bei brennstoffreichen und stöchiometrischen Knallgasstöchiometrien gegeben. Tab. 3.2c zeigt die eingestellten Meßbedingungen:

Stöchiometrie Φ	H ₂ [SLM]/[%]	O ₂ [SLM]/[%]	NO [SLM]/[%]	Druck [Torr]	Gesamtfluß [SLM]	Gasaustritts- geschwindigkeit [m · s ⁻¹]
1,0	2,0/66,67	1,0/33,33	0,054/1,8	30	3,054	4,03
1,5	2,25/75	0,75/25	0,054/1,8	30	3,054	4,03

Tab. 3.2c: Gasflußeinstellungen der jeweiligen Verbrennungsbedingungen

Simulationen der Knallgasflammen für die eingestellten Stöchiometrien zeigen die Graphen in Abb. 3.2f. Aufgeführt werden Temperatur- und Spezieskonzentrationen, soweit sie vom Simulationscode (MixFla-Code, 1-D) berücksichtigt werden können. Folgende Ausgangsparameter wurden festgelegt: Druck = 30 Torr, Gaseinlaßtemperatur = 293 K, Gaseinströmgeschwindigkeit = 4,03 m · s⁻¹, Brennerkopfdurchmesser = 2 cm, sowie eine eindimensionale Flammengeometrie. Zudem wurde der Einfluß der Thermodiffusion in die Simulation einbezogen.

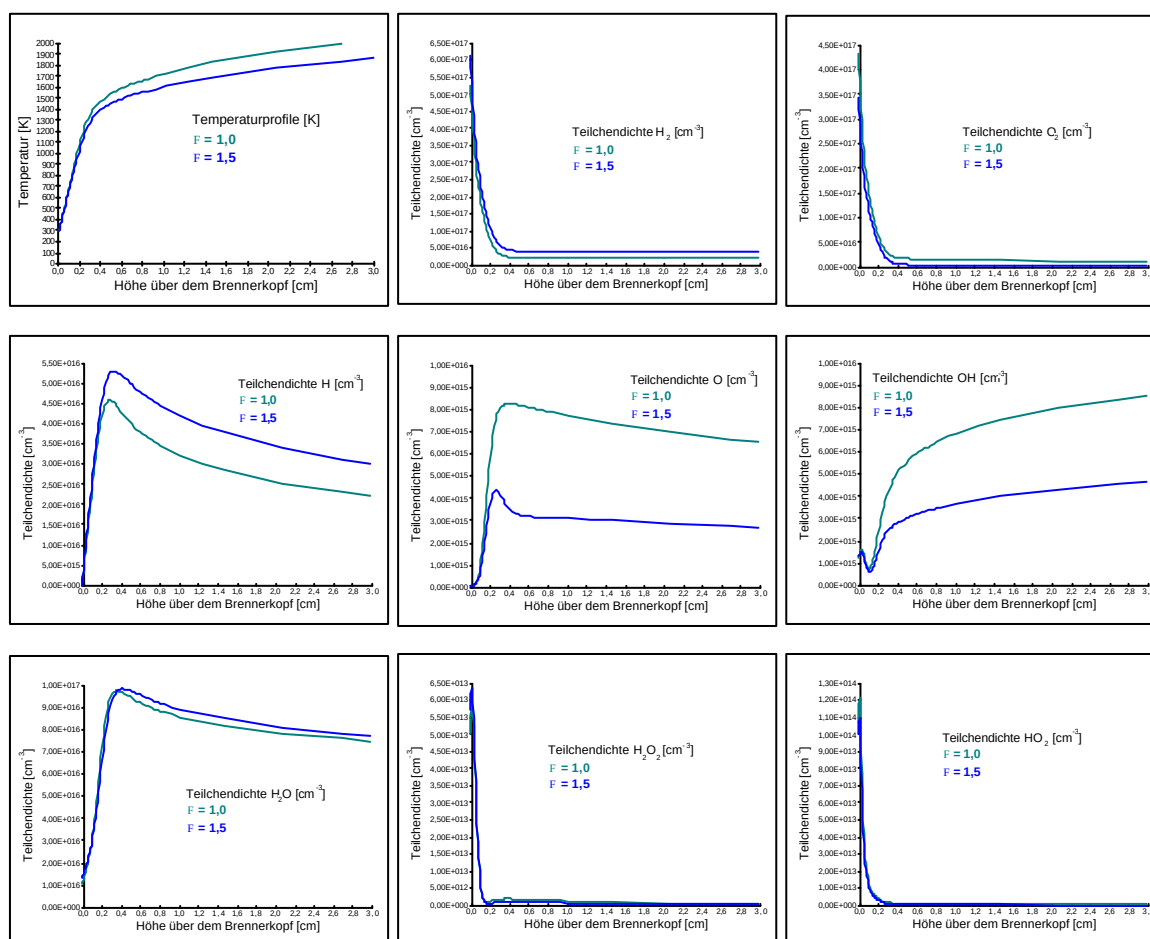


Abb. 3.2f: Simulation der Spezies- und Temperaturprofile der verwendeten Knallgasflammen

3.3 Lasersystem

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau beschrieben, welcher für die optische Anregung der CH- und CN-Radikale eingesetzt wurde. In Abb. 3.3b ist eine schematische Gesamtübersicht der Geräte und Apparate gezeigt, die während der Experimente verwendet wurden. Die einzelnen Komponenten und ihre Funktionen werden nun näher beschrieben.

Ein Trigger-Generator (SRS DG 535) dient als Taktgeber für den Excimer-Laser, das Oszilloskop, den Boxcar-Integrator und den A/D-Wandler. Alle vier Geräte werden via BNC-Kabel mit einer Wiederholrate von 10 Hz ohne Zeitverzögerungen parallel angesteuert. Der Excimer-Laser (Lambda Physik, LPX 200, 10 ns Pulsbreite), gefüllt mit XeCl, pumpt mit diesem Takt den Farbstofflaser. Die experimentellen Betriebsbedingungen bei 308 nm waren 17 kV Zündspannung und eine Ausgangsleistung von etwa 220 mJ. Die Farbstoffkreisläufe des Lasers (Lambda Physik FL 3002, $0,4 \text{ cm}^{-1}$ Bandbreite, vertikal polarisiert) waren mit dem Farbstoff BBQ (S. Abb. 3.3a) in Dioxan gefüllt. Das Maximum des Tuning-Bereichs (367 bis 405 nm) des Laserfarbstoffs liegt bei 388 nm. Die Ansteuerung des Schrittmotors für das Tuning-Gitter (Grating) zur Durchführung eines Fluoreszenzanregungsscans verlief über eine IEEE-Datenbusleitung (GPIB) die mit der zentralen Rechneinheit (PC, Pentium, interne Steuerungskarte: National Instruments, AT GPIB/TNT ASSY 181830-01 Rev. D) verbunden war.

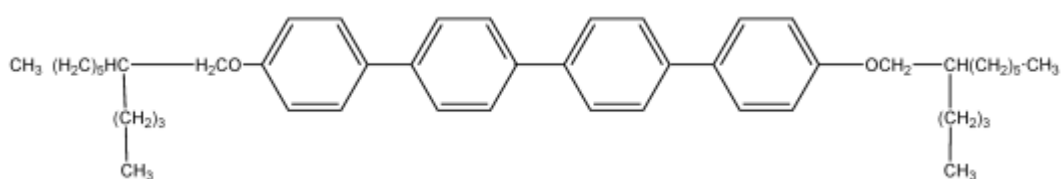


Abb. 3.3a: Laserfarbstoff BBQ (4,4'-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-quaterphenyl)

Zur zeitlichen Koordination der Ansteuerung von Farbstofflasergitter und Datenauslese aus dem Boxcar-Integrator wurde eine Software auf LabView™-Basis der Firma National Instruments entwickelt und auf das vorliegende System angepaßt.

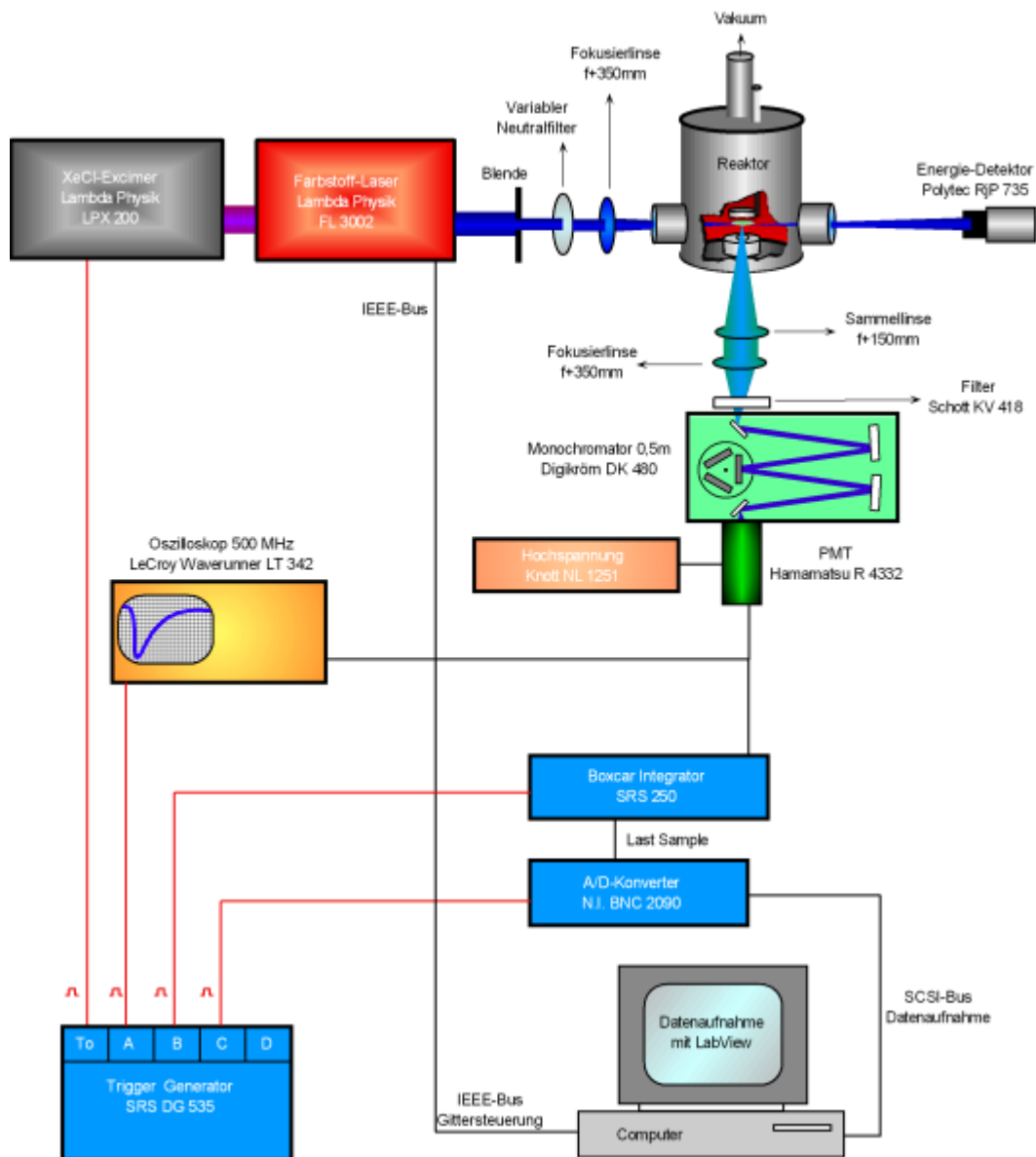


Abb. 3.3b: Optischer Gesamtaufbau (LIF Spektroskopie)

Nach Auskopplung des Laserstrahls aus dem Farbstofflaser passierte dieser zunächst eine Blende, anschließend einen variablen/zirkularen Neutralsichtfilter (LOT Oriol), um die gewünschte Laserenergie exakt einzustellen und wurde kurz vor Eintritt in den Verbrennungsreaktor mit einer Sammellinse ($f = + 350 \text{ mm}$) auf einen Durchmesser

von 260 μm (ermittelt über Knife-Edge Methode) fokussiert. Damit war eine genügend hohe räumliche Auflösung für die schmale Konzentrationsverteilung der Radikale sichergestellt. Die Energie des Lasers wurde mit einem pyroelektrischen Detektor der Firma Polytec (Typ RjP 735) auf gegenüberliegender Seite des Einkoppelfensters instantan beobachtet. Durch den Neutraldichtefilter konnten so Energieschwankungen infolge des nicht exakt linearen Tunigverlaufs des Laserfarbstoffs und der variablen Reaktorposition während des Experiments, korrigiert und damit vernachlässigt werden. Die während der Reaktion erzeugten CH- und CN-Radikale wurden durch den Laser angeregt und emittierten das zu messende Fluoreszenzlicht in alle Raumwinkel.

3.4 Detektionseinheit

Die Bündelung des emittierten Fluoreszenzlichts erfolgte über zwei Sammellinsen mit Brennweiten von $f = + 150$ und $f = + 350$ mm. Erstere, um das emittierte Fluoreszenzlicht parallel zu führen, letztere, um die gesamte Fläche des im Monochromator befindlichen Gitters durch Positionierung im doppelten Abstand zur Brennweite, auszuleuchten. Direkt vor dem Monochromatorschlitz diente ein Langpass-Kunststoffverbundfilter (Schott, KV 418) zum Ausblenden des Anregungslasers vom eigentlichen Fluoreszenzsignal. Die extreme Flankensteilheit und sehr gute Block- bzw. Transmissionseigenschaft verdeutlichen die in Abb. 3.4a gemessene Filtercharakteristik, aufgenommen mit einem UV/VIS Spektrometer (Varian, Cary 500 Scan). Während der Aufnahme eines Fluoreszenz-Anregungsspektrums stand der Monochromator (Digikröm, DK 480, 0,5 m, Czerny-Turner Anordnung) auf 0 nm, also offen, und die Schlitzöffnungen an Eingangs- und Ausgangsseite betrugen 2000 μm . Als Photonenverstärker befand sich direkt hinter dem Ausgangsschlitz ein

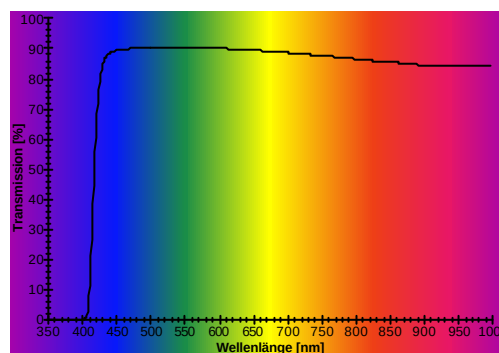


Abb. 3.4a: Filterkurve des Langpassfilters KV 418

PMT (**P**hoto-**M**ultiplier-**T**ube) der Firma Hamamatsu, Typ R 4332, das durch sehr geringes elektronisches Grundrauschen und hohe lineare Signalempfindlichkeit im Bereich von 200 bis 500 nm optimale Voraussetzungen für den experimentellen Einsatz bot. Eine Hochspannungsversorgung (Knott, NL 1251) speiste die Photoverstärkerspannung mit typischen 800 V. Der im PMT erzeugte Photostrom

wurde via BNC-Kabel an einen Boxcar-Integrator (SRS 250) geleitet. Dessen Aufgabe war die schnelle Integration des übermittelten Fluoreszenzsignals innerhalb eines eingestellten Zeitfensters (Gate, typische Breite 400 ns, Delay 120 ns). Parallel dazu konnte das nichtintegrierte LIF-Signal über ein BNC-Kabel an einem 500 MHz Oszilloskop (LeCroy, Waverunner LT 342) beobachtet werden, um zusätzliche Sicherheit zu der im PC erfolgten Spektrenaufnahme zu erhalten. Die Signalform auf dem Display des Oszilloskops entspricht der in Abb. 3.3b eingezeichneten Funktion. Der aus dem Boxcar gelieferte Datenwert wurde über ein BNC-Kabel in einen Analog/Digital-Wandler (National Instruments, BNC 2090) eingespeist, der die konvertierten Digitalinformationen an eine interne Datenaufnahmekarte (National Instruments, AT-MIO-16-XE-10) weiterleitete. Unter Verwendung der Meß- und Regelsoftware LabView™ 4.0 (National Instruments) und einem darauf entwickelten Programm zur Datenerfassung der Fluoreszenzsignale konnten sowohl die gemessenen Rotationsschwingungsspektren von CH und CN als auch die Emissionsspektren aufgezeichnet, für spätere Auswertungen am PC archiviert und über die Netzwerkanbindung an weitere Rechner zur Verfügung gestellt werden. Eine Bildschirmaufnahme des Daten- und Steuerungsprogramms zeigt Abb. 3.4b.

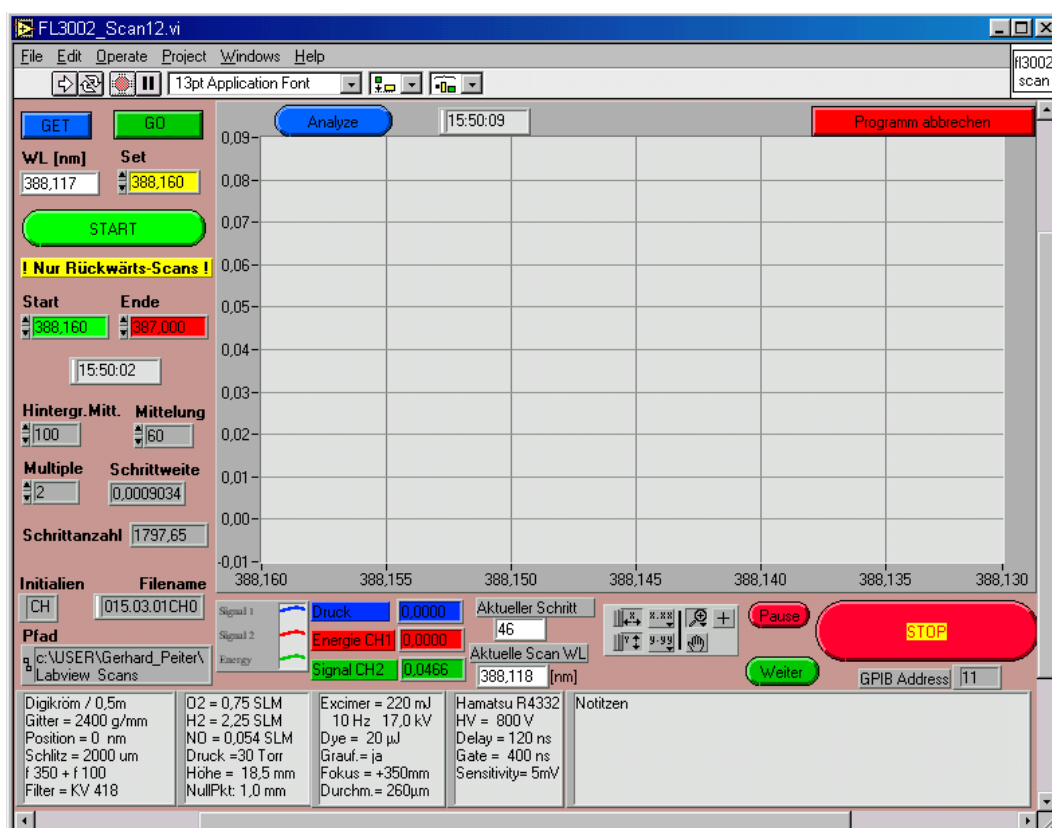


Abb. 3.4b: Bildschirmaufnahme der Steuerungs- und Datenaufnahmesoftware auf LabView™-Basis

3.5 Nachweis von CH-Radikalen

Durch Anregung des $[R_1(4)]$ -Rotationsübergangs in der $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,0)]$ -Schwingungsbande bei 387,4 nm wurde die Konzentrationsverteilung von CH untersucht. Der Nachweis erfolgte durch die Detektion der Fluoreszenzbanden bei $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,1)]$, $[A^2\Delta-X^2\Pi (0,0)]$ und $(1,1)$ im Wellenlängenbereich von 420 bis 440 nm [Bern91, Zach95, Cart98]. Ein Langpassfilter (Schott, KV 418) unterdrückte das Streulicht des Lasers. Die Fluoreszenzemission bei $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,1)]$ beträgt etwa 3,5 % der gesamten Emission. Infolge schneller Stoßprozesse im Anschluß der Anregung, verläuft ein Energietransfer vom höheren elektronischen B-Zustand zum niedrigeren elektronischen A-Zustand, wodurch A ($v = 1$)- und A ($v = 0$)-Zustände besetzt werden. Detaillierte Untersuchungen von Garland et al. [Garl85] zeigten, daß nach Anregung des $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,0), N = 4]$ -Rotationszustands, 21 % der gesamten Fluoreszenz vom Zustand A aus emittiert werden. Weil das Verhältnis der Einsteinkoeffizienten für spontane Emission A_{21} von (0,1) und (0,0) nur 0,018 beträgt [Luqu96b], ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ dieses Detektionsschemas wesentlich größer, als die Detektion der $[A^2\Delta-X^2\Pi (0,1)]$ -Fluoreszenz nach der Anregung von $[A^2\Delta-X^2\Pi (0,0)]$. Da der diagonale Nachweis durch Detektion der $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,0)]$ -Rotationsbande nach $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,0)]$ -Anregung durch Laserstreulicht und Rayleigh-Streuung gestört wird, ist somit die Anregung bei $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,0)]$ und Detektion der gesamten Fluoreszenz ab 420 nm am günstigsten. Eine Simulation dieses detektierten Fluoreszenzbereichs zeigt Abb. 3.5a.

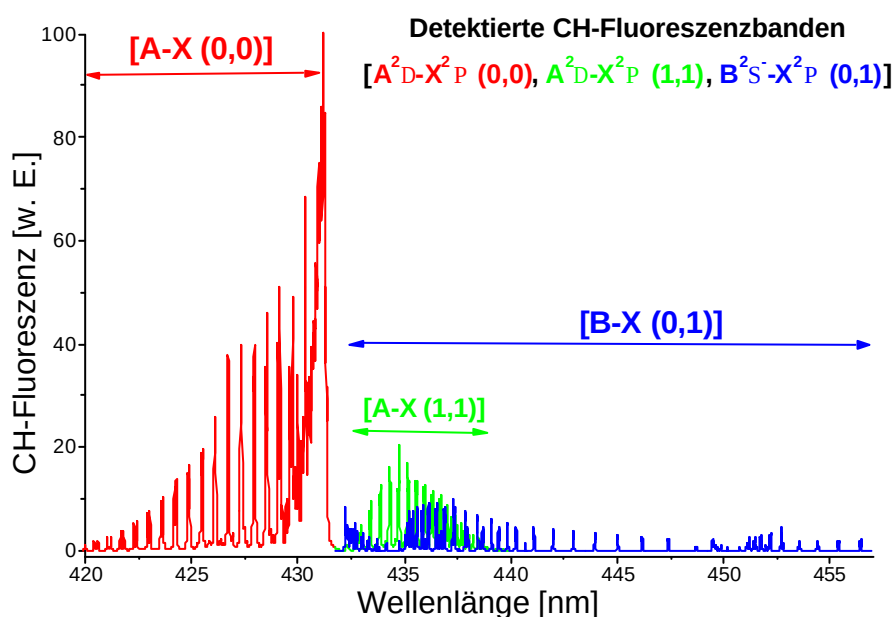


Abb. 3.5a: Simulation [Luqu96] der $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,1)]$, $[A^2\Delta-X^2\Pi (0,0)]$ und $(1,1)$ -CH-Fluoreszenzbanden, die nach LIF-Anregung des $[R_1(4)]$ -Übergangs in der $[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,0)]$ -Bande, detektiert wurden

Der elektronische B-Zustand prädissoziiert durch eine Potentialbarriere, so daß die Prädissoziationsraten der einzelnen Rotationszustände stark variieren und sehr groß sein können. Rotationsschwingungszustände im B-Zustand mit Quantenzahlen N größer als 10 zeigen eine starke Prädissoziation [Luqu00]. Um dies auszuschließen, wurde der $[R_1(4)]$ -Übergang gewählt. Zudem zeigt er sowohl eine geringe Temperaturabhängigkeit von der Grundzustandsbesetzung (s. u.), als auch eine gute Unterscheidbarkeit von benachbarten Übergängen sowie eine genügend große Signalintensität für seine Detektion. Ein Potentialdiagramm von CH für das Anregungs- und Detektionsschema inklusive deren beteiligten Schwingungsniveaus zeigt Abb. 3.5b:

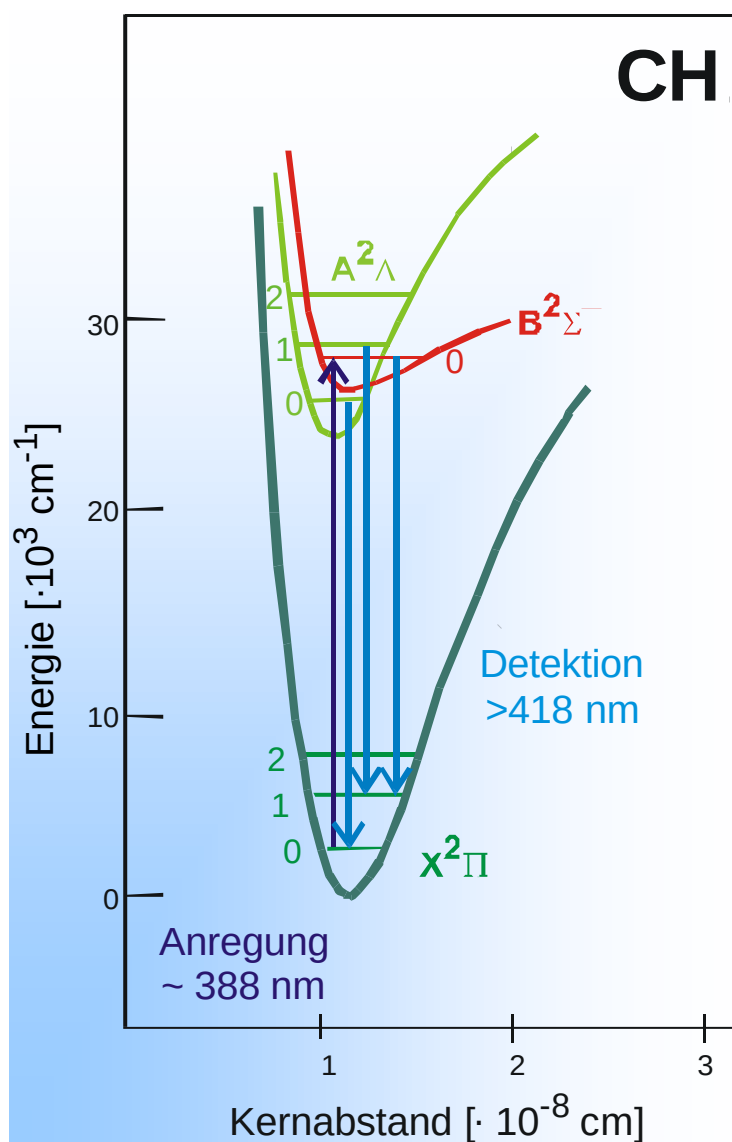


Abb. 3.5b: CH-Potentialdiagramm mit den beteiligten Schwingungsniveaus bei der Anregung bzw. Detektion

Die Temperaturabhängigkeit des [R₁(4)]-Übergangs

Sie wird durch Gleichung 3.5.a [Eckb96] gegeben mit:

$$f_{B_{rot,J''}}^T = \frac{h \cdot c \cdot B_{rotX}}{k_B \cdot T_{rot}} \cdot g_i \cdot (2J''+1) \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot B_{rotX} \cdot J'' \cdot (J''+1)}{k_B \cdot T_{rot}}} \quad (3.5a)$$

mit $f_{B_{rot,J''}}^T$ = Rotationsbesetzungsverteilung, h = Planck-Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit, B_{rotX} = Rotationskonstante des Grundzustandes X, k_B = Boltzmann-Konstante, T_{rot} = Temperatur, g_i = Entartung, J'' = Rotationsquantenzahl des anzuregenden Grundzustandes X und e = Euler-Zahl.

Für die Linienbezeichnung ergibt sich:

[R₁(4)]: Der Rotationsübergang im R-Zweig ($\Delta J = +1$, mit $\Delta J = J' - J''$) aus dem Rotationsniveau $K'' = 4$ des Grundzustandes (hier $X^2\Pi$) mit der Rotationsquantenzahl des unteren Zustandes $J'' = N'' + 0,5$ (wegen Index ₁). $(2J'' + 1)$ entspricht der Entartung des Rotationsniveaus N'' . Es ergibt sich:

$$[R_1(4)]: K = 4 \rightarrow J'' = N'' + 0,5 = 4,5$$

Die daraus erhaltene Besetzungsverteilung kann durch Multiplizieren mit Hundert auf die prozentuale Besetzung der CH-Radikale im elektronischen Grundzustand X, die sich im Schwingungsniveau $v'' = 0$ und im Quantenzustand $J'' = 4,5$ befinden, umgewandelt werden (Abb. 3.5c):

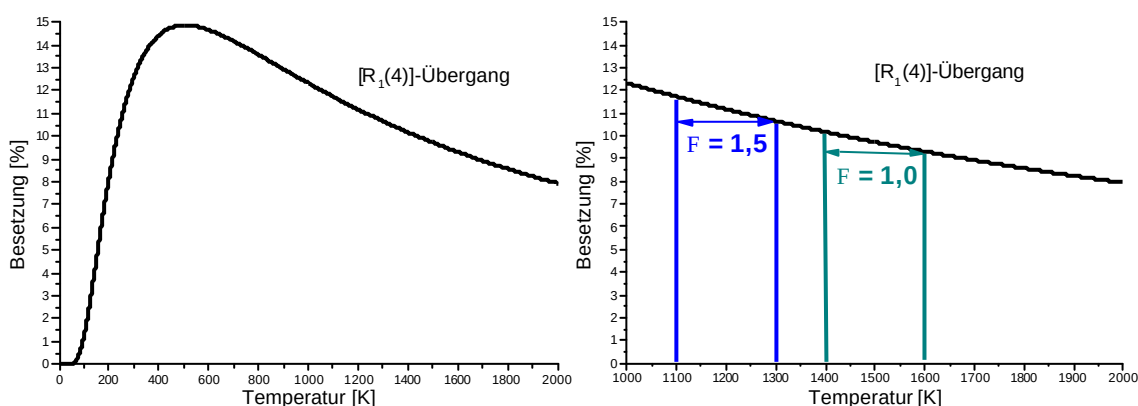


Abb. 3.5c: Temperaturabhängige, prozentuale Besetzung des [CH X, $v = 0$, $N = 4$]-Rotationszustands; links: über den Temperaturbereich der Knallgasflammenmodellierung (Abb. 3.2f) rechts: im gemessenen Temperaturbereich (Kap. 3.8) der Gasphase über dem Graphit

Die Identifizierung und Zuordnung der $[R_1(4)]$ -Linie, erfolgte über ein gemessenes Anregungsspektrum des $[B^2\Sigma^-X^2\Pi(0,0)]$ -Übergangs im nahezu gesamten R-Zweig (R_1 / R_2 , $N = 1$ bis 11). Das so erhaltene experimentelle Rotationsschwingungsspektrum in Abb. 3.5d (oben) konnte dann mit der Spektrensimulation [Luqu96] verglichen und verifiziert werden.

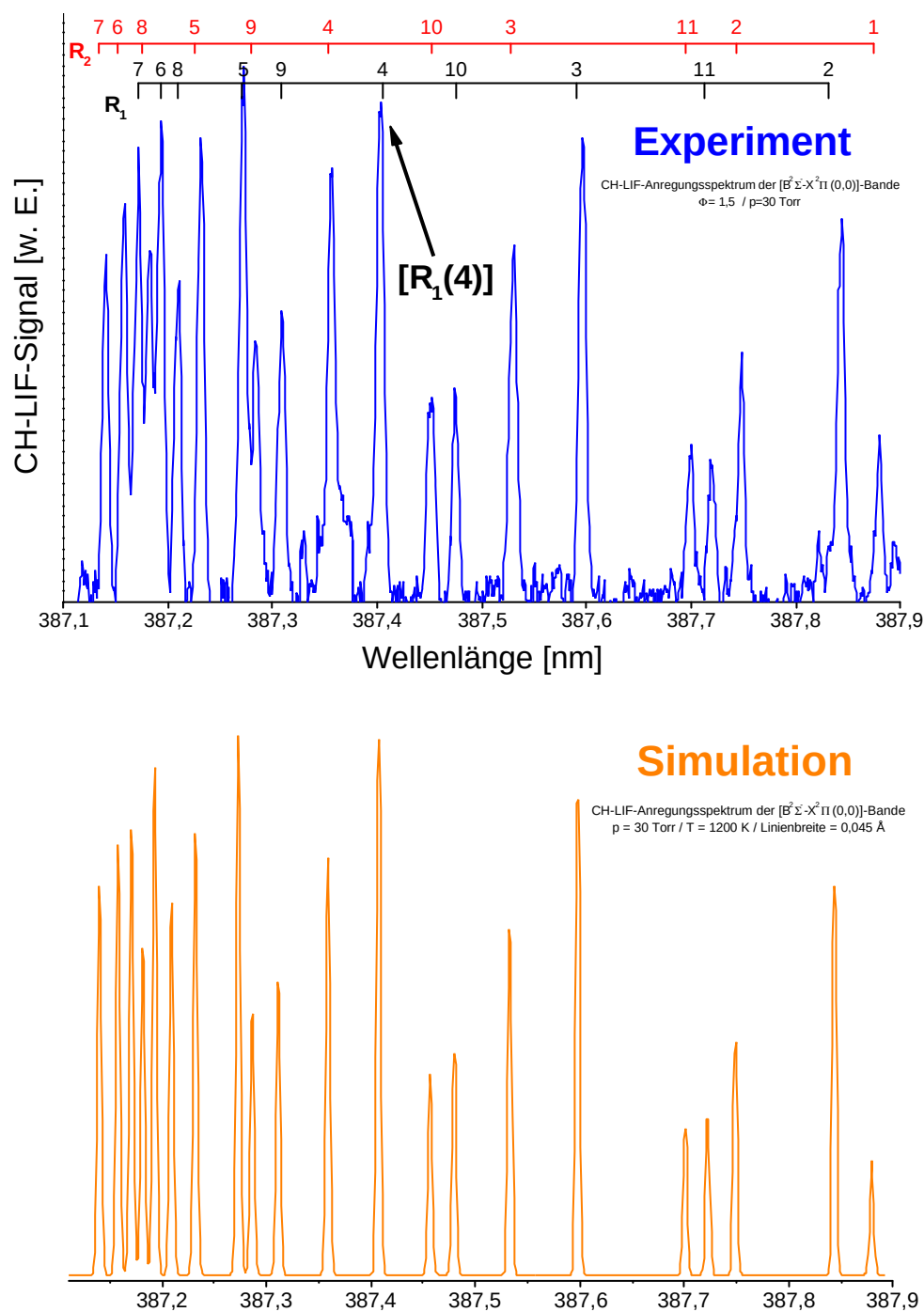


Abb. 3.5d: Vergleich zwischen den CH-LIF-Anregungsspektren der $[B^2\Sigma^-X^2\Pi(0,0)]$ -Bande
oben: Experiment
unten: Lifbase-Simulation [Luqu96]

3.5.1 Relative Konzentrationsbestimmung

Um lineare LIF-Spektroskopie zu gewährleisten, wurde eine Linearitätsmessung während der Anregung des $[R_1(4)]$ -Übergangs aufgenommen (Abb. 3.5.1a). Im Hinblick auf größtmögliche Signalintensität und lineare Meßbedingungen wurde die Anregungsenergie des Farbstofflasers auf 20 μJ festgelegt. Vergleichende Messungen mit einer bereits sehr gut charakterisierten Methan/Sauerstoffflamme [Cros00], unter

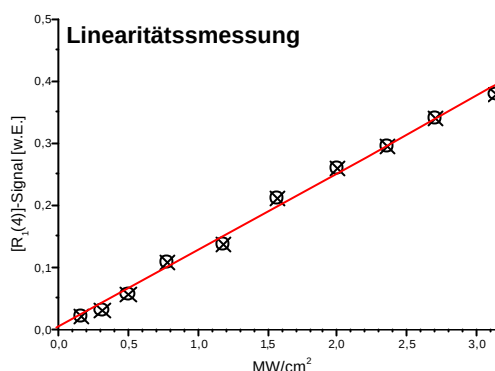


Abb. 3.5.1a: CH-Fluoreszenzintensität des $[B^2\Sigma^- X^2\Pi (0,0)]$ - $[R_1(4)]$ -Rotationsübergangs in Abhängigkeit von der Laserintensität

denselben Meßeinstellungen, wie sie für die Graphitverbrennung verwendet wurden, zeigten ebenfalls die Linearität des CH-Fluoreszenzsignals in Abhängigkeit von der Laserintensität. Mit diesen Einstellungen (s. Kap. 3.2 bis 3.4) wurden so relative CH-LIF-Signale für die Knallgasstöchiometrien $\Phi = 1,5$ und $\Phi = 1,0$ in seitlicher Richtung und bei verschiedenen Höhenpositionen gemessen. Ein typischer Graph eines Höhenscan anhand des $[R_1(4)]$ -Übergangs gibt Abb. 3.5.1b wieder.

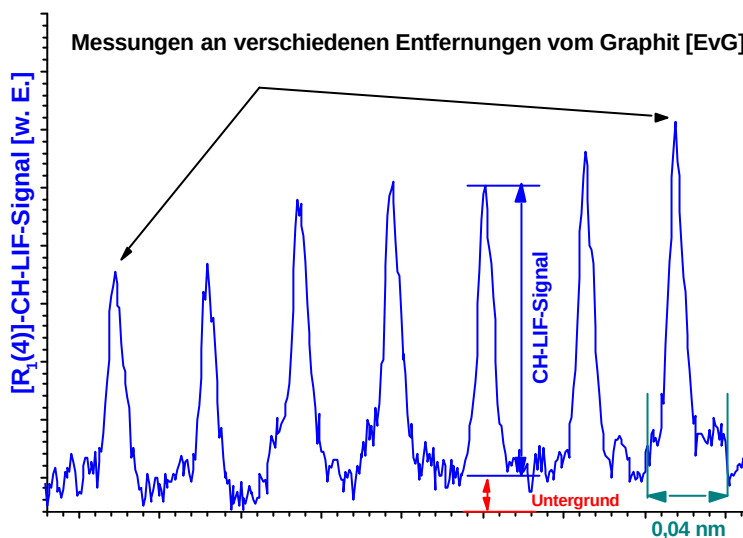


Abb. 3.5.1b: Anregungsspektren der $[R_1(4)]$ -Linie bei verschiedenen Entfernungen vom Graphit [EvG]

Zu erkennen ist die

Varianz der Signalhöhen in Abhängigkeit von der Position des Anregungslaserstrahls in Bezug auf seine Entfernung zum Graphit (EvG) als Fixpunkt. Der Nullpunkt wurde bestimmt, indem der Verbrennungsreaktor auf eine Höhe positioniert wurde, auf welcher der Laserstrahl gerade den Graphit "streift". Im Oszilloskop war dies durch den sehr starken Anteil an Laser-Streustrahlung erkennbar. Die Nullposition der seitlich aufgenommenen Konzentrationsprofile war richtig eingestellt, wenn der Laserstrahl das quadratische Graphitsubstrat, welches diagonal zum Strahlverlauf auf dem Substrathalter fixiert wurde, genau an zwei gegenüberliegenden Eckpunkten traf.

3.5.2 Absolute Konzentrationsbestimmung

Die Intensität des LIF-Signals ist unter anderem proportional zur Sammeleffizienz α der Detektionseinrichtung ($\alpha = \Omega \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot l$; Ω = Raumwinkel der Detektion, ε = Eichfaktor, η = photoelektrische Effizienz des PMT, l = effektive optische Anregungs-Weglänge = V/A_L , V = Probenvolumen, A_L = Laserdurchmesser). Um α und die darin enthaltenen Größen möglichst einfach bestimmen zu können, wird das vom Laser inelastisch, an einer bekannten Konzentration von Stickstoff, gestreute Licht (Ramanstreuung) detektiert. Hierbei ist zu beachten, daß derselbe optische Aufbau und dieselbe Elektronik wie bei der LIF-Messung verwendet wird. Da die Signalintensität der Ramanstreuung ebenfalls proportional zu den Größen der Detektionseinrichtung ist, kann mit Hilfe einer bekannten Menge an Stickstoff die Sammeleffizienz α bestimmt werden. Zusammen mit den anderen bekannten Größen (Einstein-Koeffizienten, Lebensdauern, spektrale Breite des Lasers, Boltzmann-Faktoren etc.), können daraufhin die absoluten Spezieskonzentrationen aus der LIF-Signalintensität berechnet werden. Das erste Stokes-Raman-Signal von Stickstoff nach Anregung bei 390 nm wird identisch zu der CH-Fluoreszenz ab 420 nm detektiert. Das hat gegenüber der Detektion der Rayleighstrahlung den Vorteil, daß sowohl die Detektionsempfindlichkeit, als auch die Filtereigenschaften nicht zusätzlich korrigiert werden mußten. Dadurch konnte exakt dasselbe optische Setup verwendet werden, wie in der Messung der LIF-Signale, wobei die Kalibrationsmessung sofort im Anschluß durchgeführt werden konnte. Der für die nachfolgend beschriebene Auswertung notwendige Raman-Streuquerschnitt von Stickstoff $\left[\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \right]_{390\text{nm}}$ bei Anregung im Bereich von 390 nm wurde mithilfe der Formel (3.5.2a) nach Eckbreth [Eckb96], berechnet:

$$\left[\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \right]_{390\text{nm}} = \left[\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \right]_{337\text{nm}} \cdot \left[\frac{(\nu_{390\text{nm}} - \nu_{\text{N}_2\text{-Shift}})^4}{(\nu_{337\text{nm}} - \nu_{\text{N}_2\text{-Shift}})^4} \right] = 184877 \cdot 10^{-30} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sr}} \right] \quad (3.5.2a)$$

$$\text{mit } \left[\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega} \right]_{337\text{nm}} = 3,5 \cdot 10^{-30} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sr}} \right] = \text{Raman-Streuquerschnitt von Stickstoff bei 337 nm,}$$

$\nu_{390\text{nm}}$ = Frequenz des Laserlicht bei 390 nm = $7,69231 \cdot 10^{14}$ [Hz], $\nu_{\text{N}_2\text{-Shift}}$ = Frequenz des N_2 -Stokes-Shift = $6,9921 \cdot 10^{13}$ [Hz], $\nu_{337\text{nm}}$ = Frequenz des Laserlicht bei 337 nm = $8,90208 \cdot 10^{14}$ [Hz].

Die starke Wellenlängenabhängigkeit des Raman-Streuquerschnitts von Stickstoff zeigt Abb. 3.5.2a.

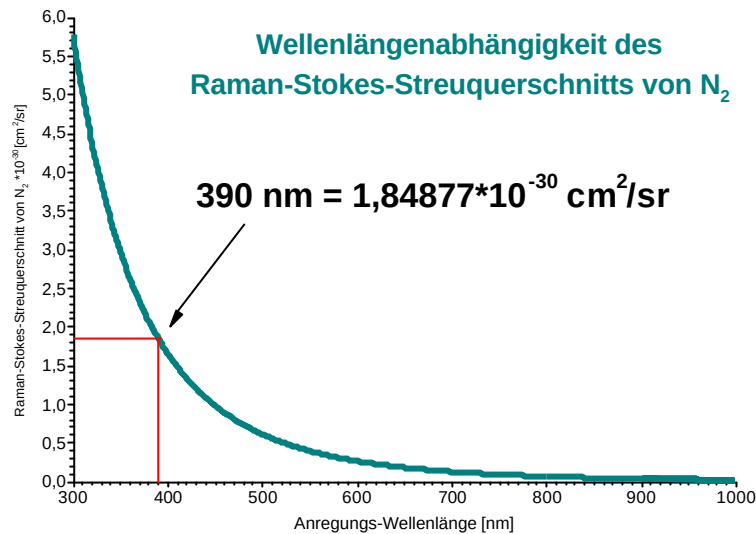


Abb. 3.5.2a: Wellenlängenabhängigkeit des Raman-Stokes-Streuquerschnitts von Stickstoff; berechnet nach einer Formel aus Eckbreth [Eckb96]

Die Aufnahme der Kalibrationskurve durch die Raman-Streuung an Stickstoff erfolgte für verschiedene Laserenergien. Durch Auftragen der Laserenergie gegen das Stokes-Signal und linearem Fit durch den Koordinatenursprung erhält man so eine Gerade,

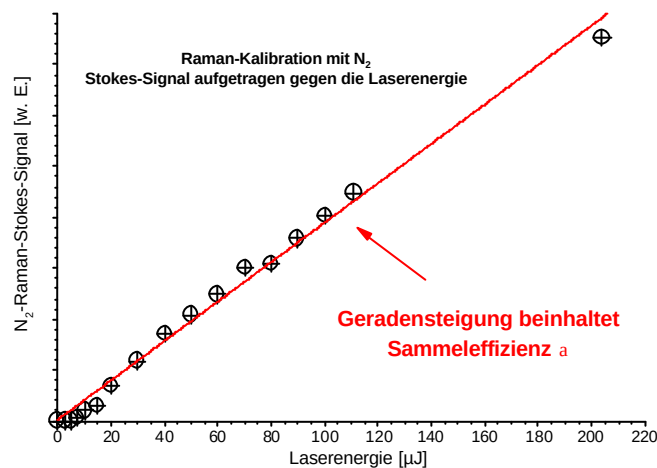


Abb. 3.5.2b: Raman-Stokes-Streusignal von N₂ in Abhängigkeit von der Laserenergie; die Sammeffizienz α ist in der Geradensteigung enthalten

deren Steigung die Sammeffizienz α des Detektionssystems beinhaltet. Abb. 3.5.2b zeigt den so erhaltenen Graph. Die Geradengleichung der linearen Fitfunktion in Abb. 3.5.2b lautet:

$$Y_{\text{Raman}} = m \left[\frac{1}{h \cdot c \cdot \nu_{\text{Raman}}} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \cdot N_{\text{N}_2} \cdot \alpha \right] \cdot X[E_{\text{Laser}}] \quad (3.5.2b)$$

Da alle Parameter (s. u.) bis auf die Sammeleffizienz α bekannt sind, wird Gleichung 3.5.2b nach α aufgelöst. Damit das lineare LIF-Signal nun nach einem Schema von Luque et al. [Luqu96b] in absolute Konzentrationen umgewandelt werden kann, setzt man die so erhaltene Sammeleffizienz in Gleichung 3.5.2c ein:

$$I_{\text{LIF}} = N_{\text{CH}} \cdot f_{\text{B}}^{\text{T}} \cdot \frac{B_{12}}{4 \cdot \pi \cdot c} \cdot \frac{\Gamma}{\Delta \nu_{\text{Laser}}} \cdot \frac{\tau_{\text{eff}}}{\tau_0} \cdot E_{\text{Laser}} \cdot \alpha \quad (3.5.2c)$$

Eine Gesamtübersicht über die angewandten Formeln und Parameter zur Umwandlung der relativen Konzentrationen in absolute zeigt Abb. 3.5.2c. Das CH-LIF-Signal [I_{LIF}] steht mit der Konzentration an CH [N_{CH}] in folgender Beziehung:

$$I_{\text{LIF}} = N_{\text{CH}} \cdot f_{\text{B}}^{\text{T}} \cdot \frac{B_{12}}{4 \cdot \pi \cdot c} \cdot \frac{\Gamma}{\Delta \nu_{\text{Laser}}} \cdot \frac{\tau_{\text{eff}}}{\tau_0} \cdot E_{\text{Laser}} \cdot \alpha$$

$$I_{\text{Raman}} = \frac{1}{h \cdot c \cdot \nu_{\text{Raman}}} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \cdot N_{\text{N}_2} \cdot E_{\text{Laser}} \cdot \alpha$$

$\alpha = \text{Sammeleffizienz} = \Omega \cdot \varepsilon \cdot \eta \cdot l$

Abb. 3.5.2c: Verknüpfung der Formeln um aus relativen Konzentrationen mithilfe der Raman-Stokes-Kalibration an Stickstoff, absolute Konzentrationen zu berechnen

Hier die Auflistung aller Parameter aus den Formeln in Abb. 3.5.2c:

I_{LIF}	= gemessenes CH-LIF-Signal	[w. E.]
N_{CH}	= zu bestimmende CH-Teilchendichte	[cm ⁻³]
f_{B}^{T}	= Boltzmann-Faktor	

Mit $f_{B\text{vib}}^T$ = Schwingungsbesetzungsverteilung gegeben als:

$$f_{B\text{vib}}^T = \frac{e^{-\frac{v'' \cdot h \cdot c \cdot v_e}{k_B \cdot T}}}{Q_{\text{vib}}} \quad \text{mit} \quad Q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot v_e}{k_B \cdot T}}}$$

Q_{vib} = Schwingungszustandssumme	
e = Euler-Zahl	= 2,71828
v'' = Schwingungs-QZ des Grundzust. X	= 0
h = Planck-Konstante	= $6,626 \cdot 10^{-34}$ [J · s]
c = Lichtgeschwindigkeit	= $3 \cdot 10^8$ [m · s ⁻¹]
v_e = elektron. Grundzustandsenergie X	= 285850 [m ⁻¹]
k_B = Boltzmann-Konstante	= $1,38 \cdot 10^{-23}$ [J · K ⁻¹]
T = Temp. (Kap. 3.8)	[K]

Mit $f_{B\text{rot}}^T$ = Rotationsbesetzungsverteilung gegeben als:

$$f_{B\text{rot}}^T = \frac{h \cdot c \cdot B_{\text{rotX}}}{k_B \cdot T} \cdot g_i \cdot (2 \cdot J'' + 1) \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot B_{\text{rotX}} \cdot J'' \cdot (J'' + 1)}{k_B \cdot T}}$$

B_{rotX} = Rotationskonst. des Grundzust. X	= 1420 [m ⁻¹]
g_i = Entartung	= 4
J''	= 4,5

B₁₂ = Einstein-Koeffizient für induzierte Absorption = $7,671 \cdot 10^{13}$ [cm² · J⁻¹ · s⁻¹]
[Luqu96]

p = Kreiszahl = 3,14159

c = Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^8$ [m · s⁻¹]

G = Überlappungsintegral = 0,63

Dn_{Laser} = spektrale Breite des Lasers = 0,4 [cm⁻¹]

t_{eff} = effektive Strahlungslebensdauer = 29 ± 5 [ns]

t₀ = natürliche Strahlungslebensdauer = 550 [ns]
([Luqu96])

E_{Laser} = Laserenergie = $20 \cdot 10^{-6}$ [J]

a = Sammeleffizienz

= (aus Kalibrationsmessung des N₂ - Raman-Stokes Shift)

= $\Omega \cdot \epsilon \cdot \eta \cdot l$ Ω = Raumwinkel der Detektion

ϵ = experimenteller Faktor

η = photoelektrische Effizienz des PMT

l = effektive optische Anregungs-Weglänge

h	= Planck-Konstante	$= 6,626 \cdot 10^{-34}$	$[J \cdot s]$
ν_{Raman}	= Raman-Stokes Detektionswellenzahl	$= 2,3225 \cdot 10^4$	$[cm^{-1}]$
$\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}$	= Raman-Streuquerschnitt von N_2 (390 nm)	$= 1,84877 \cdot 10^{-30}$	$[cm^2 \cdot sr^{-1}]$
N_{N_2}	= Teilchendichte an N_2	$= 2,474 \cdot 10^{19}$	$[cm^{-3}]$

Die erhaltenen CH-Konzentrationen werden auf 100 % skaliert, da man in dem hier angewendeten Detektionsschema ($[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,0)]$ ausgeblendet) nur etwa 24,5 % der gesamten emittierten Fluoreszenz registrieren kann. Der Anteil der detektierten Übergänge an der emittierten Gesamtfluoreszenz beträgt [Garl85]:

$[B^2\Sigma^-X^2\Pi (0,1)]$	3,5 % der gesamten Fluoreszenzemission
$[CH A-X (0,0) \text{ und } (1,1)]$	21 % der gesamten Fluoreszenzemission

Der Einstein-Koeffizient B_{12} [Luqu96], die Kreiszahl π , die Lichtgeschwindigkeit c , das Überlappungsintegral Γ , die spektrale Laserbreite $\Delta\nu_{\text{Laser}}$, die natürliche Strahlungslebensdauer τ_0 [Luqu96], die Laserenergie E_{Laser} , die Planck-Konstante h , die Raman-Stokes Detektionswellenzahl ν_{Raman} , der Raman-Streuquerschnitt $\frac{\delta\sigma}{\delta\Omega}$ [Eckb96] und die Teilchendichte an Stickstoff während der Raman-Kalibrationsmessung N_{N_2} sind bekannte Größen oder können berechnet bzw. aus Tabellen entnommen werden. Die Ermittlung der gemessenen CH-LIF-Signale I_{LIF} wurde bereits in Kap. 3.5.1 beschrieben. Für die Berechnung der Boltzmannfaktoren f_B^T passend zu den jeweiligen Knallgasstöchiometrien wurden die Gasphasentemperaturen verwendet, wie sie in Kap. 3.8 aus den Fluoreszenz-Anregungsspektren ermittelt wurden. Die Bestimmung der effektiven Strahlungslebensdauern τ_{eff} erfolgte mit der in Kap. 3.9 beschriebenen Methode. Der systemabhängige Parameter α ergibt sich aus der Steigung des linearen Fit der Raman-Kalibrationsmessung, wie in Kap. 3.5.2 beschrieben.

Die in Kap. 3.8 ermittelten Temperaturen waren ebenfalls notwendig, um die absoluten Teilchenzahldichten [cm^{-3}], in ppm-Anteile (ppm = **p**arts **p**er **m**illion) umzuwandeln. Dazu mußten sowohl eine Druck- als auch eine Temperaturkorrektur bezüglich der verschiedenartigen Meßbedingungen während der Ramankalibration im Vergleich zu den CH-Messungen durchgeführt werden. Nachfolgende Tab. 35.2a veranschaulicht den Einfluß des geringeren Drucks und der höheren Temperatur während der Verbrennungsexperimente, im Vergleich zu den bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ausgeführten Raman-Kalibrationen, in Bezug auf die Teilchendichtekorrekturen:

Art der Messung	Stöchiom. Φ	Temp. [K]	Druck [Torr]	Reduzierung der Teilchendichte durch die Temperatur	Reduzierung der Teilchendichte durch den Druck	Korrekturfaktor
Raman	-	293	750	-	-	-
CH (fett)	1,5	1200	30	Auf etwa $\frac{1}{4}$	Auf etwa $\frac{1}{25}$	$\frac{1}{100}$
CH (normal)	1,0	1500	30	Auf etwa $\frac{1}{5}$	Auf etwa $\frac{1}{25}$	$\frac{1}{125}$

Tab. 3.5.2a: Korrekturfaktoren für die Umrechnung der CH-Konzentrationen [cm^{-3}] in ppm-Anteile

3.6 Nachweis von CN-Radikalen

Durch Anregung des $[P_{1/2} (13)]$ -Rotationsübergangs in der $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,0)]$ -Schwingungsbande bei 388,1 nm wurde die Konzentrationsverteilung von CN untersucht. Der Nachweis erfolgte durch die Detektion der Fluoreszenzbande bei $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,1)]$ im Wellenlängenbereich von 420 bis 422 nm. Wie bei den CH-Messungen unterdrückte derselbe Langpassfilter (Schott, KV 418) das Streulicht des Lasers. Da der diagonale Nachweis durch Detektion der $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,0)]$ -Rotationsbande nach $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,0)]$ -Anregung durch Laserstreulicht und Rayleigh-Streuung gestört wird, ist somit die Anregung bei $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,0)]$ und Detektion der gesamten Fluoreszenz bei $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,1)]$ ab 420 nm am günstigsten. Eine Simulation dieses detektierten Fluoreszenzbereichs zeigt Abb. 3.6a.

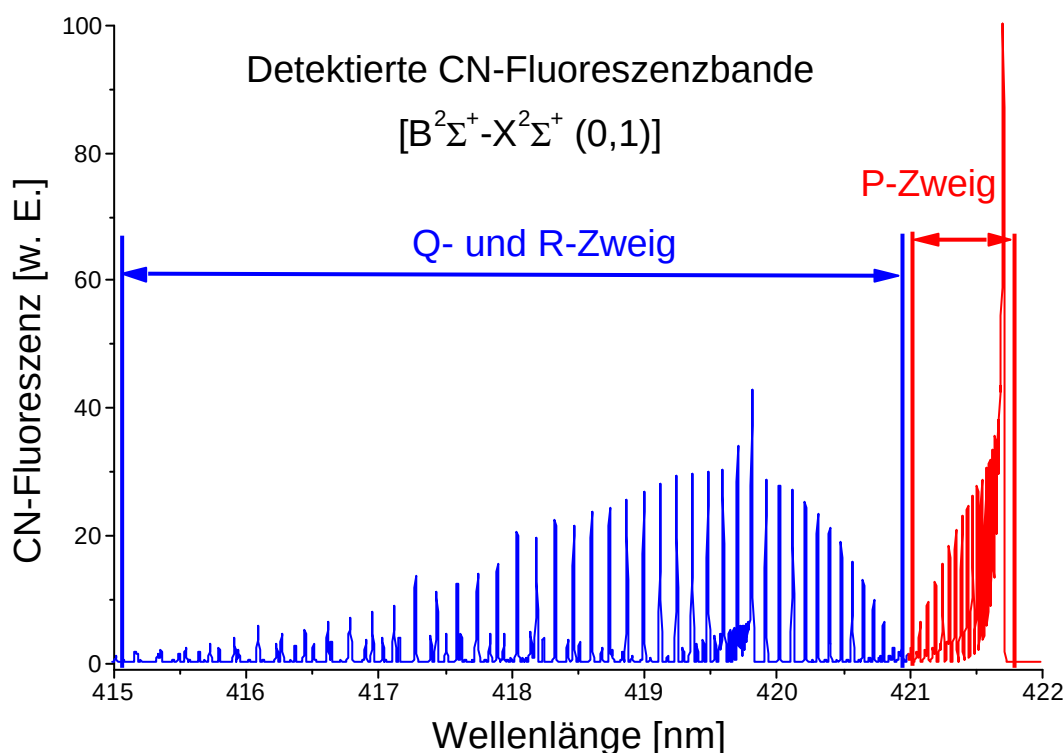


Abb. 3.6a: Lifbase-Simulation [Luqu96];
Detektionsbereich der aufgenommenen CN-Fluoreszenz in der $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,1)]$ -Bande;

Der $[P_{1/2}(13)]$ -Übergang wurde gewählt, weil er sowohl eine geringe Temperaturabhängigkeit von der Grundzustandsbesetzung (s. u.), als auch eine gute Unterscheidbarkeit von benachbarten Übergängen (auch der CH-Übergänge) sowie eine genügend große Signalintensität für seine Detektion besitzt. Nachteilig ist, daß der Übergang nicht vollständig spektral aufgelöst werden kann, da es sich eigentlich um zwei Übergänge handelt $[P_1(13)$ und $P_2(13)]$. Ein Potentialdiagramm von CN für das Anregungs- und Detektionsschema inklusive der beteiligten Schwingungsniveaus zeigt Abb. 3.6b:

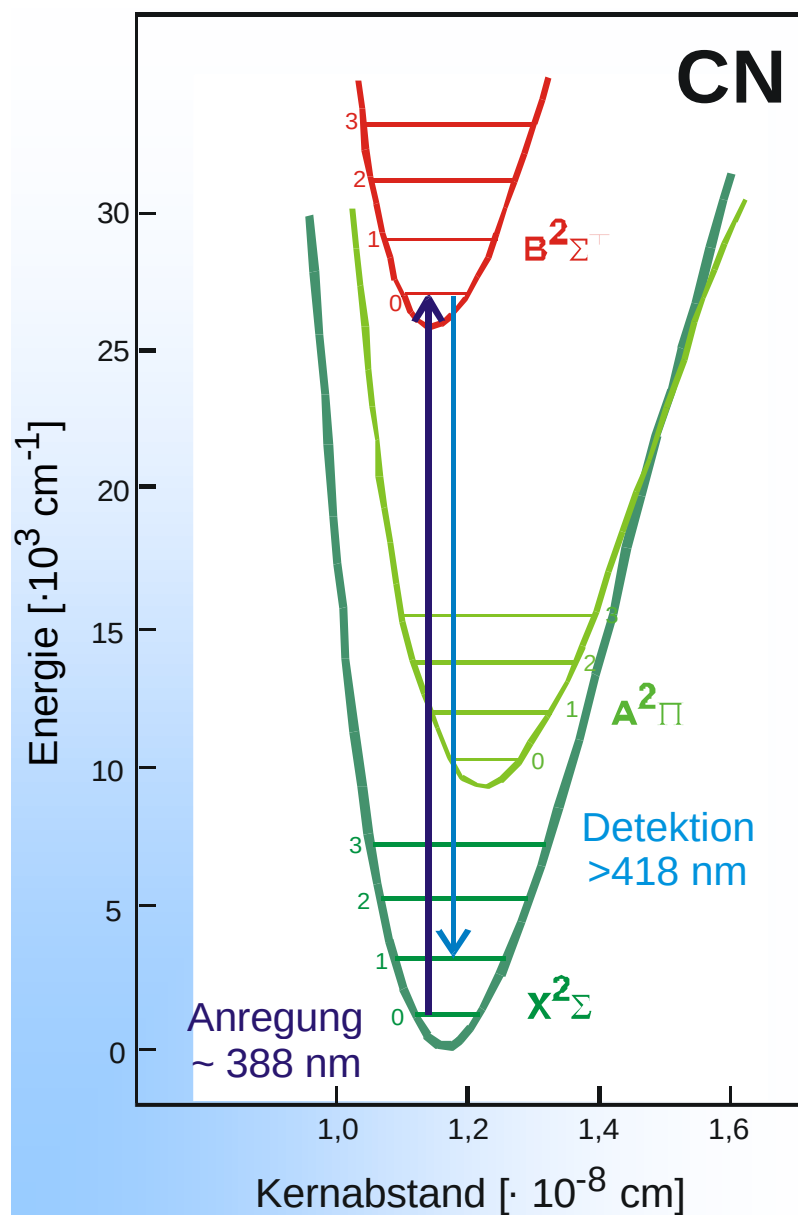


Abb. 3.6b: CN-Potentialdiagramm mit den beteiligten Schwingungsniveaus bei der Anregung bzw. Detektion

Formel 3.5a zur Berechnung der Besetzungsverteilung von CH-Radikalen kann auch für die CN-Spezies angewendet werden. Im elektronischen Grundzustand X des Schwingungsniveaus $v'' = 0$ und dem Rotationsquantenzustand $J'' = 13,5$ bzw. $12,5$ befinden sich in Abhängigkeit von der Gasphasentemperatur die in Abb. 3.6c gezeigten prozentualen Besetzungen des Zustandes:

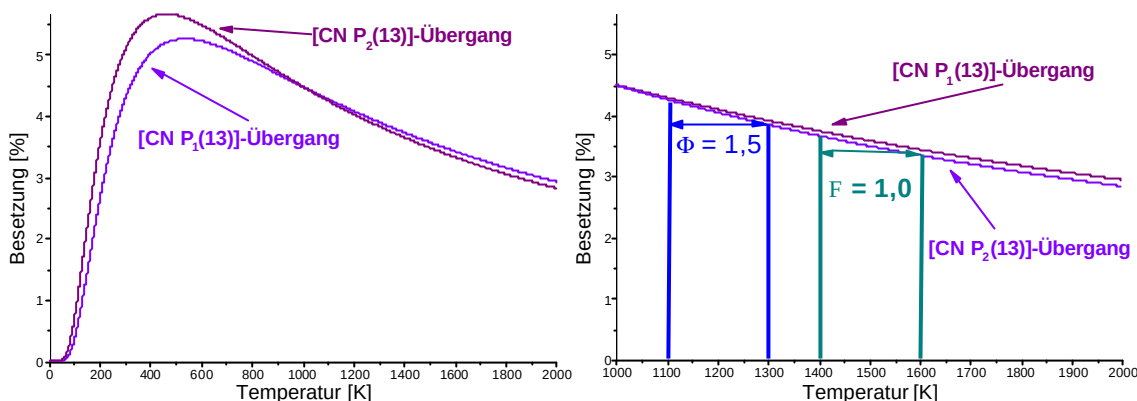


Abb. 3.6c: Temperaturabhängige, prozentuale Besetzung des $[\text{CN X}, v = 0, N = 13]$ -Rotationszustands;
links: gesamter Temperaturbereich der Knallgasflammenmodellierung (Abb. 3.2f)
rechts: gemessenen Temperaturbereich (Kap. 3.8) in der Gasphase über dem Graphit

Die Identifizierung und Zuordnung der $[\text{P}_{1/2}(13)]$ -Linie, erfolgte über ein gemessenes Anregungsspektrum des $[\text{CN B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+ (0,0)]$ -Übergangs im nahezu gesamten P-Zweig. Das so erhaltene experimentelle Rotationsschwingungsspektrum in Abb. 3.6d (oben) konnte dann mit der Spektrensimulation [Luqu96] verglichen und verifiziert werden. An dieser Stelle soll noch einmal daran erinnert werden, daß die Messung der CN-Radikale nur durch die Dotierung von Stickstoffmonoxid (NO) in die Knallgasflamme zu beobachten war. Vergleichende Anregungsspektren zeigten bei undotierter Knallgasflamme kein Vorkommen an CN-Radikalen.

Im Vergleich zu dem gemessenen CH-Spektrum in Abb. 3.5c zeigt sich im experimentellen CN-Spektrum ein größerer Anteil an "Rauschen". Ursache sind zum einen die im Anregungsbereich noch schwach vorhandenen CH-Übergänge (Abb. 3.6e), zum anderen die insgesamt geringere Konzentration an CN-Radikalen und eine starke Lumineszenz zwischen Brenner und Graphitoberfläche aufgrund der NO-Dotierung (Kap. 4.2.1). Insgesamt resultiert daraus ein schlechteres Signal zu Rausch-Verhältnis, wodurch das Schwingungsrotationsspektrum "unschärfer" wird. Möglich wäre zudem eine als Untergrund vorhandene, breitbandige Fluoreszenz von C_3 -Radikalen [Luqu97, Juch98a], die sich im Anregungsbereich von CN stärker bemerkbar macht, als im Falle von CH.

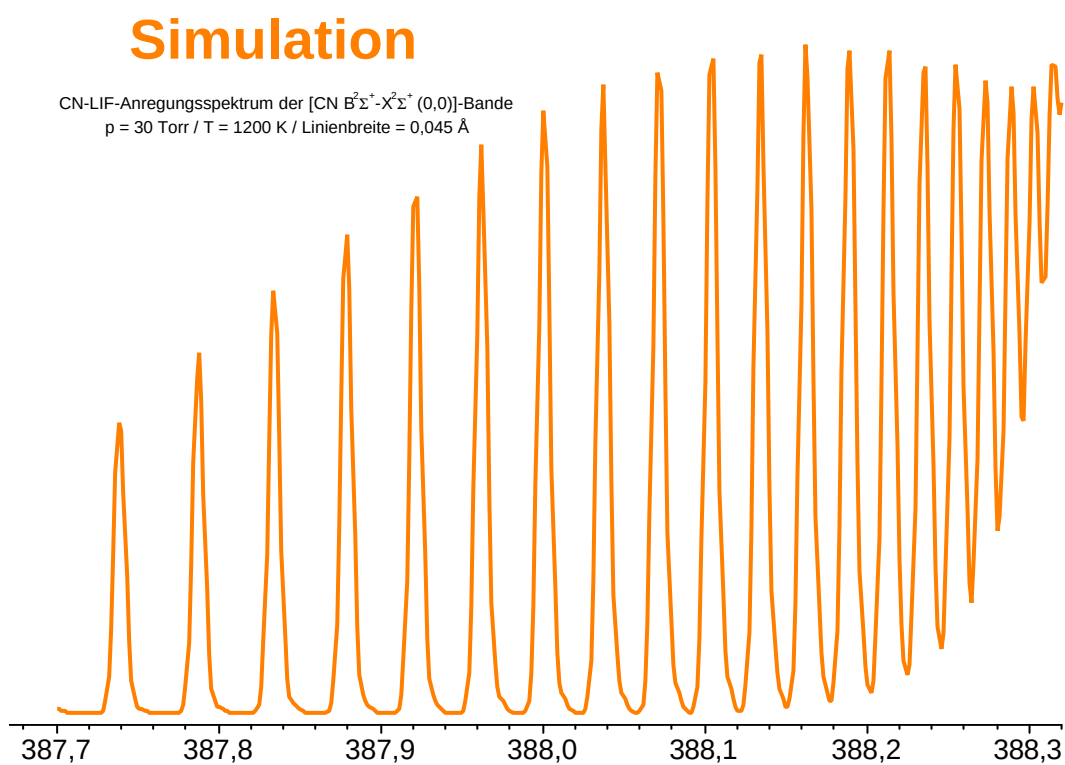
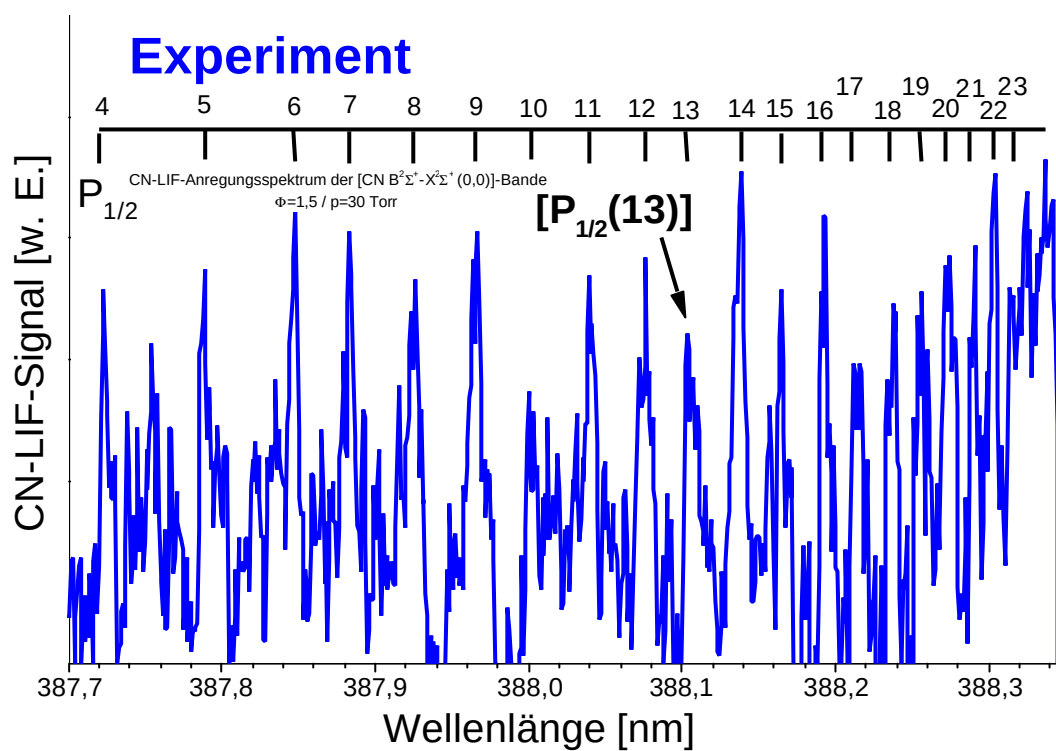


Abb. 3.6d: Vergleich zwischen den CN-LIF-Anregungsspektren der $[B^2\Sigma-X^2\Sigma (0,0)]$ -Bande
 oben: Experiment
 unten: Lifbase-Simulation [Luqu96]

Vergleich zwischen CH und CN:

Überlappung der LIF-Anregungsspektren

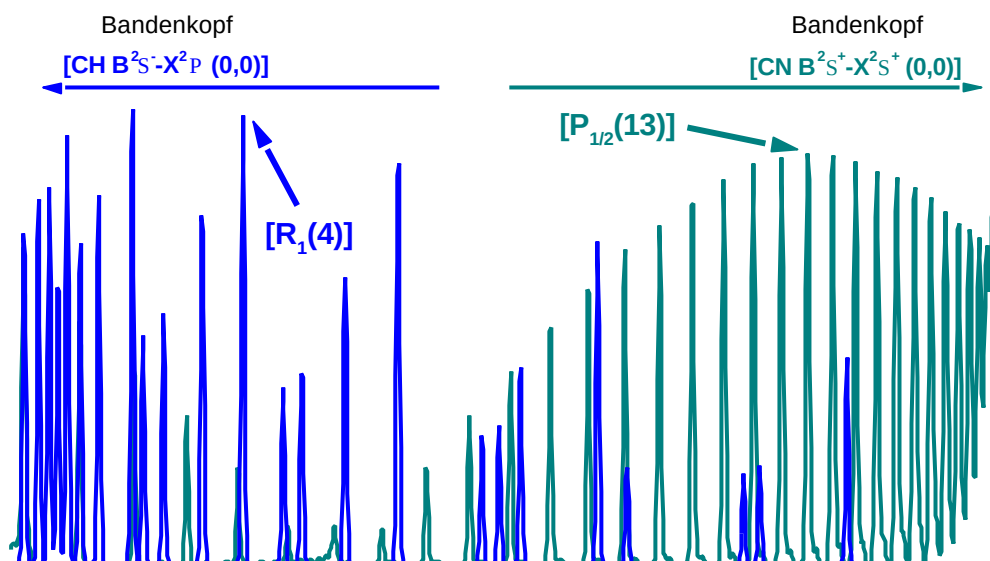


Abb. 3.6e: Gemeinsamer Schwingungs-Rotations-Anregungsbereich von CH und CN der Übergänge $[B-X (0,0)]$

3.6.1 Relative Konzentrationsbestimmung

Um die Linearität der LIF-Spektroskopie im Falle von CN zu gewährleisten wurde, wie bei den Messung an CH-Radikalen, eine Linearitätsmessung während der Anregung des $[P_{1/2}(13)]$ -Übergangs aufgenommen. Bei einer Anregungsenergie des Farbstofflasers von 20 μJ wurden zum einen lineare Meßbedingungen, zum anderen eine gute Signalintensität sichergestellt. Mit diesen Einstellungen (s. Kap. 3.2 bis 3.4) wurden so relative CN-LIF-Signale für die Knallgasstöchiometrien $\Phi = 1,5$ und $\Phi = 1,0$ sowohl in seitlicher Richtung, als auch an verschiedenen Höhenpositionen gemessen.

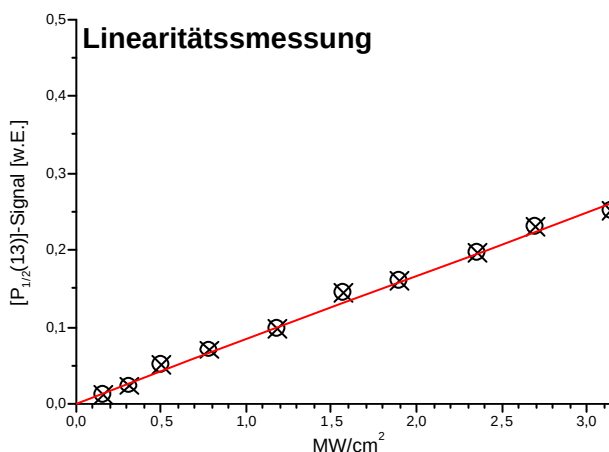


Abb. 3.5.1a: CN-Fluoreszenzintensität des $[B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+ (0,0)]$ - $[P_{1/2}(13)]$ -Rotationsübergangs in Abhängigkeit von der Laserintensität

3.6.2 Absolute Konzentrationsbestimmung

Die Intensität des CN-LIF-Signals hängt von denselben Faktoren ab, wie sie schon für die CH-Spezies beschrieben wurden. Die Kalibration erfolgte mit Raman-Streuung an Stickstoff nach gleichem Schema, wie es auch für die CH-Radikale angewandt wurde. Es soll an dieser Stelle deshalb nicht näher auf beide Punkte eingegangen werden, da in Kap. 3.5.2 ausführlich die Bestimmung absoluter Konzentration erörtert wurde. Die Auflistung der folgenden Parameter und Konstanten ist für die Berechnung der absoluten Konzentrationen der CN-Radikale notwendig. Dabei wurden alle Daten die abweichend von den Werten wie sie für die CH-Kalkulation eingesetzt wurden, aufgeführt (berücksichtigt wurden auch die für die Nebenrechnungen notwendigen Konstanten, Kap. 3.5.2 mit verkleinerter Schriftgröße). Alle nicht aufgeführten Parameter sowie die hier nicht nochmals erwähnten Bezugsquellen können Kap. 3.5.2 entnommen werden.

I_{LIF} = gemessenes CN-LIF-Signal [w. E.]

N_{CN} = zu bestimmende CN-Teilchendichte [cm^{-3}]

f_{B}^{T} = Boltzmann-Faktor

$f_{\text{B}_{\text{vib}}}^{\text{T}}$ = Schwingungsbesetzungsverteilung

v'' = Schwingungs-QZ des Grundzust. X = 0

v_e = elektron. Grundzustandsenergie X = 207110 [m^{-1}]

$f_{\text{B}_{\text{rot}}}^{\text{T}}$ = Rotationsbesetzungsverteilung

B_{rotX} = Rotationskonst. des Grundzust. X = 190 [m^{-1}]

g_i = Entartung = 2

J'' = Rotations-QZ des Grundzust. X = 13

K'' = Rotationszahl des Grundzust. X = 13

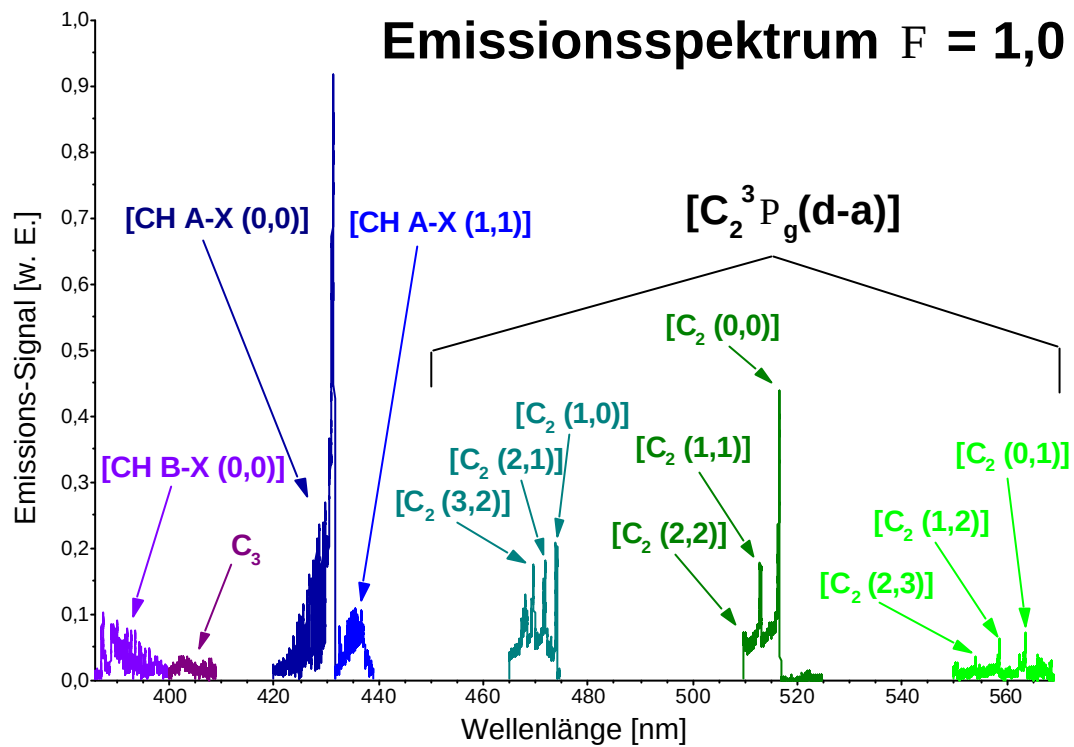
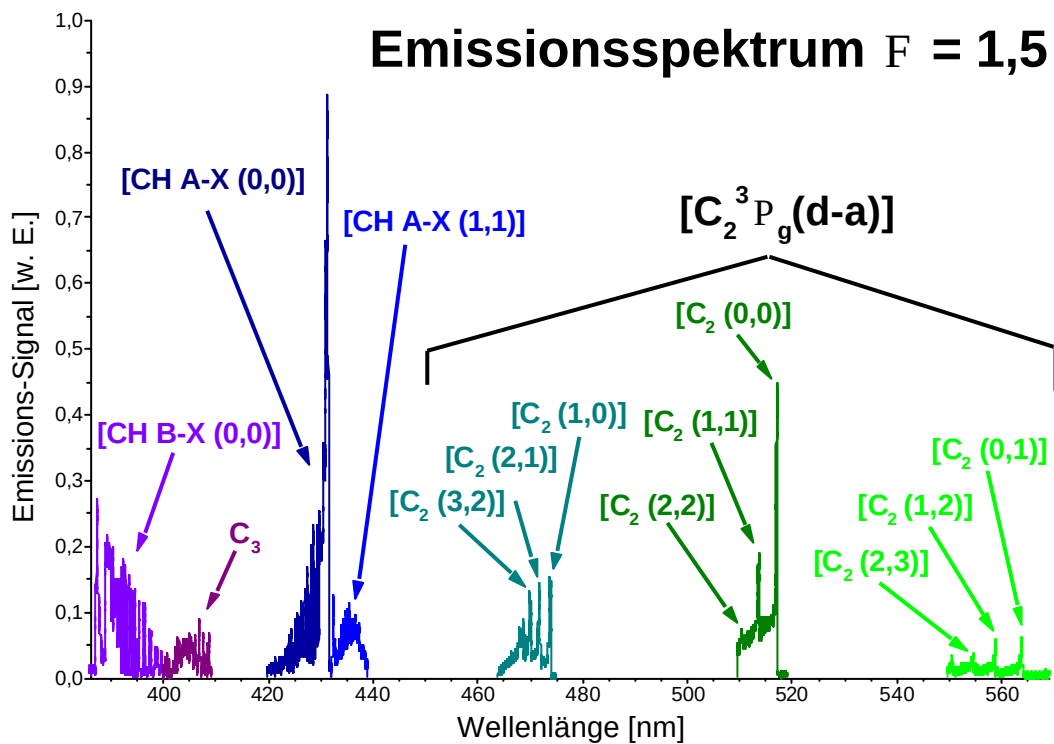
B_{12} = Einstein-Koeffizient für induzierte Absorption = $7,9165 \cdot 10^{14}$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

t_{eff} = effektive Strahlungslebensdauer = 15 ± 5 [ns]

t_0 = natürliche Strahlungslebensdauer = 63 [ns]

3.7 Emissionsspektren

Um ein Gesamtbild über die in Graphitsubstratnähe vorhandenen Verbrennungsspezies zu erhalten, wurden für beide Knallgasstöchiometrien ($\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$) Emissionsspektren aufgenommen. Leider war eine Messung während der NO-Dotierung nicht möglich. Wegen einer starken Lumineszenz (Kap. 4.3) hätten sowohl die Schlitzbreite des Monochromators als auch die Hochspannung des Photoelektronenvervielfachers soweit reduziert werden müssen, daß eine vernünftige Detektion nicht mehr möglich gewesen wäre. Auch der Einbau eines Graufilters vor den Monochromatorschlitz brachte keine Verbesserung, da nicht nur die störende Lumineszenz, sondern die gesamte zu messende Emission der Spezies reduziert wurde. Als bester Kompromiß zwischen hoher spektraler Auflösung und großer Signalintensität wurde für die Aufnahme der Emissionsspektren der Monochromatorschlitz dreihundert Mikrometer geöffnet. Die Hochspannung versorgte den PMT mit 1000 Volt. Der bei den Fluoreszenzspektren verwendete Langpassfilter (KV 418) wurde natürlich aus dem Detektionsstrahlengang vor dem Monochromator entfernt. Da bei Aufnahme der Emissionsspektren kein Boxcar-Integrator notwendig war, wurde um elektronische Störungen zu vermeiden, das PMT-Signal direkt in den A/D-Wandler geleitet. Die Detektion feinaufgelöster Rotationsübergänge erforderte die Einstellung der Scangeschwindigkeit des Monochromatorgitters auf den kleinstmöglichen Wert, ein Nanometer pro Minute. Weil das Graphitsubstrat nach etwa vier Stunden Verbrennungsbedingungen merkbare Abnahme in der Materialstärke zeigte, verkürzt man die Dauer der Emissionsspektren-Aufnahme dadurch, indem nur die eindeutig auf Spezies identifizierbaren Wellenlängenabschnitte abgescannt wurden. Deshalb besitzen die Emissionsspektren Lücken, in denen keine Signaldetektion stattfand. Die Zuordnung der einzelnen Emissionsbereiche erfolgte nach einer Vorlage von Raiche und Jeffries [Raic93]. In den Abb. 3.7a und 3.7b sind die entsprechend den eingestellten Knallgasstöchiometrien aufgenommenen Emissionsspektren gezeigt. Es zeigt sich, daß die beiden Stöchiometrien kaum einen Einfluß auf die Emissionsspektren ausüben. Bis auf eine erhöhte Signalstärke der [CH B-X (0,0)]- und (C₃)-Rotationszweige um etwa Faktor zwei, ist das Spektrum der fetten Knallgasflamme (Abb. 3.7b) nahezu identisch mit der stöchiometrischen Gasmischung in Abb. 3.7a.

Abb. 3.7a: Hochaufgelöstes Emissionsspektrum bei Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,0$ Abb. 3.7b: Hochaufgelöstes Emissionsspektrum bei Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,5$

3.8 Temperaturmessungen

Die Messung der Temperatur erfolgte mit drei verschiedenen Methoden, um an drei verschiedenen Positionen Temperaturdaten zu gewinnen:

1. Gasphasentemperatur aus CH-Rotationsspektren

Die Rotationsbesetzungsverteilung $f_{B_{rotJ''}}^T$ ist definiert als:

$$f_{B_{rotJ''}}^T = \frac{h \cdot c \cdot B_{rotX}}{k_B \cdot T} \cdot g_i \cdot (2 \cdot J'' + 1) \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot B_{rotX} \cdot J'' \cdot (J'' + 1)}{k_B \cdot T}}$$

wenn die Besetzung der Rotationszustände in den einzelnen Schwingungsbanden eine Boltzmannverteilung besitzt. Für die systematische Kartierung der Temperaturen, wurde die Multilinen-Methode verwendet. Über einen größeren Wellenlängenbereich von 387 bis 388 nm wurden so an verschiedenen Abständen zum Graphitsubstrat Fluoreszenz-Anregungsspektren des $[B^2\Sigma^-X^2\Pi(0,0)]$ -Übergangs im nahezu gesamten R-Zweig (R_1/R_2 , $N = 1$ bis 11) aufgenommen. Ein exemplarisches Spektrum zeigt Abb. 3.5d (oben). Die Bestimmung der Temperaturen erfolgte über eine Multilinen-Auswertung nach Eckbreth [Eckb96]. Zur Überprüfung wurde die erhaltene Temperatur mit Simulationen [Luqu96] verglichen, die gleiche Drücke und Linienbreiten als Grundlagen hatten.

2. Oberflächentemperatur der Graphitschicht

Um die Oberflächentemperatur direkt auf dem Graphit zu bestimmen konnte man nicht die Temperaturen, welche aus den Gasphasen ermittelt wurden, verwenden. Deshalb wurden mit einem Pyrometer (Cyclops Minolta/Land 152 A), sowohl im üblichen Abstand von Brenneroberfläche zu Substrathalter (2,5 cm) sowie den zwei eingesetzten Knallgasstöchiometrien, als auch bei verschiedenen Abständen, die Temperaturen detektiert. Um eine Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, fixierte man das Pyrometer auf einem Stativ und betrachtete so immer denselben Meßpunkt auf der Graphitoberfläche.

3. Temperatur der Graphitrückseite

Wie in Kap. 3.2 beschrieben wurde, befindet sich ein Thermoelement (Thermocoax, Inconel, NiCr/Ni, Typ K) in direktem Kontakt mit der Rückseite des Graphitsubstrats. Die primär zur Brennüberwachung der unsichtbaren Knallgasflamme gemessenen Temperaturen wurden so während den Messungen aufgezeichnet.

3.9 Lebenszeitmessungen

Die LIF-Intensität wird von strahlungslosen Löschprozesse des angeregten Zustandes, Quenching (Gleichung 2.3.3d), beeinflusst. Das Quenching verändert sich mit Druck, Temperatur und chemischer Zusammensetzung der Gasphase. Die zeitaufgelösten Lebenszeitmessungen der CH- und CN-Radikale während der Verbrennungsexperimente wurden deshalb gemacht, um den Einfluß der Quenchrates zu bestimmen. So wurden an den selben Reaktorpositionen und während den gleichen Verbrennungseinstellungen, die zur Konzentrationsbestimmung der zwei Spezies betrachtet wurden, Messungen der effektiven Lebensdauern durchgeführt. Für die Bestimmung der effektiven Fluoreszenzlebensdauern wurden die PMT-Signale der Fluoreszenzstrahlung direkt mit einem digitalen Zwei-Kanal-Speicheroszilloskop (LeCroy/Waverunner LT 342, 500 MHz) aufgenommen und über das eingebaute Diskettenlaufwerk der Weiterverarbeitung zu Verfügung gestellt. Mittels einer Software "Fldec.exe", wurde der Anregungslaser von dem Fluoreszenzsignal mathematisch entfaltet. Dadurch war sichergestellt, daß die Auswertung der Lebenszeiten unbeeinflusst von der Strahlungsdauer des Anregungslasers durchgeführt werden konnte. Die Bestimmungen der effektiven Lebensdauern wurden über einen mathematischen Fit der Fluoreszenzsignale mit einer monoexponentiellen Funktion durchgeführt.

Der Ablauf des eigentliche Meßvorgangs ist wie folgt beschrieben:

1. Ein kurzer Anregungsscan, dient der Bestimmung des Maximums des Rotationsübergangs.
2. Das PMT-Signalkabel wird anschließend direkt mit dem Oszilloskop verbunden. Dadurch schließt man elektronisches Rauschen des Boxcars aus.
3. Die Signalaufnahme erfolgt nach einer Mittelung über 1000 Laserpulse.
4. Zu jedem Meßpunkt der jeweiligen Brennerposition gehören vier Datenwerte:
 - a) Anregungslaser auf dem Maximum des Rotationsübergangs ("Resonant"), nicht geblockt.
 - b) Anregungslaser auf dem Maximum des Rotationsübergangs, geblockt.
 - c) Anregungslaser abseits von dem Maximum des Rotationsübergangs ("Off-Resonant"), ungeblockt.
 - d) Anregungslaser abseits von dem Maximum des Rotationsübergangs, geblockt.
5. Nach jedem Datenwert (a bis d) erfolgt die Speicherung auf Diskette

6. Zum Schluß wird der "reine" Anregungslaserpuls in Form seiner Streustrahlung (kein Filter vor dem Monochromator !) aufgezeichnet.

Die anschließende Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte nach unten aufgeführtem Schema:

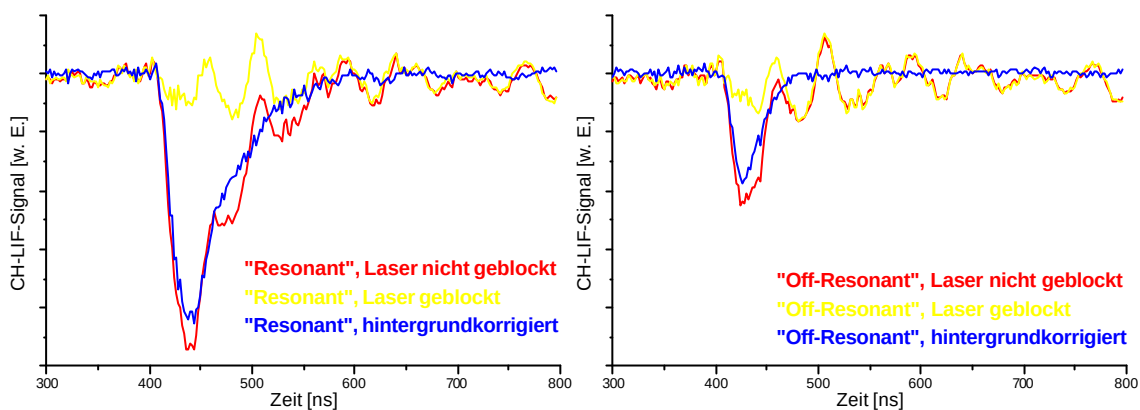
1. Einlesen der Files in Auswertungssoftware Origin™ von Microcal
2. Jetzt erfolgt die eigentliche Hintergrundkorrektur:
 - 2.1. Von Datenwert 4.a) wird Wert 4.b) abgezogen
→ "Resonant", hintergrundkorrigiert (Abb. 3.9a)
 - 2.1 Von Datenwert 4.c) wird Wert 4.d) abgezogen
→ "Off-Resonant", hintergrundkorrigiert (Abb. 3.9b)
 - 2.3 Von Datenwert aus 2.1 wird der Wert von 2.2 abgezogen. In dem jetzt vorliegenden Fluoreszenzsignal "steckt" jedoch noch der Anregungslaserpuls. (Abb. 3.9c)
3. Entfaltung des Fluoreszenzsignals vom oben gemessenen Anregungslaserpuls mit der Software "Fldec.exe" (Abb. 3.9d)

Die Bedeutung der Hintergrundkorrektur und der Entfaltung wird in den Abb. 3.9a bis d ersichtlich. Um sicherzustellen das die aufgenommenen Lebenszeiten eindeutig zu dem Rotationsübergang gehören und weder Streu- noch nichtresonanten Effekten zugeordnet werden, wird bei der zweiten Datenaufnahme (Punkt 4c und 4d) der Anregungslaser abseits der Resonanzfrequenz des Rotationsübergangs positioniert. In Tab. 3.9a sind die Bedingungen während der Lebenszeitmessungen für das CH- und das CN-Radikal aufgeführt:

Radikal	Rotations- übergang	Maximum [nm]	"Off Resonant" [nm]
CH	R ₁ (4)	387,409	387,440
CN	P _{1/2} (13)	388,109	387,440

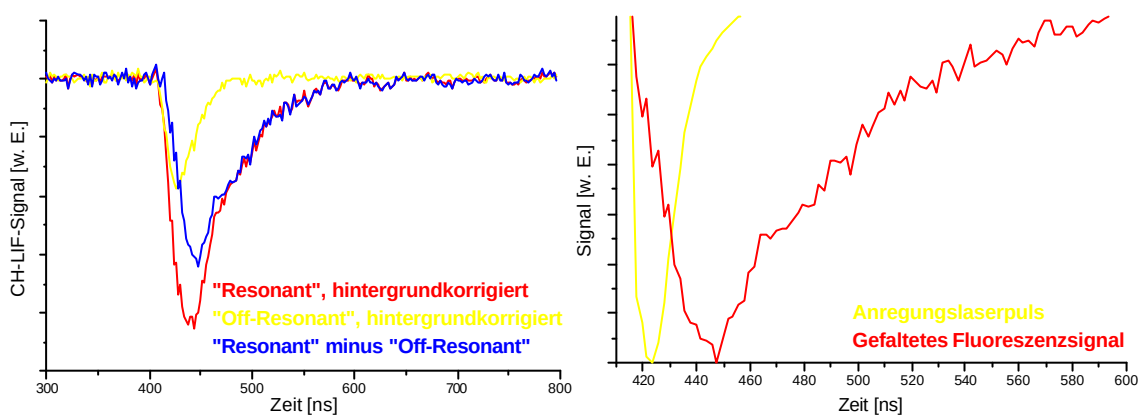
Tab. 3.9a: Bedingungen während der Lebenszeitmessungen für das CH- und das CN-Radikal

Da die Entfaltung des Fluoreszenzsignals vom Anregungslaserpuls mit dem auf MS-DOS™ basierenden Fldec.exe Programm durchgeführt wird, ist die graphische Darstellung der entfalteten Fluoreszenzfunktion nicht möglich. Die berechneten Werte der effektiven Lebenszeiten sind für CH in Kap. 4.1.2 bzw. für CN in Kap. 4.2.2 aufgeführt.



links: Abb. 3.9a: Hintergrundkorrektur des Fluoreszenzsignals

rechts: Abb. 3.9b: Hintergrundkorrektur des Streusignals



links: Abb. 3.9c: Korrektur des Fluoreszenzsignals von der Streustrahlung

rechts: Abb. 3.9d: Vergleich des Anregungslaserpulses mit dem nicht entfaltetem Fluoreszenzsignal