

**EINSATZ DER LASERINDUZIERTEN FLUORESZENZ
ORGANISCHER MOLEKÜLE ZUR VISUALISIERUNG VON
GEMISCHBILDUNGS- UND VERBRENNUNGSPROZESSEN**

Gutachter:
Prof. Dr. Jürgen Wolfrum
Prof. Dr. Bernhard Schramm

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Nicole Graf
aus Heidelberg
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2003

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	1
1.Theorie.....	4
1.1... Grundlagen der motorischen Verbrennung.....	4
1.1.1 Verbrennungsmotoren	4
1.1.2 Gemischbildung	5
1.1.3 Zündung.....	7
1.1.4 Der Verbrennungsablauf	8
1.1.5 Motorklopfen und Selbstzündung	11
1.1.6 Zündverzug und <i>cool flame</i>	13
1.1.7 HCCI-Motoren.....	16
1.2... Grundbegriffe der Photophysik organischer Moleküle	19
1.2.1 Absorption von Licht.....	19
1.2.2 Klassifizierung und Wahrscheinlichkeiten der möglichen Energietransferprozesse	22
1.2.3 Lockerung der Auswahlregeln.....	28
1.2.4 Monomolekulare Deaktivierungsprozesse.....	29
1.2.5 Bimolekulare Deaktivierungsprozesse.....	34
1.2.6 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF).....	39
1.2.7 Die Boltzmann-Verteilung.....	47
1.2.8 Exciplexe	49
1.2.9 Klassifizierung von Exciplexen	52
1.2.10 Thermodynamik von Exciplexen.....	53
1.2.11 Exciplex-Fluoreszenz	54
1.2.12 Exciplex-Kinetik.....	55
1.2.13 Abhängigkeit der Exciplex-Struktur von der Lösungsmittelpolarität	56
1.2.14 Praktische Anwendung von Exiplex-Systemen.....	57
1.2.15 Exciplex-Thermometrie	60
1.3... Formaldehyd in der Verbrennung.....	62
1.3.1 Bildung und Reaktionen des Formaldehyds	62
1.3.2 LIF-Spektroskopie des Formaldehyd-Moleküls.....	64
1.4... Methode zur Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration	66
1.4.1 Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Sauerstoffkonzentration ...	67

1.4.2	Das Kamerasystem.....	69
1.5	...Das Excimerlaserprinzip.....	70
1.6	...Der Raman-Effekt und die Raman-Zelle.....	73
2.	Experimenteller Teil	76
2.1	...Messung am HCCI-Motor.....	76
2.1.1	Der HCCI-Motor	77
2.1.2	Versuchsaufbau	80
2.1.3	Ergebnisse	81
2.1.4	Interpretation der Ergebnisse	88
2.1.5	Bedingungen vor dem Start der „heißen“ Verbrennung	91
2.1.6	Entwicklung der Flamme im funkengezündeten Betrieb	94
2.2	...Experimente zur Charakterisierung eines Exciplex-Systems	96
2.2.1	Anwendung des Exciplex-Systems zur Untersuchung von Treibstoff-Einspritz-Systemen	96
2.2.2	Messungen in der Flüssigphase.....	101
2.2.3	Messungen in der Gasphase.....	107
2.2.4	Ergebnisse.....	118
2.3	...Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration.....	120
2.3.1	Voruntersuchungen an der statischen Hochdruckzelle	121
2.3.2	Die zweidimensionale Anwendung.....	125
2.3.3	Auswertung und Bildverarbeitung.....	131
2.3.4	Ergebnisse.....	134
	Zusammenfassung	136
	Literaturverzeichnis	139

Einleitung

In der Atmosphäre der Erde befindet sich heute ein unüberschaubares Gemisch an von Menschen erzeugten, so genannten anthropogenen Gasen, deren Auswirkungen auf das Klima erst in den vergangenen fünfzehn Jahren in der Öffentlichkeit breiter diskutiert werden. Mittlerweile etabliert sich zumindest in wissenschaftlichen Kreisen immer mehr die Meinung, dass der globale Anstieg der Konzentration von Kohlendioxid seine Ursache in der anthropogenen Kohlendioxid-Freisetzung hat. Dieses Kohlendioxid stammt überwiegend aus der Verbrennung fossiler Energieträger wie Erdgas, Erdöl und Kohle, welche gegenwärtig eine dominierende Stellung bei der Deckung unseres Energiebedarfs einnehmen. Ebenso kann der Sommersmog auf den Verkehr zurückgeführt werden, denn über die Hälfte des im Sommer gebildeten bodennahen Ozons entsteht durch die verkehrsbedingt freigesetzten Stickoxide. Ein großer Hoffnungsträger zur Verminderung dieser Probleme ist die Brennstoffzellen-Technologie. Die Brennstoffzelle verfügt über einen hohen Wirkungsgrad und produziert keine Emissionen. Doch leider ist man hier von praktikablen und wirtschaftlichen Lösungen noch weit entfernt. Auf absehbare Zeit kann lediglich von der Weiterentwicklung heutiger konventioneller Antriebstechniken eine deutliche Emissionsminderung erwartet werden. Untersuchungen haben ergeben, dass künftig beim Pkw mit Verbrennungsmotor mit einer Halbierung des derzeitigen Treibstoffverbrauchs gerechnet werden kann, ohne Einschränkung der Nutzungsmöglichkeiten [1]. Die Hubräume der Motoren und gegebenenfalls die Zylinderzahl könnten generell verkleinert werden, möglichst in Kombination mit variabler Verdichtung oder variabler Ventilsteuerung. Außerdem müssten Fahrzeuggewicht und Fahrwiderstand optimiert werden.

Alternative Antriebe werden langfristig aus Umweltsicht nur dann erfolgreich sein, wenn diese bezüglich Kraftstoffverbrauch und Schadstoffemissionen noch günstigere Werte aufweisen. Die Optimierung von Verbrennungssystemen durch empirische Methoden stößt jedoch immer wieder an ihre Grenzen. Um weitere Fortschritte in der Entwicklung effizienter Verbrennungssysteme zu

gewährleisten, ist das Verständnis der dem Verbrennungsprozess zugrunde liegenden mikroskopischen Vorgänge unerlässlich. Die zweidimensionale Laserdiagnostik ist zur Analyse von Verbrennungsprozessen ideal, da sie räumlich und zeitlich hochaufgelöst arbeitet. Außerdem detektiert sie berührungsfrei und greift deshalb nicht in die hochempfindlichen chemischen Gleichgewichte ein. Positive Beispiele für Weiterentwicklungen im Bereich der Ottomotoren sind die bereits verfügbaren Antriebe mit Benzin-Direkteinspritzung (DI). Die Laserdiagnostik hat wichtige Beiträge zur Entwicklung des DI-Motors geliefert. Auch bei der Optimierung kann diese Technik entscheidende Erkenntnisse liefern. Man arbeitet beispielsweise daran, verschiedene Einspritzsysteme zu charakterisieren und die nötigen Daten zu gewinnen, um die Modellierung eines verdampfenden Treibstoff-Sprays in einem DI-Motor zu ermöglichen. Mittels Exciplex-Messungen, welche die spektral getrennte Detektion der Fluoreszenzemission von Dampf und Flüssigkeit ermöglichen, wird die Verteilung und die Konzentration in verdampfenden Sprays bestimmt. Zur Auswertung der gemessenen Daten können im Rahmen dieser Arbeit wichtige Beiträge geleistet werden. Es sollen die nötigen Kalibrationsdaten bezüglich der Temperaturabhängigkeiten sowie zur Korrektur eines Messfehlers, der durch Überschneiden der Signale aus beiden Phasen entsteht, experimentell ermittelt werden. Mit Hilfe dieser Daten kann die Auswertung der Exciplex-Messung entscheidend verbessert werden.

Um die Gemischbildung in einem Motor zu „durchleuchten“, können zweidimensionale Laser-Lichtschnitt-Techniken als wichtige Werkzeuge genutzt werden. Die Prozesse in dieser frühen Phase des Motorzyklus bestimmen den Ablauf der Verbrennung sowie deren Effizienz und Vollständigkeit. Eine Optimierung an dieser Stelle greift somit in Prozesse ein, die an der Produktion von Schadstoffemissionen beteiligt sind. Laserspektroskopische Techniken werden in dieser Arbeit verwendet, um ein Verfahren zu entwickeln, welches die Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration in einem Treibstoff-Luft-Gemisch ermöglicht. Die neue, hier vorgestellte Methode kann Informationen über Kraftstoffverteilung und –zusammensetzung liefern, zwei wesentliche Größen bei der Untersuchung des Verbrennungsprozesses.

Auch das Motorenkonzept des *HCCI-Motors* (*homogeneous charge compression ignition*) gehört zu den Hoffnungsträgern der Motorentwicklung. Der HCCI-Motor produziert extrem wenig Schadstoffe und könnte Abgasnachbehandlung überflüssig machen. Doch dies gelingt nur, sofern er unter optimalen Bedingungen betrieben wird. Die Brückentechnologie zwischen den heutigen Diesel- und Benzin-Verbrennungsmotoren und den extrem sauberen Brennstoffzellen-Fahrzeugen von morgen wird der HCCI-Motor aber, entgegen der anfangs euphorischen Prognosen, möglicherweise nicht werden. Für den HCCI-Motor gelten derzeit nur Kombinationen mit anderen Brennverfahren oder sein Einsatz als stationärer Motor als realistische Konzepte. Was die Verbrennung im HCCI-Motor betrifft, sind noch viele Fragen offen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen mittels 2D-LIF-Techniken die Zündzonen untersucht werden, da nicht geklärt ist, ob die Zündung in einem HCCI-Motor an einem oder mehreren definierten Punkten oder überall zugleich einsetzt. Außerdem wurden die Vorgänge im frühen Kompressionszyklus untersucht. Der Verbrennungsprozess für den HCCI-Versuchsmotor, an dem die Messungen stattfanden, wurde modelliert. Die in der Messung gewonnenen Informationen sollen zur Validierung dieser Modellierung dienen.

1. Theorie

1.1 Grundlagen der motorischen Verbrennung

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit wesentlichen Aspekte der motorischen Verbrennung näher betrachtet.

1.1.1 Verbrennungsmotoren

Verbrennungsmotoren kann man grob in vier Gruppen unterteilen, welche sich durch den Grad der Vermischung des Brennstoffs mit der Luft im Zylinder sowie durch die Art, wie diese Mischung gezündet wird, unterscheiden. Die erste Gruppe umfasst funkengezündete Motoren, in denen eine vorgemischte, homogene Treibstoff-Luft-Mischung durch einen Funken gezündet wird. Hierzu gehört der „normale“ Benzinmotor. Die zweite Gruppe sind Motoren, in denen ein heterogenes Gemisch durch Kompression gezündet wird. Zu diesen gehört der Dieselmotor, da hier der Treibstoff während des Kompressionstaktes in den Zylinder eingespritzt wird, sich teilweise mit der Luft mischt und dann bei ausreichend hoher Temperatur zündet. Der Benzinmotor mit Direkteinspritzung ist ein Beispiel für die dritte Gruppe, Motoren, in denen ein inhomogenes Gemisch funkengezündet wird. Der HCCI-Motor stellt die vierte Klasse dar. Hier wird ein homogenes, vorgemischtes Treibstoff-Luft-Gemisch durch Kompression gezündet. Die Motormessungen wurden an einem HCCI-Motor durchgeführt, weshalb dieser in Kapitel 1.1.7 ausführlich behandelt wird. Ein Vergleich der Vor- und Nachteile bezüglich Kraftstoffverbrauch, Schadstoffemission und Abgasreinigung der verschiedenen Motorenkonzepte ist in *Tabelle 1* aufgeführt.

	Otto (Funkenzündung)	Diesel Gezündet durch Kompression	GDI (gasoline direct injection)	HCCI (homogeneous charge compression ignition)
Kraftstoffverbrauch	–	+	+	+
Schadstoffemission	–	– (Ruß)	+ (Partikel)	++
Abgasreinigung	+ (3-Wege-Kat)	–	+ (Speicher-Kat, noch in Ent- wicklung)	+

Tabelle 1: Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Motorenkonzepte

1.1.2 Gemischbildung

Wie die Gemischbildung in einem Motor stattfindet, hängt von dem jeweils verwendeten Motorenprinzip ab. Da das Gemischbildungsverfahren die Aufgabe hat, eine für das jeweilige Brennverfahren optimale Gemischverteilung zu erzeugen, wird beispielsweise für das normale Brennverfahren ein möglichst homogenes Gemisch oder beim Magerbrennverfahren eine so genannte Schichtladung benötigt.

Für die chemische Umsetzung des Brennstoffes im Motor wird Sauerstoff bzw. Luft benötigt. Bei Ottomotoren wird der Brennstoff in der Regel außerhalb des Brennraums der Luft zugeführt. Dies geschah bei älteren Motoren mittels Vergaser, bei neueren Motoren mittels Einspritzung des Brennstoffes in den Einlasskanal vor das Einlassventil (Saugrohreinspritzung) oder direkt in den Brennraum (Direkteinspritzung). Die Gemischbildung bei der Direkteinspritzung wird durch gezielt induzierte Wirbel im Strömungsfeld des Zylinders unterstützt. Wird ein Ottomotor nach dem Vergaserprinzip oder mit Saugrohreinspritzung betrieben, so erfolgt die Lastregelung des Motors quantitativ, also Luft und Brennstoff liegen global immer im stöchiometrischen Mischungsverhältnis vor. Die Last wird durch die Menge des Gemisches eingestellt. Bei der Otto-Direkteinsprit-

zung wird der Brennstoff direkt in den Brennraum eingespritzt. Hier erfolgt die Lastregelung quantitativ wie auch qualitativ, d. h. über das Mischungsverhältnis. Die Motorleistung wird lastabhängig sowohl über die Brennstoffmenge als auch durch eine Drosselklappe geregelt.

Beim Ottomotor stehen zwei Arbeitstakte, der Ansaug- und der Verdichtungs-
takt für die Gemischbildung zur Verfügung. Während des Ansaugtaktes findet die großräumige Mischung statt, während des Verdichtungstaktes die intensive Mischung. Im Zündungs-oberen-Totpunkt (ZOT) sind zwar keine Tropfen mehr feststellbar, aber noch immer ist ein wesentlicher Teil von Luft und Brennstoff unvermischt. Die Zusammensetzung der Mischung schwankt durchschnittlich um 10 - 15%. Wesentliche Faktoren für die Gemischbildung sind die Art der Brennstoffzuführung und das Strömungsfeld im Brennraum. Der flüssige Brennstoff muss komplett verdampfen und sich simultan mit der Luft vermischen. Eine vollständige Verbrennung wird nur dann stattfinden, wenn das lokale Luftverhältnis des Luft-Brennstoff-Gemisches mindestens eins ist.

Bei Dieselmotoren, die über die Kompressionszündung funktionieren, wird zunächst die Verbrennungsluft verdichtet und somit erhitzt. Das Kompressionsverhältnis dieser Motoren liegt bei 15 bis 25, dies ist deutlich höher als bei den Ottomotoren (8 – 12). Beim HCCI-Motor liegt das Kompressionsverhältnis zwischen 15 und 20.

Bei Zweitaktmotoren erfolgt die Gemischbildung wie bei herkömmlichen Vergasermotoren in der Regel außerhalb des Zylinders. Das Gemisch wird hierbei in das Kurbelgehäuse eingeleitet und bei der Expansion des Kolbens durch die Transferkanäle in den Zylinder gedrückt, denn bei den Zweitaktmotoren fehlt der Ansaugtakt. Das gleichzeitige Ausströmen des Abgases und Einströmen des Frischgases hat einen Verlust an Frischgas zur Folge, weil zwangsläufig Anteile davon direkt in das Abgas gespült werden. Diese Emission an unverbrannten Kohlenwasserstoffen stellt eine nicht geringe Umweltbelastung dar. Andererseits führt dieser unvollständige Ladungswechsel zu einem höheren Anteil von Abgas im Zylinder, der das Gemisch weiter verdünnt und somit zu einer Absenkung der Verbrennungstemperatur führt. Durch die niedrige Ver-

brennungstemperatur ist die NO_x -Bildung um eine Größenordnung geringer als bei den Viertaktmotoren.

1.1.3 Zündung

Im Ottomotor hat man am Ende des Verdichtungs Vorganges ein weitgehend homogenes Gemisch. Kurz vor dem ZOT wird dieses durch einen elektrischen Funken gezündet. Der Zündzeitpunkt ist jedoch kein konstanter Wert. Er wird dem Motorbetrieb so angepasst, dass die Verbrennung optimal abläuft. Zu diesem Zeitpunkt muss an der Zündkerze ein zündfähiges Gemisch mit einem Luftverhältnis von $0,7 \leq \lambda \leq 1,3$ vorhanden sein. Im Bereich des Zündfunkens muss die Zündtemperatur des Gemisches lokal überschritten sein. Zwischen Zündzeitpunkt und Beginn der Verbrennung liegt eine Zeitspanne von ca. 1 ms, der so genannte Zündverzug. Voraussetzung für die Ausbreitung der Flamme ist, dass die Verbrennung mehr Energie freisetzt, als durch Wärme über die Wände und den verdampfenden Brennstoff abtransportiert wird. Damit die Mischung auch komplett durchbrennt, muss das zündfähige Gemisch räumlich hinreichend homogen sein.

Beim Ottomotor handelt es sich um eine reine Vormischverbrennung. Um eine ungewollte Selbstzündung des Brennstoff-Luft-Gemisches während der Verdichtung zu vermeiden, das so genannte Motorklopfen, liegt das Kompressionsverhältnis bei 8 bis 12 und damit deutlich niedriger als bei den Kompressionszündungsmotoren. Ebenso spielt die Zusammensetzung des Kraftstoffes eine Rolle: je höher das Kompressionsverhältnis, desto klopfester muss der eingesetzte Kraftstoff sein. Ein Maß für die Klopfestigkeit des Kraftstoffes ist die Oktanzahl. Die Klopfestigkeit eines Kraftstoffes wird auf iso-Oktan bezogen, dessen Oktanzahl auf den Wert 100 festgelegt wurde.

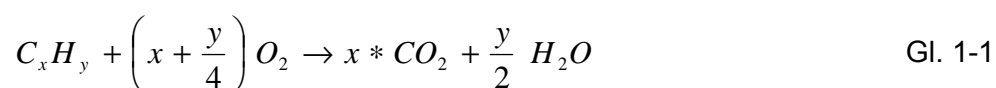
Die Schadstoffemission wird durch einen sich im Abgas befindenden Katalysator reduziert. Voraussetzung für den Einsatz des Drei-Wege-Katalysators ist eine globale stöchiometrische Verbrennung. Hieraus resultiert eine hohe Verbrennungstemperatur, wodurch die Bildung von NO_x bei der Verbrennung

begünstigt wird. Die Ladungsschichtung, die Benzindirekteinspritzung und die ultra-magere Verbrennungsführung zielen darauf ab, mit einer gesteuerten Gemischführung an der Zündkerze ein zündfähiges Gemisch zu erzeugen, während die restliche Verbrennung im mageren bis ultra-mageren Bereich stattfindet. Das Gesamt-Luftverhältnis kann 2 – 3 betragen, ohne dass es zu Zündaussetzern kommt. Diese Vorgehensweise hat eine Absenkung der mittleren Verbrennungstemperaturen und somit auch eine Verminderung der Schadstoffbildung bei der Verbrennung zur Folge [1].

Im Vergleich dazu wird beim Dieselmotor der Kraftstoff kurz vor Ende der Kompressionsphase in die erhitzte Luft (1100 – 1300 K) eingespritzt, der Kraftstoff verdampft und zündet. Bei der dieselmotorischen Verbrennung handelt es sich um eine Diffusionsflamme. Ein Nachteil der Dieseltechnik ist die Emission von Ruß und teilverbrannten Kohlenwasserstoffen, da der eingespritzte Kraftstoff oft nicht vollständig verbrannt wird.

1.1.4 Der Verbrennungsablauf

Brennstoffe für Verbrennungsmotoren bestehen aus ca. 200 Kohlenwasserstoffverbindungen. Die Wärmefreisetzung durch ihre Verbrennung kann pauschal durch folgende Bruttoreaktionsgleichung dargestellt werden:



Aber die beteiligten chemischen Reaktionen laufen im Allgemeinen nicht nach diesem Reaktionsschema ab, wie man am Beispiel der Oxidation von Methan erkennt:



Würde diese Reaktion so ablaufen, müssten drei Moleküle, nämlich zwei Sauerstoff- und ein Methanmolekül, in einer für die Reaktion geeigneten Konfiguration zusammenstoßen. Dreierstöße sind jedoch relativ selten. Bei höheren Kohlen-

wasserstoffen müssten noch wesentlich mehr Moleküle zusammenstoßen. Die Wahrscheinlichkeit, dass dies geschieht, ist extrem gering. Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen läuft über eine Vielzahl von Elementarreaktionen ab, bei denen der Dreierstoß selten auftritt. Dies kann schon am relativ einfachen Beispiel der Knallgasreaktion mit der Bruttoreaktionsgleichung



gezeigt werden.

Diese Reaktion wird durch folgende Elementarreaktionen gut beschrieben:



Die erste dieser Elementarreaktionen ist ein Dissoziationsprozess, die zweite und die dritte sind Kettenverzweigungsreaktionen, bei denen aus einem Radikal zwei neue gebildet werden. Die letzte Reaktion ist eine Kettenfortpflanzungsreaktion, als Endprodukt wird Wasser gebildet. Der komplette Reaktionsmechanismus dieses Systems umfasst etwa hundert Elementarreaktionen. Zur Beschreibung der Reaktion von Methan mit Sauerstoff sind bereits vierhundert Elementarreaktionen nötig.

Die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ist äußerst komplex und noch nicht gänzlich bekannt. Sie läuft, verkürzt dargestellt, nach folgendem Schema ab:

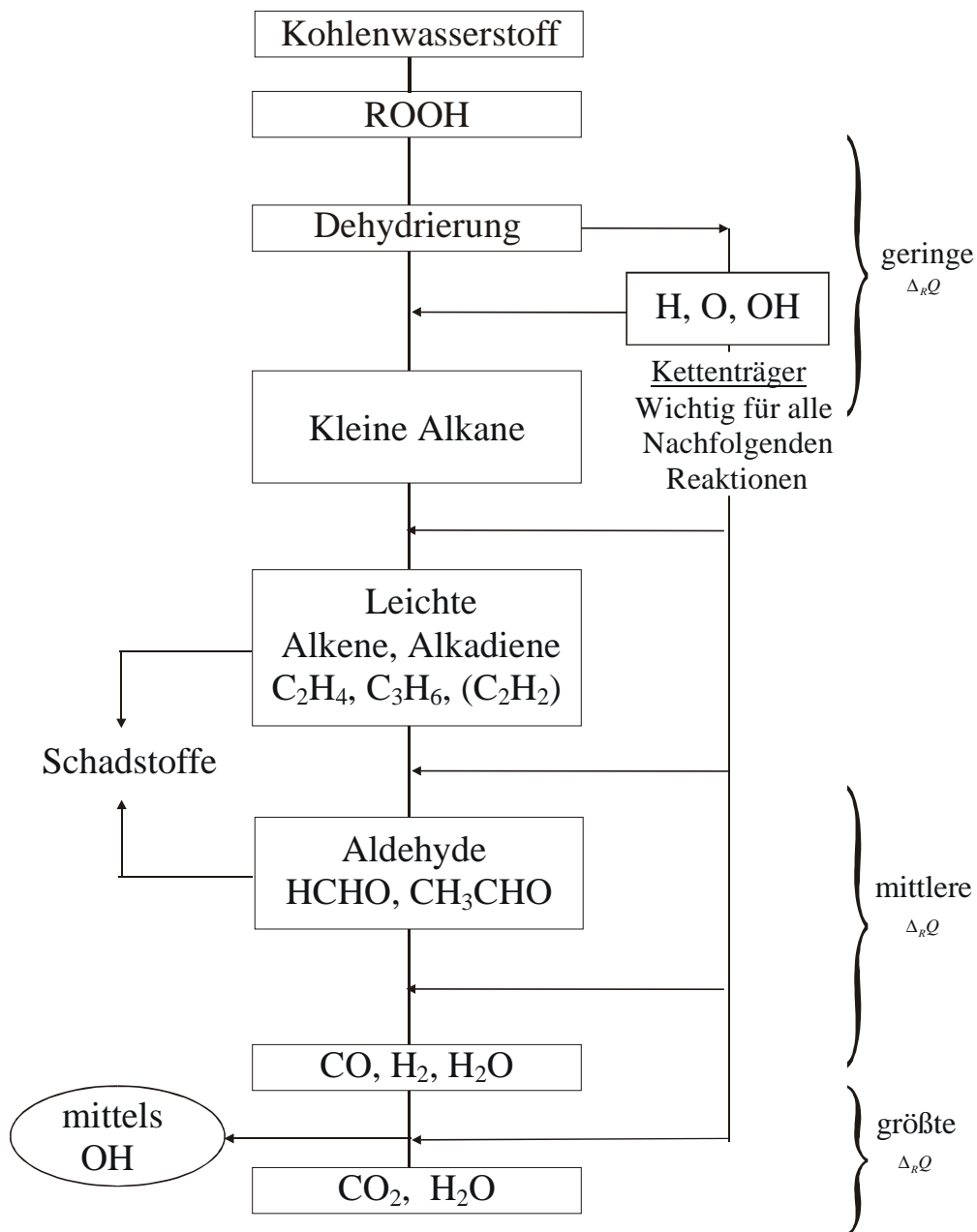


Abbildung 1: Schema für die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen

In der ersten Reaktionsphase entstehen Kohlenwasserstoffperoxide, die durch Dehydrierung in kleinere Alkane zerfallen. Durch nachfolgende Reaktionen mit den Radikalen H^\bullet , O^\bullet und OH^\bullet (Kettenträger) entstehen zunächst leichte Alkene und Alkadiene und schließlich Aldehyde, wie Formaldehyd und Acetaldehyd.

Die Bildung der Aldehyde, bei der nur ca. 10% der insgesamt freigesetzten Wärme entstehen, wird durch das Auftreten einer so genannten kalten Flamme (siehe *Kapitel 1.1.6*) begleitet. In der daran anschließenden blauen Flamme werden CO, H₂ und H₂O gebildet. Bei der Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu CO werden etwa weitere 30% und bei der Oxidation von CO zu CO₂ schließlich die restlichen 60% der thermischen Energie freigesetzt. Ein erheblicher Teil der inneren Energie der Brennraumgase wird an die Brennraumwände und weiter an das Kühlwasser abgegeben. Bei der Verbrennung in einem Ottomotor kann man im Idealfall von einer homogenen Mischung ausgehen und hat dann den Fall einer vollständig vorgemischten Flamme. Da die in der Flammfront ablaufenden chemischen Prozesse im Vergleich zu den Wärme- und Stofftransportprozessen langsam ablaufen, ist die Verbrennung chemisch kontrolliert.

Das Luftverhältnis λ ist definiert als Verhältnis von tatsächlich zugeführter Luftmenge zu dem Luftbedarf bei einem idealen Mischungsverhältnis. Es beeinflusst wesentlich die Flammgeschwindigkeit und damit den über den Verbrennungsablauf erreichbaren Mitteldruck (das Verhältnis von geleisteter Arbeit zu bewegtem Volumen pro Zyklus) sowie den spezifischen Brennstoffverbrauch. Für $\lambda > 1,1$ läuft die Verbrennung zunehmend schleppender ab, da die Verbrennungstemperatur durch die Erwärmung der überschüssigen Luft kleiner ist und somit die Flammgeschwindigkeit abnimmt. Ein minimaler Brennstoffverbrauch wird bei einem Luftverhältnis von $\lambda \cong 1,1$ erreicht. Der Gemischheizwert nimmt bei sinkendem Luftverhältnis stark zu, so wird der maximale Mitteldruck bei Luftverhältnissen von $\lambda \cong 0,85$ erreicht. Das optimale Luftverhältnis liegt also zwischen $0,85 < \lambda < 1,1$.

1.1.5 Motorklopfen und Selbstzündung

Bei der ottomotorischen Verbrennung breitet sich die Flamme mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 - 30 m/s gleichmäßig über den Brennraum aus. Diese führt zu einem so genannten weichen Druckverlauf mit einer maximalen Druckanstiegsgeschwindigkeit von ca. 2 bar / °KW. Im Gegensatz dazu treten bei der klopfenden Verbrennung starke Druckschwankungen im Brennstoff-Luft-Ge-

misch auf. Hier werden schon während des Verdichtungshubs die anlaufenden chemischen Vorreaktionen im unverbrannten Gemisch stark beschleunigt. Nach Einleitung der Verbrennung durch den Zündfunken wird das unverbrannte Restgasgemisch durch die sich ausbreitende Flamme und den aufstrebenden Kolben weiter komprimiert und zusätzlich so weit aufgeheizt, dass die Zündgrenze überschritten wird und im Restgasgemisch schließlich eine spontane Selbstzündung einsetzt. Diese dann fast isochor ablaufende Restgasverbrennung führt zu steilen Druckgradienten, die sich in Form von Druckwellen im Brennraum ausbreiten und das bekannte klopfende oder klingelnde Geräusch hervorrufen. Einen solchen Ausbreitungsprozess nennt man Detonation. Im Gegensatz zur Deflagration, der normalen Flammenfortpflanzung, bedingt durch chemische Reaktionen und molekulare Transportprozesse, wird die Flammenausbreitung durch eine sich mit Schallgeschwindigkeit ausbreitende Druckwelle bewirkt, welche durch die chemische Reaktion und die damit verbundene Wärmefreisetzung aufrechterhalten wird. Charakteristisch für Detonationen ist ihre hohe Ausbreitungsgeschwindigkeit von 1000 m/s und mehr. Dies resultiert unter anderem aus der großen Schallgeschwindigkeit im verbrannten Gas.

Eine weitere Art des unerwünschten Verbrennungsablaufes ist die Glühzündung, ausgelöst durch so genannte *hot spots*, extrem heiße Zonen der Brennraumwände, deren Temperaturen mit ca. 1200 K deutlich über der Selbstzündtemperatur liegen. Hierbei handelt es sich meistens um Verbrennungsrückstände, welche sich vorwiegend am Auslassventil ablagern. Der Unterschied zwischen diesen beiden unerwünschten Arten der Verbrennung ist, dass die klopfende Verbrennung erst nach der Einleitung der Verbrennung durch den Zündfunken auftreten kann, die Glühzündung schon vorher. Beide können mechanische Materialschäden zur Folge haben.

Die spontane Selbstzündung ist fast ausschließlich durch die chemische Reaktionskinetik kontrolliert. Sie findet schon bei relativ niedrigen Temperaturen von 800 K - 900 K statt. In diesem Temperaturbereich ist der H_2O_2 -Zerfall und somit die Bildung von Hydroxylradikalen relativ langsam, und die Selbstzündung wird durch eine Niedertemperatur-Oxidation beschrieben. Ein wichtiger Faktor für den Ablauf der Verbrennung ist die Zusammensetzung des Brennstoffs. Für die

Beschreibung des Selbstzündungsprozesses haben sich zwei unterschiedliche Ansätze etabliert. Der erste berücksichtigt so weit wie möglich die Komplexität des Brennstoffs, was allerdings dazu führt, dass der Reaktionsmechanismus aus zahlreichen Elementarreaktionen besteht und der Rechenaufwand extrem hoch wird. Der zweite beschränkt sich auf die qualitativ richtige Wiedergabe der wichtigsten Phänomene der Selbstzündung und basiert auf einem reduzierten Reaktionsmechanismus. Müller [2] hat einen 3-Schritt-Mechanismus für Gemische aus *n*-Heptan und *iso*-Oktan vorgeschlagen.

Wesentlichen Einfluss auf die Klopfneigung hat auch die Geometrie des Brennraums. Geringe Neigung zum Klopfen haben:

- Brennräume mit kurzen Flammwegen durch kompakte Gestaltung und zentral angeordnete Zündkerze,
- Drall-, Tumble- und Quetschströmungen, da diese für hohe Strömungsgeschwindigkeiten sorgen und somit für eine gute Gemischbildung,
- Brennräume mit Anordnung der Zündkerze in der Nähe des Auslassventils, wodurch heiße Zonen am Ende des Flammenweges vermieden werden.

Für 4-Ventil-Zylinderköpfe haben sich dachförmige Brennräume mit Ventilen, die zur Zylinderachse um 20° bis 30° geneigt sind und die eine zentral angeordnete Zündkerze haben, als günstig erwiesen.

1.1.6 Zündverzug und *cool flame*

Die Zündverzugszeit ist ein charakteristisches Phänomen für Radikal-Kettenexplosionen. Im Gegensatz zu rein thermischen Zündungen, bei denen sofort eine Temperaturerhöhung einsetzt, tritt diese bei Knallgas oder bei Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen erst nach einer so genannten Zündverzugszeit auf. Der Ablauf der Oxidation von höheren Kohlenwasserstoffen wird von einer Vielzahl von Elementarreaktionen bestimmt, die während des chemischen Zündverzugs ablaufen. Da diese in Abhängigkeit der Temperatur und des Drucks einen

unterschiedlichen Charakter haben, ist eine Einteilung in verschiedene reaktionskinetische Bereiche, wie sie *Abbildung 2* zeigt, sinnvoll.

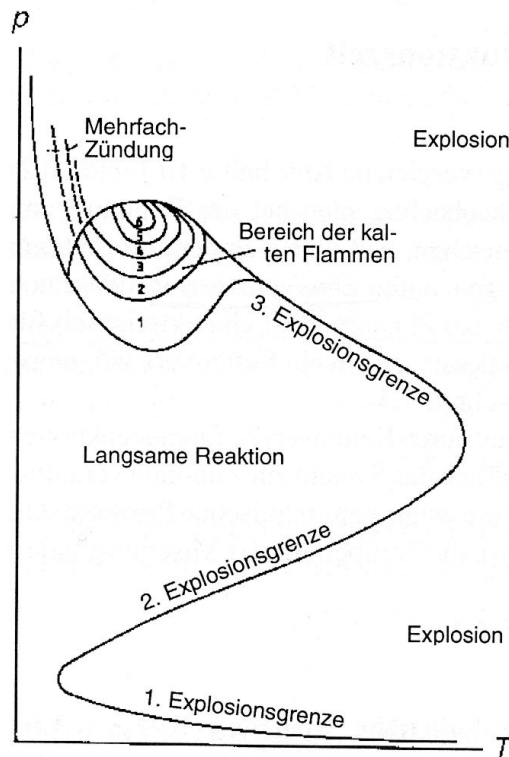


Abbildung 2: Reaktionskinetische Bereiche für Kohlenwasserstoff-Luft-Gemische in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [3]

Bei hohen Temperaturen ($T > 1000 \text{ K}$) ist der Selbstzündungsprozess einstufig, wobei das Kraftstoffmolekül unter Bildung von Alkenen in immer kleinere Alkylradikale zerfällt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den gesamten Vorgang ist die nun folgende Reaktion der übrig gebliebenen kleinsten Alkylradikale CH_3^\bullet und $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$. Dieser läuft weitgehend unabhängig von der Struktur des Alkans ab [4].

Bei niedrigeren Temperaturen verläuft die Oxidation der Kohlenwasserstoffe über einen mehrstufigen Prozess, die so genannte degenerative Kettenverzweigung. Im ersten Schritt werden die großen Kohlenwasserstoffe zu relativ stabilen Zwischenprodukten (Alkylperoxiden) oxidiert. Wenn deren Konzentration einen kritischen Wert erreicht hat, beginnt ihr Zerfall. Da dieser durch die

entstehenden Radikale und die Wärmefreisetzung beschleunigt wird, entwickelt er sich explosionsartig und wird als kalte Flamme, *cool flame*, bezeichnet. In dieser *cool flame* können bis zu 15% der gesamten chemischen Energie des Systems umgesetzt werden. Die kritische Konzentration, welche nötig ist, um den Zerfall der Peroxidradikale einzuleiten wächst mit fallender Temperatur, ebenso die Intensität des Kaltflammenvorgangs, die sich proportional zur Höhe der kritischen Konzentration verhält. Auch die Zeitspanne bis zum Auftreten der kalten Flamme nimmt mit fallender Temperatur zu. In der kalten Flamme entsteht eine große Menge relativ stabilen Formaldehyds, das für deren Chemilumineszenz verantwortlich ist, sowie freie Radikale, die die Oxidation der übrigen Kohlenwasserstoffe weiter vorantreiben. Die weitere Kettenreaktion des Formaldehyds hat explosiven Charakter und setzt sowohl eine große Wärmemenge als auch eine große Menge Kohlenmonoxid frei, welches mit Sauerstoff in einer thermischen Explosion zu Kohlendioxid umgesetzt wird.

Bei mittleren Temperaturen verringert sich die kritische Konzentration der Peroxide und damit auch die Zeit bis zum Auftreten der *cool flame* sowie deren Intensität. Dies hat wiederum zur Folge, dass in der *cool flame* weniger Radikale erzeugt werden, und damit wächst der Zündverzug. Dieses Verhalten geht auf einen *negativen Temperatur-Koeffizienten* zurück. Der *negative Temperatur-Koeffizient* ist eine Folge der Temperaturabhängigkeit der Anlagerungsreaktion $R + O_2 \rightarrow RO_2$. Bei hohen Temperaturen ($T > 900K$) verlagert sich deren Gleichgewicht auf die linke Seite [5].

Die Zündverzugszeit steigt nicht stetig mit der Temperatur an, weil das System zum Hochtemperaturzerfall überwechselt, sobald die „heiße Verbrennung“ auf diesem Wege schneller einsetzt. Für n-Heptan findet man einen Bereich mit deutlich negativem Temperatur-Koeffizienten zwischen 800 K und 950 K. Für steigende Drücke verschiebt sich dieser zu höheren Temperaturen hin. Außerdem wird die Zündverzugszeit kürzer, da die Spezieskonzentrationen steigen und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeiten. Eine Veränderung der Mischung wirkt sich auf den Niedertemperatur-Selbstzündungsprozess aus. Bei fetten Gemischen steigt die Konzentration der Alkylperoxidradikale. Damit steigt auch die Intensität der *cool flame* und dies verkürzt die Zündverzögerung.

1.1.7 HCCI-Motoren

HCCI steht für *homogeneous charge compression ignition* [6]. Diese Form der Verbrennung könnte die Basis für eine neue Art von Motoren mit extrem niedrigen Schadstoffemissionen sein. Die Idee ist, einen Motor zu entwickeln, der einen so ökonomischen Treibstoffverbrauch wie ein Diesel hat, ohne dessen hohe NO_x- und Ruß-Emissionen. Es handelt sich also um eine Misch-Technologie, welche die positiven Aspekte von beiden Verbrennungsarten vereinen soll. Diese Art des Motorbetriebs wurde zum ersten Mal Ende der 70er Jahre von Onishi et al. [7] an einem Zweitaktmotor realisiert und als *active thermal atmosphere combustion* (ATAC) bezeichnet.

Das ATAC- oder HCCI-Verbrennungskonzept war in den letzten Jahren Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen, denn über die Vorgänge der kontrollierten Selbstzündung ist bisher nur wenig bekannt. Weil ein mageres und mit rückgeführten Abgasen verdünntes Gemisch verbrannt wird, ist die Verbrennungstemperatur niedrig, was eine geringe Bildung von NO_x zur Folge hat. Die Rußbildung ist auch sehr gering, da Luft und Treibstoff gut vorgemischt sind. Dies könnte die derzeit aufwändige und teure Nachbehandlung der Verbrennungsabgase zukünftig unnötig machen. Die Effizienz eines solchen Motors ist hoch, da Kompressionsraten, vergleichbar denen eines Dieselmotors, erzeugt werden und damit ein höherer Energiegewinn pro Einheit verbrauchtem Treibstoff erbracht wird. Des Weiteren muss der Einlass nicht gedrosselt werden, was bei anderen Motoren zu Energieverlusten führt.

HCCI-Motoren können bei entsprechender Anpassung fast jeden Treibstoff verbrennen. Leider bereitet es noch große Schwierigkeiten diesen Verbrennungsprozess exakt zu steuern, sobald die Motorgeschwindigkeit oder die Ladung variieren. Wird ein zu fettes Gemisch eingesetzt, erfolgt eine zu rasche Verbrennung und es kommt, analog zum herkömmlichen Ottomotor, zur Klopfproblematik. Ist das Gemisch zu mager, erfolgt eine nur unvollständige Verbrennung oder es kommt zu Fehlzündungen. Daher ist eine genaue Kenntnis der Gemischaufbereitung notwendig. Von Johanson et al. [8] wurden Untersu-

chungen über den Einfluss der Gemischbildung in einem verbrennungsprozess-modifizierten Dieselmotor durchgeführt.

Ein weiteres Problem ist die extrem schnelle Verbrennung im HCCI-Motor. Ist die Temperatur im Zylinder hoch genug, zündet die Mischung an vielen Orten gleichzeitig. In einem Automotormotor wäre es aber wünschenswert, dass die Mischung zwischen 15 °KW bis 10 °KW vor dem oberen Totpunkt (OT) zu zünden beginnt und die Verbrennung bis nach dem OT andauert. Beginnt die Verbrennung zu früh, so hat das heiße Gas zu lange Kontakt zu den Zylinderwänden und zu viel Wärme geht verloren. Beginnt sie zu spät, wird weniger Arbeit auf den Kolben übertragen.

Es gibt verschiedene Konzepte die HCCI-Verbrennung zu kontrollieren: Eine Möglichkeit ist die variable elektromagnetische, elektrohydraulische oder piezoelektrische Regelung der Ventile. Dadurch erhofft man sich, die Abgasrückführung (AGR) gezielt einsetzen zu können. In den Zylinder zurückgeführtes Abgas wirkt bei der Verbrennung als Inertgas und führt damit zur Absenkung der Verbrennungs-Temperatur und deshalb auch zur Absenkung der Stickoxid-Bildung. Bei der AGR unterscheidet man zwischen interner und externer AGR. Bei der internen AGR gelangt ein Teil des verbrannten Abgases durch frühes Öffnen der Einlassventile noch während des Expansionstaktes zurück in das Saugrohr. Beim darauf folgenden Ansaugtakt strömt es wieder in den Zylinder zurück und verringert so die Masse des zur Verfügung stehenden frischen Gemisches. Bei der externen AGR wird ein Teilstrom des Abgases hinter den Auslassventilen abgezweigt und der Frischluft im Ansaugtakt ungekühlt oder gekühlt zugemischt. In diesem Fall kann eine lastabhängige Regelung der rückgeführten Abgasmenge erfolgen. Abgasrückführung ist nur im Teillastbereich sinnvoll. Bei Vollast würde eine nicht akzeptable Leistungsminderung resultieren. Im Leerlauf könnten Zündaussetzer auftreten, wenn nicht ausreichend zündfähiges Gemisch vorliegt. Für gebräuchliche Motoren tragen Abgasrückführungsraten bis 15% im Bereich $\lambda = 1$ durch das Absenken der Verbrennungstemperatur sehr effektiv zur NO_x -Absenkung bei. Größere Rückführungsraten führen jedoch zu einem merklichen Anstieg des Brennstoffverbrauchs aufgrund der verschleppten Verbrennung und zu erhöhter Emission von Koh-

lenwasserstoffen. Somit ist der Anteil von rückgeführtem Abgas in herkömmlichen Motoren auf 15 - 25% beschränkt.

Bei der kontrollierten Selbstzündung hingegen wird der meist negative Aspekt der AGR in einen positiven überführt, da das heiße Abgas benutzt wird, um das frische Gemisch zu erhitzen. Deshalb ist der Einsatz von bis zu 70% AGR möglich. Dies führt ebenfalls zu einem stark verdünnten Gemisch, durch das die NO_x -Bildung weiter gesenkt werden kann. Da dann aber eine Zyklus-zu-Zyklus-Regelung der Ventile notwendig wäre, müsste diese Regelung extrem schnell sein, was für die übliche Lebensdauer eines Motors bisher nur durch sehr aufwändige Systeme gewährleistet werden kann.

Eine weitere Idee ist, einen Kolben zu benutzen, der in Reaktion auf Druckänderungen sein Volumen verändert. Ein wieder anderer Ansatz ist zu versuchen, die lokale Temperatur und Dichte gezielt zu variieren, um den Verbrennungsprozess zu verlängern. Dies vergrößert allerdings wieder den Schadstoffausstoß.

Derzeit sieht es also so aus, als würde der HCCI-Motor am ehesten in Form eines Motors zum Einsatz kommen, der in zwei Modi betrieben werden kann: einerseits als HCCI-Motor bei kleinen bis mittleren Ladungen und Geschwindigkeiten, andererseits als funkengezündeter Motor bei Vollast. Ein weiteres Konzept ist ein Hybrid aus einem Elektromotor und einem HCCI-Motor. Bei diesem System würde der HCCI-Motor ständig in dem für ihn idealen Regime betrieben und bei Vollast vom Elektromotor unterstützt werden. Ebenso diskutiert wird eine Verwendung als stationärer Motor, beispielsweise zur Verbrennung von Biogas.

1.2 Grundbegriffe der Photophysik organischer Moleküle

Die Energie eines Moleküls in einem gegebenen elektronischen Zustand besteht nicht nur aus elektronischer Energie, sondern auch aus den Kernschwingungs- und Rotationsanteilen. Die elektronische Energie beträgt in der Regel zwischen 1 - 5 eV, die Schwingungsenergie der Kerne im Potentialfeld der Elektronen bewegt sich im Bereich von 10^{-1} eV und die Rotationsenergie liegt bei 10^{-3} eV. Die Ionisierungsenergie für die meisten organischen Moleküle liegt im Bereich von 10 eV.

1.2.1 Absorption von Licht

Da der Prozess der Absorption von Licht sehr schnell verläuft ($\approx 10^{-15}$ s), kann man die langsamen Kernbewegungen gegenüber den schnellen elektronischen Bewegungen vernachlässigen und die adiabatische oder „Born-Oppenheimer“-Näherung anwenden. Die Anregung von Molekülen oder Atomen durch Lichtabsorption im UV-Bereich geschieht durch Anhebung eines Elektrons in ein energetisch höher gelegenes Orbital. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses wird durch den wellenlängenabhängigen molekularen Absorptionsquerschnitt σ beschrieben und kann im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet werden. Die Übergänge werden nach den beteiligten Molekülorbitalen klassifiziert. Bei organischen Molekülen lassen sich die Orbitale durch Linearkombination von *s*- und *p*-Atomorbitalen beschreiben. Diese zerfallen in drei Hauptgruppen: die bindenden σ - und π -Orbitale, die antibindenden σ^* - und π^* - und die neutralen (nichtbindenden) *n*-Orbitale. Die meisten organischen Moleküle haben abgeschlossene Schalen, wobei die höchsten besetzten Orbitale, *highest occupied molecular orbitals* (HOMO), bindende σ -, π - oder neutrale Orbitale sind. Die niedrigsten unbesetzten Orbitale, *lowest unoccupied molecular orbitals* (LUMO), sind gewöhnlich antibindende π^* - oder σ^* -Orbitale. Daraus

ergeben sich folgende, typischerweise bei organischen Molekülen anzutreffende Übergänge:

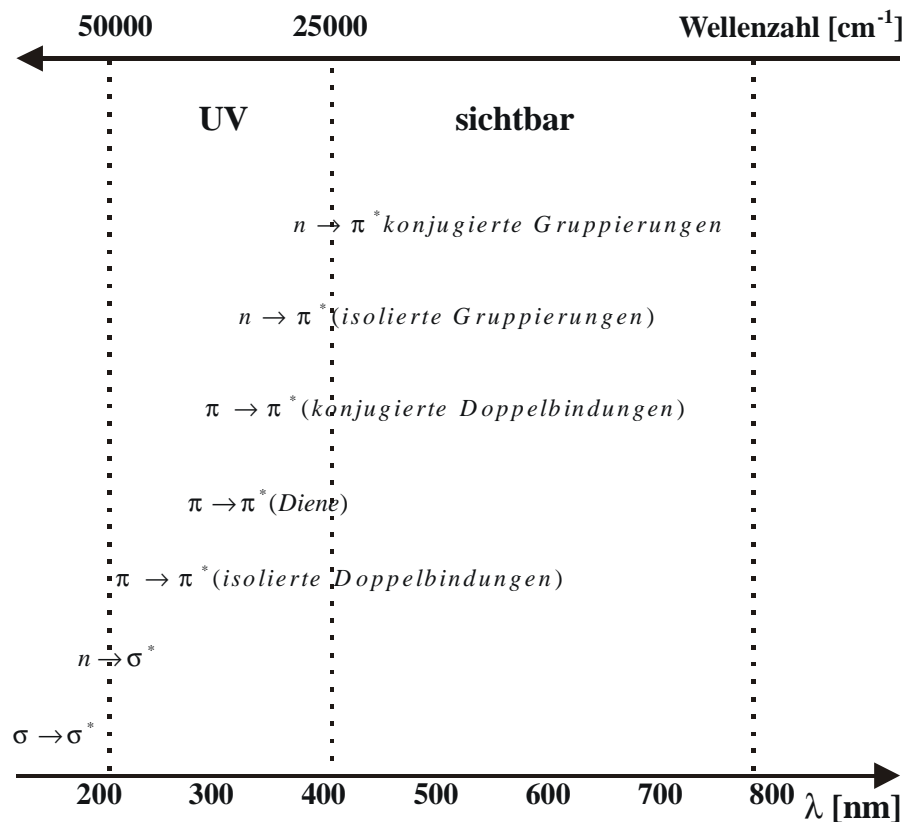


Abbildung 3: Anregungswellenlängen verschiedener Chromophore [2]

Eine Vielzahl organischer Substanzen können im Hinblick auf ihre photophysikalischen und chemischen Eigenschaften in Gruppen zusammengefasst werden. Die Gruppen werden durch den für Lichtabsorption entscheidenden Teil des Moleküls (Chromophore) charakterisiert. Diese Einteilung ist analog zu den funktionellen Gruppen, die die chemische Reaktivität der Moleküle bestimmen. *Tabelle 2* gibt einen Überblick über die Eigenschaften typischer Chromophore. σ_{Abs} steht für den Absorptionsquerschnitt, λ_{max} gibt das Maximum des Absorptionsspektrums an.

Chromophore	Übergang	λ_{\max} [nm]	σ_{Abs} [10^{-20}cm^2]
C=O	$n \rightarrow \pi^*$	280	8
Benzole	$\pi \rightarrow \pi^*$	260	80
C=N	$n \rightarrow \pi^*$	240	50
C=C-C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	220	$8 \cdot 10^4$
C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	$4 \cdot 10^4$
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<180	400
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	<180	400

Tabelle 2: Bereich der maximalen Absorption und Übergangsstärke für einige typische Chromophore [9]

Benennung elektronischer Zustände

Der elektronische Zustand, in dem sich ein Molekül befindet, wird durch seinen Gesamtspin und den Grad der Anregung beschrieben. Im angeregten Zustand kann sich der Spin des entsprechenden Elektrons parallel oder antiparallel zu dem in seinem Orbital verbliebenen einstellen, was zu Zuständen unterschiedlichen Gesamtspins führt. Die Zustände werden nach ihrer Multiplizität, d. h. nach ihrem Entartungsgrad, benannt. Zustände mit $S = 0$ werden als Singulett-(S), Zustände mit $S = 1$ als Triplettzustände (T) bezeichnet. Tiefer gestellte Zahlen beschreiben den Grad der Anregung. Der Grundzustand wird mit null, der erste angeregte Zustand mit eins usw. gekennzeichnet. Die meisten organischen Moleküle besitzen im Grundzustand den Gesamtspin $S = 0$. Dabei liegen die Elektronen gepaart mit antiparallelem Spin vor, so dass sich alle Spinmomente zu null addieren. Als Beispiel sind in *Abbildung 4* die Besetzung der für die Lichtabsorption interessanten Orbitale einer Carbonylgruppe sowie das relative Energieniveau der entsprechenden Zustände schematisch dargestellt.

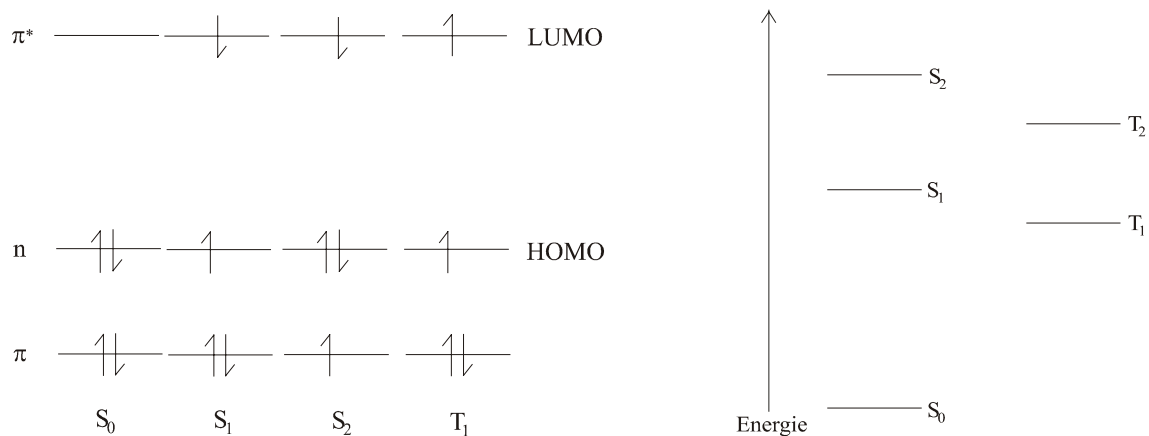


Abbildung 4: Grundzustand und erste angeregte Zustände einer Carbonylgruppe (links); Darstellung der relativen Energie der verschiedenen elektronischen Zustände (rechts)

1.2.2 Klassifizierung und Wahrscheinlichkeiten der möglichen Energietransferprozesse

Neben der Energiedifferenz zweier Zustände eines Moleküls, die mit einer Spektrallinie miteinander verbunden sind, ist auch die Wahrscheinlichkeit, mit der ein solcher Übergang erfolgt, eine wichtige Messgröße. Bei Atomen spricht man weithin von „verbotenen“ oder „erlaubten“ Übergängen, bei Molekülen hingegen gibt es Zwischenstufen zwischen stark erlaubten und stark verbotenen Übergängen. Die elektronische Struktur von Ausgangs- und Endzustand bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit. Experimentell kann man diese aus der Stärke der Absorption oder aus der Lebensdauer und Quantenausbeute der Emission als Fluoreszenz oder Phosphoreszenz bestimmen. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird maßgeblich durch das Übergangs-Matrixelement bestimmt, aus diesem folgen die Auswahlregeln. In diese Matrixelemente gehen die Wellenfunktionen der gekoppelten Bewegungen von Elektronen und Kernen sowie Molekülschwingungen und Rotationen ein. Solche Matrixelemente wertet man aus, indem man Elektronen- und Kernkoordinaten in geeigneter Weise trennt. Diese Trennung ist in der Born-Oppenheimer-Näherung und dem Franck-Condon-Prinzip beschrieben.

Für die Berechnung von Absorption und spontaner und induzierter Emission benutzt man die zeitabhängige Störungstheorie. Der Hamilton-Operator \hat{H}_{total} beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Lichtfeld und den Freiheitsgraden des Moleküls mit Elektronen- und Kernbewegung:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H}_{total} \psi \quad \text{Gl. 1-8}$$

\hat{H}_{total} setzt sich dabei zusammen aus $\hat{H}_0 + \hat{H}^s$, dem ungestörten Hamilton-Operator \hat{H}_0 und dem Störoperator \hat{H}^s .

Die Lösung von Gl. 1-8 kann man als eine Überlagerung von ungestörten Wellenfunktionen der Form

$$\Psi(t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} c_{\nu}(t) \Psi_{\nu}^0 \quad \text{Gl. 1-9}$$

darstellen, wobei die Koeffizienten $c_{\nu}(t)$ von der Zeit abhängen. Wenn der Übergang vom Ausgangszustand (a) zum Endzustand (e) erfolgt, gilt:

$$\psi = c_a(t) \psi_a + c_e(t) \psi_e \quad \text{Gl. 1-10}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass der Übergang $a \rightarrow b$ zum Zeitpunkt t stattgefunden hat, wird durch den Koeffizienten c_e dargestellt:

$$W_e = c_e^* c_e = |c_e|^2 \quad \text{Gl. 1-11}$$

Betrachtet man den Übergang zu einem sehr frühen Zeitpunkt, so folgt:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_e = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_e | \hat{H}^s | \psi_a \rangle \quad \text{Gl. 1-12}$$

Diese Gleichung drückt aus, wie stark die beiden Zustände durch das elektromagnetische Strahlungsfeld aneinander gekoppelt werden. In diese Gleichung kann man nun für \hat{H}^s pE einsetzen, da man die Wechselwirkung der

elektromagnetischen Strahlung mit dem Molekül auch durch die Wechselwirkung der elektrischen Feldstärke B mit dem Gesamt-Dipolmoment p des Moleküls beschreiben kann. Dies führt dann zu

$$W_e \approx \frac{E^2 |M_{nm}|^2}{\hbar^2} t^2 \quad \text{Gl. 1-13}$$

Hierbei ist $M_{nm} = \langle \psi_e | p | \psi_a \rangle = \int \psi_e^* p \psi_a d\Gamma$ das Übergangsdipolmoment, ein Integral über alle räumlichen Elektronen- und Kernkoordinaten sowie über die Elektronenspin-Koordinaten. Der Dipoloperator ist mit p bezeichnet.

Die Übergangswahrscheinlichkeit wächst demnach quadratisch mit der Zeit, mit der Amplitude der elektrischen Feldstärke (der Intensität der einfallenden Strahlung) sowie mit dem Übergangsdipolmoment M_{nm} . Letzteres ist ein übergangsspezifischer Faktor. Um ihn näher zu betrachten, muss man von der Born-Oppenheimer-Näherung Gebrauch machen. Diese besagt, dass die Atomkerne sich viel langsamer als die Elektronen bewegen, mit anderen Worten, die Elektronen folgen der Kernbewegung unmittelbar. Man benutzt also einen Produktansatz für die Wellenfunktion Ψ :

$$\Psi_{n,\nu} = E_n(r, R) * K_{n,\nu}(R) \quad \text{Gl. 1-14}$$

R steht für die Kernkoordinaten, r für Koordinaten und Spin des Elektrons, n und ν kennzeichnen den jeweils elektronischen und dazugehörigen Schwingungszustand des Moleküls.

Bei dieser Betrachtung bezieht sich der erste Faktor auf die Elektronenbewegung, wobei die Kernkoordinaten fest vorgegeben sind, während der zweite Faktor die Bewegung der Kerne selbst berücksichtigt. Ψ kann also in die elektronische Wellenfunktion ϕ , die Kernwellenfunktion N sowie die elektronische Spinwellenfunktion χ separiert werden.

Die Intensität eines elektronischen Überganges wird folglich durch drei Faktoren bestimmt:

- durch den elektronischen Anteil $|\langle \phi_n | \mathbf{p} | \phi_m \rangle|^2$, der von der räumlichen Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen und deren Symmetrien abhängt,
- durch den Franck-Condon-Faktor $|\langle N_e | N_a \rangle|^2$, der gleich dem Absolutquadrat des Überlappintegrals der Kernwellenfunktionen des oberem und unteren Zustands ist,
- durch den Beitrag der elektronischen Spinwellenfunktionen $|\langle \chi_e | \chi_a \rangle|^2$, der aufgrund der orthonormalen Eigenschaften der Spinwellenfunktionen für Singulett-Singulett-Übergänge eins und für Singulett-Triplett Übergänge null ergibt.

Ist einer dieser Faktoren null, so ist ein elektrischer Dipolübergang theoretisch nicht möglich.

Im Verlauf optisch induzierter Übergänge oszillieren elektronische und magnetische Momente des Moleküls mit der Frequenz des eingestrahlten Lichts. Je nach Art der vorzugsweise angeregten Momente (elektrischer/ magnetischer Dipol/ Quadrupol) kann der Übergang zwischen zwei Zuständen klassifiziert werden. In Abhängigkeit davon gelten dann spezifische Auswahlregeln für die Übergänge. Für elektronische Übergänge sind folgende Auswahlregeln von Bedeutung: die Multiplizitätsauswahlregel, die Überlappungsauswahlregel, die Symmetrierauswahlregel, die Paritätsregel (oder Laporte-Regel) und das Franck-Condon-Prinzip. Diese Auswahlregeln sollen hier kurz eingeführt werden:

Die **Symmetrierauswahlregel** sagt aus, elektronische Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen sind nur dann erlaubt, wenn das Produkt aus den Wellenfunktionen von Grund- und Anregungszustand die gleichen Symmetrieeigenschaften besitzt wie eine der Komponenten des Übergangsdipoloperators.

Die **Überlappungsauswahlregel** besagt, dass $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge verboten sind, wenn sich die am Übergang beteiligten Orbitale nicht überlappen. Diese Regel gilt streng, wenn das n -Orbital am Heteroatom ein reines n -Orbital ist. Enthält das n -Orbital dagegen s -Anteile (reines s -Atomorbital oder s -Hybridanteile), ist das Verbot gelockert. Daraus folgen die geringen Intensitäten für $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge ($\epsilon \approx 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Die **Multiplizitätsregel oder Spinauswahlregel** verbietet Übergänge, bei denen sich die totale Elektronenspin-Quantenzahl (S) ändert. Da organische Moleküle in der Regel im Grundzustand eine *closed-shell*-Formation aufweisen, d. h. $S = 0$ ist, sind aus dem Grundzustand nur Singulett-Übergänge spinerlaubt. Diese spinerlaubten Übergänge besitzen einen hohen molaren Extinktions-Koeffizienten in der Größenordnung von $\epsilon \approx 10^4 - 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Spinverboten ist hingegen ein direkter Übergang aus dem Singulett-Grundzustand in den ersten angeregten Triplett-Zustand. Entsprechend gering fällt der molare Extinktions-Koeffizient $\epsilon \approx 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aus.

Die **Laporte- oder Paritätsregel** wird nur für Moleküle mit hoher Symmetrie relevant (Symmetriezentrum) und verbietet Übergänge zwischen Zuständen der gleichen Parität.

Nach dem **Franck-Condon-Prinzip** sind diejenigen vibronischen Übergänge am wahrscheinlichsten, bei denen die Konfiguration des Kerngerüsts des Moleküls erhalten bleibt. Das Überlappungsintegral der Kernwellenfunktionen ist mitbestimmend für die Intensität eines Übergangs. *Abbildung 5* soll dies erläutern. Im klassischen Bild halten sich die Kerne bei hoher Anregung am längsten auf den Umkehrpunkten auf, d. h. in den Schnittpunkten zwischen Potentialkurve und Schwingungsniveau. Im tiefsten Schwingungsniveau ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mitte am größten. Die Übergänge erfolgen also mit der größten Wahrscheinlichkeit von und zu diesen Schnittpunkten bzw. dem Zentrum des tiefsten Schwingungsniveaus. Wegen der endlichen Breite der Wahrscheinlichkeitsbereiche gibt es jedoch keinen scharfen Übergang mit definierter Schwingungsanregung, sondern man erhält mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit Übergänge zu benachbarten Schwingungsniveaus. Bei klei-

nen Molekülen führt das zu den bekannten Schwingungsbanden mit einzelnen Spektrallinien für die verschiedenen Schwingungsübergänge innerhalb eines elektronischen Übergangs. Größere Moleküle hingegen haben eine Vielzahl von Schwingungsmöglichkeiten, was eine Überlappung der einzelnen Übergänge zur Folge hat und zu einem strukturlosen Absorptionsprofil führt. Die Form des Spektrums ist jedoch nach wie vor durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt:

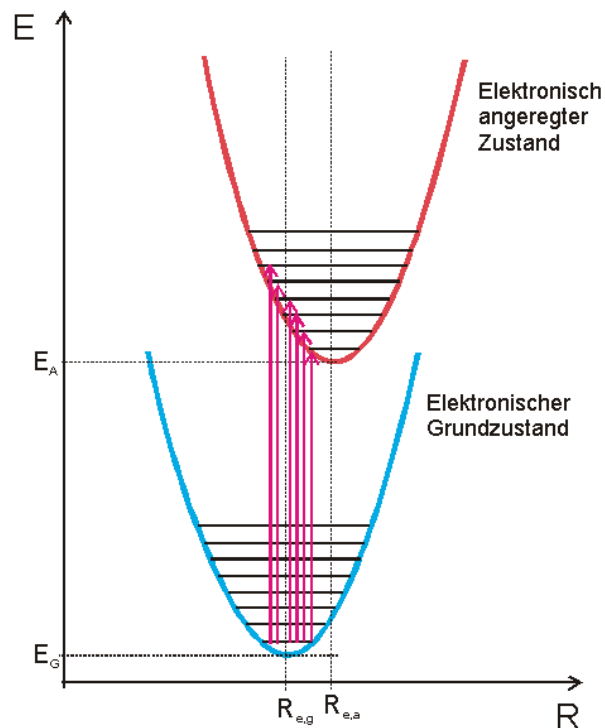


Abbildung 5: Franck-Condon-Prinzip

Dennoch können bei bestimmten Moleküleigenschaften auch so genannte „verbotene“ Übergänge mit relativ hoher Quantenausbeute und Intensität beobachtet werden. Solche Übergänge sind zwar schwächer, aber in der Regel trotzdem erkennbar. Was durch ein Versagen der in der Herleitung verwendeten Näherungen erklärt werden kann.

1.2.3 Lockerung der Auswahlregeln

Auch ohne das gesamte Integral zu lösen, gibt es zwei Möglichkeiten einen Einblick in die Größe des Faktors $\langle \phi_e | p | \phi_a \rangle$ zu erhalten. Eine große Überlappung der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand begünstigt einen elektronischen Übergang zwischen diesen. Ein gutes Beispiel hierfür sind die n - und π^* -Orbitale des $S_0 \rightarrow S_1$ -Überganges bei Carbonylverbindungen. Sie haben eine sehr geringe räumliche Überlappung, da bei diesem Übergang die Elektronen aus dem nichtbindenden Orbital am Sauerstoff in das π^* -Orbital der Carbonylgruppe angeregt werden. Dies wird manchmal auch als orbitalverboten bezeichnet. Stellt der Integrand eine ungerade Funktion dar, so wird das Integral, unabhängig von der Größe der räumlichen Überlappung, null. Diese Übergänge nennt man symmetrieverboten. Die $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge von Ketonen und Aromaten sind symmetrieverboten. Man kann diese Übergänge trotzdem sehen, weil sie schwingungserlaubt sind. Dies resultiert aus der „Ungenauigkeit“ der Born-Oppenheimer-Näherung. Die Schwingungen der Atomkerne koppeln die elektronischen und nuklearen Wellenfunktionen, so dass geringe Anteile im Übergangs-Dipolelement vorhanden sind. Die Übergänge erhalten somit eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die jedoch deutlich geringer ist als für symmetrieerlaubte Übergänge.

Die Spin-Auswahlregel wird durch die Spin-Bahn-Kopplung eingeschränkt. Anschaulich ist dies folgendermaßen zu verstehen: koppeln Bahndrehimpuls und Spin eines Elektrons zunächst zu einem Gesamtdrehimpuls, so ist der Spin keine gute Quantenzahl mehr, sondern nur noch der Gesamtdrehimpuls. Auswahlregeln für den Spin machen dann keinen Sinn mehr. Die Spin-Bahn-Kopplung ist aufgrund ihrer Kopplungskonstante zunächst eine sehr schwache Störung und die Spinauswahlregel damit eine sehr starke Regel, ihre Stärke hängt aber von der vierten Potenz der Kernladungszahl Z ab. Bei organischen Molekülen, die schwere Atome als Bestandteil haben (z. B. Brom oder Iod), ist dieser Effekt demnach stärker ausgeprägt.

1.2.4 Monomolekulare Deaktivierungsprozesse

Nach der Absorption eines Lichtquants befindet sich das angeregte Molekül nicht im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Der Zustand ist deshalb von geringer Lebensdauer und wird durch verschiedene intra- und intermolekulare Prozesse deaktiviert. Diese können sowohl physikalischer als auch chemischer Natur sein. Bestimmende Faktoren dafür, welche Deaktivierungsprozesse dominieren, sind die chemische Struktur des Moleküls, seine unmittelbare Umgebung, die Art des angeregten Zustands, die Temperatur, der Druck und andere experimentelle Bedingungen. *Abbildung 6* soll die möglichen physikalischen monomolekularen und bimolekularen Prozesse nach der Absorption eines Photons veranschaulichen. Strahlungslose Prozesse sind dabei durch Wellenlinien dargestellt, Strahlungsprozesse mit durchgezogenen Linien:

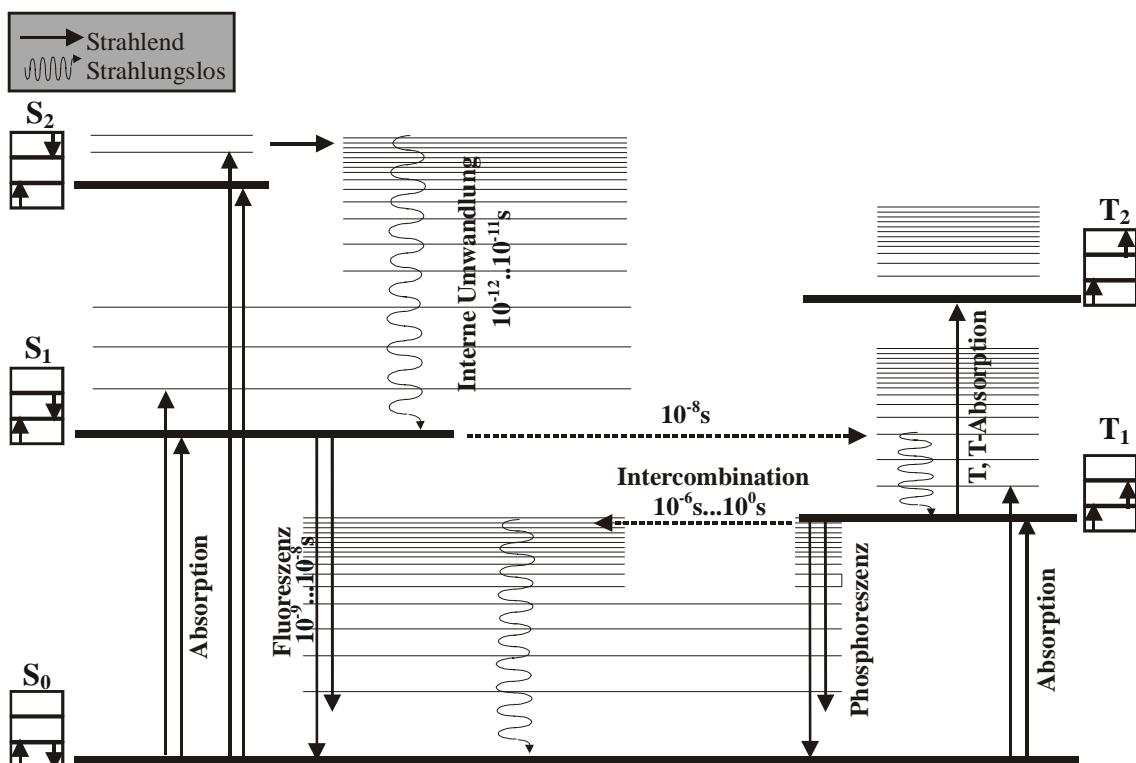


Abbildung 6: Jablonski-Diagramm

1. Lichtemission

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Fluoreszenz
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Phosphoreszenz
$S_1 \rightarrow T_0 + h\nu$	Phosphoreszenz
$T_1 + T_1 \rightarrow S_1^V + S_0^V \rightarrow S_1 + S_0 + h\nu$	verzögerte Fluoreszenz (P-Typ)
$S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	verzögerte Fluoreszenz (E-Typ)

2. Strahlungslose intramolekulare Deaktivierung

$S_1 \rightarrow S_0$	Innere Umwandlung (IC)
$S_n \rightarrow S_1$	Innere Umwandlung (IC)
$T_n \rightarrow T_1$	Innere Umwandlung (IC)
$S_1 \rightarrow T_1$	Innere Umwandlung (IC)
$T_1 \rightarrow S_0$	Innere Umwandlung (IC)
$S_1 \rightarrow T_0$	Innere Umwandlung (IC)

3. Strahlungslose intermolekulare Deaktivierung

(D = Donor, A = Akzeptor, *: nur für gleichartige Moleküle)

${}^D S_1 + {}^A S_0 \rightarrow {}^D S_0 + {}^A S_1$	Singulett-Singulett-Energietransfer
${}^D T_1 + {}^A S_0 \rightarrow {}^D S_0 + {}^A T_1$	Triplet-Triplett-Energietransfer
${}^D T_1 + {}^A S_0 \rightarrow {}^D S_0 + {}^A S_1$	Triplet-Singulett-Energietransfer
${}^a T_1 + {}^b T_0 \rightarrow {}^a S_1 + {}^b S_0$	Triplet-Triplett-Annihilation*
${}^a S_1 + {}^b S_0 \rightarrow {}^a T_0 + {}^b T_1$	Singulett-Exciton-Zerfall*

4. Bildung und Zerfall von Excimeren ($B = C$) und Exciplexen ($B \neq C$)

${}^{(B-C)} S_1 \rightarrow {}^B S_1 + {}^C S_0 + h\nu$	Excimer Fluoreszenz
${}^{(B-C)} T_1 \rightarrow {}^B S_1 + {}^C S_0 + h\nu$	Excimer Phosphoreszenz
${}^B S_1 + {}^C S_0 \leftrightarrow {}^{(B-C)} S_1$	Bildung/Zerfall eines Singulett-Exciplexes
${}^B T_1 + {}^C S_0 \leftrightarrow {}^{(B-C)} T_1$	Bildung/Zerfall eines Triplet-Exciplexes
${}^B T_1 + {}^C T_1 \leftrightarrow {}^{(B-C)} S_1$	Triplet-Triplett-Reaktion: Bildung/Zerfall eines Singulett Exciplexes

Im Folgenden sollen die oben aufgezählten Prozesse erläutert werden:

Fluoreszenz

Als Fluoreszenz bezeichnet man den emissiven Übergang zwischen Zuständen gleicher Multiplizität. Die Übergänge finden in der Regel aus dem $S_{1,0}$ -Zustand in einen Schwingungszustand des S_0 -Niveaus statt, da die strahlungslose Relaxation aus höher angeregten Singulettzuständen $S_{n,\nu}$ mit $n > 1$ in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands sehr schnell erfolgt. Dies gilt zumindest für die Mehrzahl der organischen Moleküle und kann damit erklärt werden, dass die höheren Singulettzustände eine deutlich kleinere Energiedifferenz haben, was zu sehr schneller innerer Umwandlung führt.

Phosphoreszenz

Als Phosphoreszenz bezeichnet man emissive Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. Da im Normalfall der Grundzustand ein Singulett-Zustand ist, erfolgt die Phosphoreszenz aus dem ersten angeregten Triplett-Zustand. Die direkte Besetzung des T_1 -Zustands aus dem S_0 -Zustand, ist spinverboten, somit kann eine Besetzung nur durch *intersystem crossing* ISC aus dem S_1 -Zustand erfolgen. Entsprechend ist auch die Entleerung des T_1 -Zustands über Phosphoreszenz spinverboten. Aus diesen beiden Gründen hat der T_1 -Zustand eine wesentlich längere Lebensdauer als der S_1 -Zustand (Mikrosekunden bis Minuten) und wird so vorzugsweise Ausgangspunkt für Energie- und Elektronentransferprozesse. Ausnahmen kann es durch den innermolekularen oder zwischenmolekularen Schweratomeffekt geben.

Strahlungslose Deaktivierung

Strahlungslose Prozesse sind solche Prozesse, bei denen elektronische Anregungsenergie in Schwingungen, Rotationen und Translationen von Molekülen in der Umgebung umgewandelt wird. Es handelt sich also um einen Zwei-Stufen-Mechanismus. Zunächst erfolgt die Umwandlung der Energie, dann ihre Abgabe an die Umgebung, wobei die Energieumwandlung normaler-

weise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Man unterscheidet zwischen zwei Arten der strahlungslosen Deaktivierung.

Innere Umwandlung (IC)

Als innere Umwandlung wird die strahlungslose Deaktivierung ohne Änderung der Multiplizität bezeichnet, also ein spinerlaubter Übergang. Die Anregungsenergie wird in kleinere Schwingungs- und Rotationsquanten umgesetzt und an die Umgebung abgegeben.

Intersystem Crossing (ISC)

Ein anderer wichtiger strahlungsloser Prozess ist die durch die Spin-Bahn-Kopplung begünstigte Interkombination zwischen Singulett- und Triplettssystemen. Diese Übergänge finden „horizontal“ statt, d. h. die Energie des Moleküls ändert sich dabei nicht. Danach befindet sich das Molekül also meist in einem Zustand höherer Schwingungsanregung. Obwohl der Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität einem Spinverbot unterliegt, können dennoch für eine Reihe von Molekülen sehr hohe ISC-Raten beobachtet werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit hängt von der Energiedifferenz der Schwingungszustände aller beteiligten Zustände ab (*energy gap law*). Je größer diese Energielücke, desto unwahrscheinlicher ist ein solcher Übergang. Dies kann durch den Einfluss der Kernwellenfunktionen erklärt werden. Da der Übergang auf demselben Energieniveau stattfindet, wird die räumliche Überlappung der beteiligten Kernwellenfunktionen um so schlechter, je weiter die Energieniveaus auseinander liegen. Aus der ersten Hund'schen Regel, welche besagt, dass bei der Besetzung energetisch entarteter Orbitale zunächst jedes Molekülorbital einfach besetzt wird, folgt, dass für Zustände mit sonst gleichen Quantenzahlen die Triplett-Konfiguration energetisch stets etwas tiefer liegt als die Singulett-Konfiguration. Die Anordnung mit parallelen Spins ist dabei bevorzugt. Hierfür findet man eine anschauliche Erklärung, wenn man die gegenseitigen Coulomb-Abstoßung der Elektronen betrachtet: bei maximalem Gesamtspin ist

die Spinwellenfunktion völlig symmetrisch. Nach dem Pauliprinzip muss die Wellenfunktion in allen Koordinaten der Elektronen (d. h. der Orts- und Spinkoordinaten) antisymmetrisch sein. Daraus folgt, dass die mittlere Entfernung der Elektronen voneinander möglichst groß wird, damit sich die Energiezunahme durch gegenseitige Coulomb-Abstoßung verringert.

Die Abhängigkeit vom Energieunterschied der beiden Zustände ist auch der Grund für den deutlich schnelleren Ablauf des $S_1 \rightarrow T_1$ - Übergangs bei Ketonen als bei einfachen Aromaten. Die Singulett-Triplett-Energiedifferenz einfacher Ketone liegt typischerweise bei etwa 20 kJ / mol (220 meV), die von Benzolderivaten bei etwa 120 kJ / mol (1,3 eV). An dieser Stelle soll die Regel von El-Sayed eingeführt werden. Sie besagt, die ISC-Ratenkonstante ist für $n\pi \leftrightarrow \pi\pi^*$ -Übergänge zwei bis vier Größenordnungen höher als sie für $n\pi \leftrightarrow n\pi^*$ - und $\pi\pi \leftrightarrow \pi\pi^*$ -Übergänge ist. Der Energieunterschied zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand wird umso größer, je größer die Überlappung der beteiligten Orbitale ist. Die Überlappung der π - und π^* -Orbitale der Aromaten ist wesentlich größer, als die der n- und π^* -Orbitale von Ketonen. Deshalb findet man bei Aromaten eine größere Coulomb-Abstoßung. Diese führt zu einer stärkeren Aufspaltung von Singulett und Triplett. *Tabelle 3* zeigt dies anhand einiger Beispiele:

Molekül	Übergang	erlaubt/verboten	Rate für ISC [s^{-1}]
Anthracen	$S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow T(n, \pi^*)$	„verboten“	$1,4 \cdot 10^8$
Aceton	$S_1(n, \pi^*) \rightarrow T(n, \pi^*)$	„verboten“	$5 \cdot 10^8$
Benzophenon	$S_1(n, \pi^*) \rightarrow T(\pi, \pi^*)$	„erlaubt“	10^{11}

Tabelle 3: Raten für das ISC; die hier aufgeführten Beispiele haben ähnliche Eigenschaften, wie die für die Messungen verwendeten Daten aus Turro (1978) und Birks (1970a)

In dieser Arbeit wurden die Tracer Toluol, Fluorbenzol und 3-Pentanon eingesetzt. Nach obigen Symmetrierauswahlregeln wäre ISC bei allen verboten. Aber die ISC-Raten für einfache Ketone sind um drei Größenordnungen, für Benzol-

derivate um eine Größenordnung höher als die Raten für spontane Emission und sie nehmen für höhere Schwingungsanregung weiter zu.

1.2.5 Bimolekulare Deaktivierungsprozesse

Auch bimolekulare Prozesse tragen wesentlich zur Deaktivierung eines Moleküls bei. Prinzipiell lassen sie sich in Energie- und Ladungstransfer unterscheiden. Der elektronische Energietransfer kann folgendermaßen beschrieben werden:



Nach Absorption eines Lichtquants geht das Donormolekül (D) in einen angeregten Zustand über. Die Übertragung der Energie zum Akzeptormolekül (A) kann aus unterschiedlichen angeregten Zuständen des Donors und über verschiedene Mechanismen erfolgen. Das angeregte Akzeptormolekül (A^*) wird über physikalische oder chemische Prozesse deaktiviert. Man unterscheidet zwischen dem trivialen und dem strahlungslosen Energietransfer:

Trivialer Energietransfer

Der einfachste Fall ist der triviale- oder Strahlungs-Energietransfer, bei dem keine direkte Wechselwirkung von Donor- und Akzeptormolekül stattfindet. Die Lebensdauer des angeregten Donormoleküls wird durch den Akzeptor nicht beeinflusst, es emittiert einen Lichtquanten, der vom Akzeptor absorbiert wird:



Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses hängt vom Abstand (also der Konzentration) sowie von der Orientierung von Donor- und Akzeptormolekül zueinander ab. Sie ist proportional zum Quadrat des Abstands, was einer im Vergleich zu anderen Energietransferprozessen sehr langsamen Abnahme der Effizienz mit dem Donor-Akzeptor-Abstand entspricht. Das einzige Kriterium für diesen

Transfer ist, dass das Emissionsspektrum von D mit dem Absorptionsspektrum von A überlappt.

Strahlungsloser Energietransfer

Der strahlungslose Energietransfer kann über Entfernungen von bis zu 15 nm erfolgen. Es gibt zwei Mechanismen, welche zu dieser Art der Energieübertragung führen, den Coulomb- und den Elektronenaustausch-Energietransfer. Ersterer wird durch den Dipol-Dipol-Austausch über größere Entfernungen dominiert, welcher Störungen in der Elektronenkonfiguration von Donor und Akzeptor verursacht. Das elektromagnetische Feld von D^* - und A -Molekülen überträgt diese Störung. Die Dipoloszillation von D^* induziert eine entsprechende Oszillation in A . Hierfür ist kein direkter Kontakt der Moleküle notwendig. Dieser, allgemein als FRET (*fluorescence resonance energy transfer*) abgekürzte Prozess, wurde zuerst von Förster (1948) beschrieben. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann durch den Operator

$$\hat{H}' = \frac{p_M p_Q}{r^3} \quad \text{Gl. 1-17}$$

beschrieben werden. Dabei ist p das Dipolmoment des jeweiligen Übergangs und r der Abstand der Moleküle. Da das Matrixelement quadratisch in die Wahrscheinlichkeit P des Übergangs eingeht, erhält die Stärke der Wechselwirkung eine r^{-6} -Abhängigkeit. Für die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers ergibt sich

$$\frac{d}{dt} P_n = \tau_M^{-1} \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \quad \text{Gl. 1-18}$$

Hierbei ist τ_M die natürliche Lebensdauer von M^* . Die Größe des „kritischen“ Radius r_0 , und damit die Stärke der Wechselwirkung, hängt auch bei diesem Übergang von der spektralen Überlappung des Emissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors sowie von den Übergangs-

wahrscheinlichkeiten der Elektronenübergänge ab. Diese bleiben am Molekül lokalisiert und für jedes Molekül gelten die Spinauswahlregeln



und



Der Elektronenaustausch-Energietransfer erfordert einen viel engeren Kontakt von D^* und A . Denn hierbei wird ein Elektron aus dem HOMO von D^* in das LUMO von A und simultan ein Elektron aus dem HOMO von A in das LUMO von D^* transferiert. Hierzu müssen die beiden Moleküle so nah beieinander sein, dass die beteiligten Molekülorbitale überlappen (0,5 – 2 nm). Bedingung in beiden Fällen ist, dass die Energie von $A \leq$ der von D^* ist. Dieser Prozess wurde erstmals von Dexter (1953) beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess hängt ebenfalls von der spektralen Überlappung des Emissions- und Absorptionsspektrums von Donor und Akzeptor ab, nicht aber von den internmolekularen Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den beteiligten Orbitalen.

Schwingungsrelaxation

Darunter versteht man einen Prozess, in dem das Molekül Schwingungsenergie auf einen Stoßpartner überträgt, welcher dadurch eine höhere kinetische Energie oder Schwingungsenergie erhält. Das bedeutet, die Energie wird in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Da diese Stöße in der flüssigen Phase so häufig sind, kann man davon ausgehen, dass die Moleküle schnell in den Schwingungsgrundzustand relaxieren, bevor sie weitere Prozesse durchlaufen. In der Gasphase ist die Schwingungsrelaxation nicht unbedingt vollständig, was druckabhängige Effekte zur Folge haben kann, da die Stoßfrequenz mit steigendem Druck zunimmt.

Stoßlöschung

Bei der Fluoreszenz-Löschung handelt es sich um einen Prozess, bei dem ein Fluorophor im angeregten Zustand $[F^*]$ im Verlauf einer Kollision mit einem Quencher-Molekül seine Energie auf dieses überträgt und selbst wieder in den Grundzustand $[F]$ übergeht. Dieser zusätzliche Desaktivierungskanal führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustands und zu einer Verringerung der Fluoreszenzintensität. Der Prozess ist abhängig von der Konzentration der Quencher-Moleküle $[Q]$ und läuft mit der Geschwindigkeitskonstante k_q ab. Zur quantitativen Beschreibung dieses Vorgangs kann die Stern-Volmer-Gleichung benutzt werden. Voraussetzung ist, dass die gemessene Fluoreszenz-Intensität proportional zur Konzentration der angeregten Fluorophore ist. Dann folgt für die Konzentration der angeregten Fluorophore in Abwesenheit eines Quenchers

$$I_0 \propto \frac{d[F^*]}{dt} = k_{rad} [F^*]_0 \quad \text{Gl. 1-21}$$

mit Quencher

$$I \propto \frac{d[F^*]}{dt} = (k_{rad} + k_q [Q]) [F^*] \quad \text{Gl. 1-22}$$

I ist die Intensität des gemessenen Fluoreszenzsignals in Anwesenheit eines Quenchers. I_0 ist die Intensität des gemessenen Fluoreszenzsignal in Abwesenheit eines Quenchers.

Dabei ist k_{rad} die Fluoreszenz-Geschwindigkeitskonstante und kann auch ausgedrückt werden durch

$$k_{rad} = 1/\tau_{rad} \quad \text{Gl. 1-23}$$

Gl. 1-21 und Gl. 1-22 lassen sich zusammenfassen zu:

$$I_0 / I_{rad} = (k_{rad} + k_q [Q]) / k_{rad} = 1 + k_q \cdot \tau_{rad} [Q] \quad \text{Gl. 1-24}$$

k_f steht für die Zerfallskonstante, also die Summe aller zur Deaktivierung des Moleküls beitragender Prozesse. Das Produkt $k_q \tau_{rad} = k_{SV}$ wird als Stern-Volmer-Koeffizient genannt. Seine Größe ist von experimenteller Bedeutung, da sie ein Maß für die relative Auswirkung der Anwesenheit des Quenchers auf die Signalintensität ist.

Für die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ gilt in Abwesenheit eines Quench-Moleküls.

$$\phi^a = \frac{k_{rad}^a}{k_f^a} \quad \text{Gl. 1-25}$$

In Anwesenheit eines Quenchers gilt

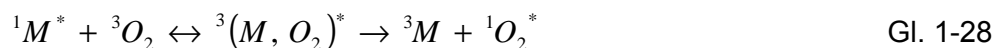
$$\phi^b = \frac{k_{rad}^b}{k_f^b + k_q [Q]} \quad \text{Gl. 1-26}$$

Daraus folgt:

$$\phi^b = \frac{1}{\tau_{rad} k_f^b + k_{SV} [Q]} \quad \text{Gl. 1-27}$$

Stoßlöschung durch molekularen Sauerstoff

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



Der in den ersten Singulett-Zustand angeregte Tracer reagiert mit dem Grundzustand-Triplett-Sauerstoff über einen Übergangs-Komplex zu Singulett Sauerstoff und Triplett-Tracer. Von den in dieser Arbeit verwendeten Tracern spielt jener Prozess nur für die Aromaten eine Rolle. Bei den aliphatischen Ketonen

war lange unklar, ob die Abwesenheit von Sauerstoff-Fluoreszenz-Quenching auf „echte“ Ineffizienz oder einfach auf kurze Singulett-Lebensdauer zurückzuführen ist. Geklärt wurde diese Frage erst durch die Entdeckung, dass Hexafluoroaceton, welches mit $\tau = 84$ ns einen extrem langlebigen Singulett-Zustand hat (zumindest relativ zu anderen Ketonen), von Sauerstoff gelöscht wird. Das impliziert, dass auch andere aliphatische Ketone von Sauerstoff gelöscht werden, nur eben viel ineffizienter als beispielsweise Aromaten. Es wurde vorgeschlagen [10], die Stoßlöschung von angeregten Singulett-Ketonen durch ISC zu erklären, welches durch die Anwesenheit von Sauerstoff verstärkt wird. Hierbei zerfällt der angeregte Komplex in $^1\text{O}_2$ und ^3M . Um die Bildung von Singulett-Sauerstoff zu begünstigen, ist eine Singulett-Triplett-Aufspaltung von mindestens 0,98 eV notwendig. Aromaten (1,3 eV) erfüllen diese Bedingung, Ketone (0,22 eV) nicht. Wie schon in *Kapitel.1.2.4* aufgeführt, begünstigt eine geringe Singulett-Triplett-Aufspaltung das ISC. Dieser Effekt ist für die kurze Lebensdauer des S_1 -Zustands der Ketone verantwortlich. Da ISC viel schneller abläuft als der Stoßlöschungs-Prozess, ist der Zustand zum größten Teil bereits entvölkert, bevor er gelöscht werden kann. Aus der geringeren Aufspaltung ergibt sich auch, dass die Bildung des angeregten Komplexes für die Aromaten exotherm und für die Ketone endotherm ist.

1.2.6 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Im Laufe der letzten Jahrzehnte haben Messtechniken, welche auf Laseranwendung basieren durch die Weiterentwicklung von Lasern und entsprechender Detektionssysteme kontinuierlich an Bedeutung gewonnen. Sie kommen beispielsweise bei DNA-Sequenzierung zum Einsatz, in der Molekularbiologie [2], zur Messung von Schadstoffbelastungen in der Umwelt [11], bei der Steuerung von Feuerungs- und Kraftwerksanlagen [12] und in der Verbrennungsdiagnostik [13]. Diese laserinduzierten Fluoreszenz-Techniken zeichnen sich durch ihre hohe Selektivität aus. Sie wird durch gezielte Anregung bestimmter Moleküle mit schmalbandigen Laserlichtquellen und durch Selektion des gewünschten emittierten Fluoreszenzlichts mittels geeigneter Filter erreicht. Aufgrund der geringe Divergenz der eingesetzten Laserlichtquelle wird eine hohe Ortsauflö-

sung (einige Mikrometer) ermöglicht. Durch die kurze Dauer des Laserpulses, von typischerweise einigen Nano-Sekunden wird eine hohe zeitliche Auflösung erzielt. Man erhält sozusagen „eingefrorene“ Momentaufnahmen, da die Zeitskalen der laserinduzierten Fluoreszenz um Größenordnungen kleiner sind als die von chemischen Reaktionen oder Transportvorgängen.

Wegen dieser Eigenschaften ist die LIF-Technik zu einem wichtigen Werkzeug in der Verbrennungsforschung geworden. Man ist so in der Lage, selektiv Minoritäten-Spezies in reaktiver Umgebung berührungsfrei zu detektieren. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens reicht bis in den Sub-ppm-Bereich. Zu den nachweisbaren Spezies, die während eines Verbrennungsprozesses auftreten, zählen unter anderem OH, CH, CN, HCHO sowie die Schadstoffe NO und CO. Häufig benötigt man zweidimensionale Informationen über Speziesverteilung oder Temperaturen, welche man aus einem zweidimensionalen LIF-Experiment gewinnen kann. Durch das Vorhandensein von Hochleistungslasern mit Pulsenergien von mehreren hundert mJ ist es möglich, den Laserstrahl zu einem Lichtblatt zu formen, üblicherweise einige cm hoch und 0,5 mm breit. Dies geschieht, indem man den Laserstrahl mit Hilfe von Zylinderlinsen fokussiert, ihn durch das Beobachtungsvolumen lenkt und senkrecht dazu mit einer bildverstärkten Kamera das durch Fluoreszenz oder andere Prozesse emittierte Licht detektiert.

Das zugrundeliegende Prinzip der Signalentstehung soll hier am einfachsten Beispiel, dem Zwei-Niveau-Modell, erklärt werden.

Zwei-Niveau-Modell

Das Zwei-Niveau-Modell beschreibt die grundlegenden Vorgänge bei der Absorption und Emission eines Photons. Atome und Moleküle können nur ganz bestimmte quantisierte Energiezustände annehmen. Entspricht die Energie eines Photons der Differenz zweier solcher Zustände, geht das Teilchen aus seinem ursprünglichen Niveau in einen spezifischen angeregten Zustand über. Dieser Vorgang wird induzierte Absorption genannt. In *Abbildung 7* sind die

möglichen Übergänge zwischen zwei Niveaus und ihre Geschwindigkeitskoeffizienten dargestellt.

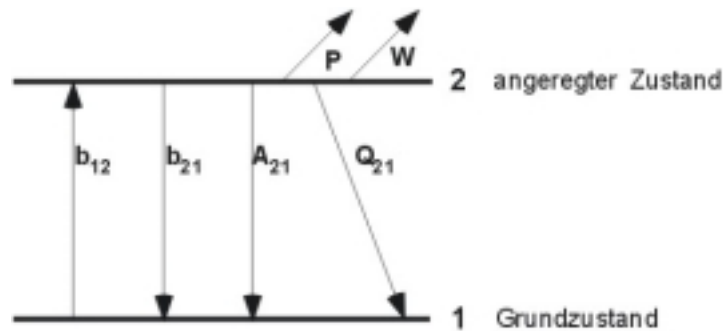


Abbildung 7: Zwei-Niveau-Modell mit induzierter Absorption bzw. Emission

Die Geschwindigkeitskonstante der induzierten Absorption ist als b_{12} dargestellt, b_{21} steht für die induzierte Emission, induziert durch ein mit dem angeregten System wechselwirkendes Photon. A_{21} bezeichnet die Geschwindigkeitskonstante für die spontane Emission eines Photons, die Fluoreszenz, und wird auch als Einsteinkoeffizient der spontanen Emission bezeichnet. Q_{21} steht für die Geschwindigkeitskonstante der Stoßlöschung, also der strahlungslosen Deaktivierungsprozesse des angeregten Zustands. Im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskonstanten der induzierten Übergänge ist A_{21} eine teilchenspezifische Konstante. Die Geschwindigkeitskonstanten der induzierten Übergänge sind von der wechselwirkenden Strahlung abhängig:

$$b_{21} = \frac{B_{21} I_\nu}{c} \quad \text{Gl. 1-29}$$

$$b_{12} = \frac{B_{12} I_\nu}{c} \quad \text{Gl. 1-30}$$

B_{12} und B_{21} sind die Einsteinkoeffizienten der induzierten Emission bzw. Absorption und sind wie der Einsteinkoeffizient für die spontane Emission eine teilchenspezifische Eigenschaft. Sie sind miteinander gekoppelt. c steht für die Lichtgeschwindigkeit. Vernachlässigt man W (Photoionisation) und P (Photodissoziation), so lässt sich die zeitliche Abhängigkeit der Besetzungsdichte des

angeregten Zustandes $N_2(t)$ und die des Grundzustandes $N_1(t)$ durch die folgenden zwei Differentialgleichungen beschreiben:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 b_{12} + N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad \text{Gl. 1-31}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 b_{12} - N_2 (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad \text{Gl. 1-32}$$

Da selbst bei Temperaturen, wie sie in einer Flamme herrschen, das erste elektronisch angeregte Niveau praktisch unbesetzt ist, nimmt man für den Zeitpunkt $t = 0$, also vor der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld, an

$$N_2^0 = 0 \quad \text{Gl. 1-33}$$

Die Voraussetzung, dass die Teilchenzahl konstant ist, führt dann zu

$$N_1 + N_2 = N_1^0 \quad \text{Gl. 1-34}$$

Berücksichtigt man diese beiden Randbedingungen, so ergibt sich für die Differentialgleichungen *Gl. 1-31* und *Gl. 1-32*

$$N_2(t) = N_1^0 \cdot b_{12} \cdot \tau \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad \text{Gl. 1-35}$$

Setzt man

$$\tau = \frac{1}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Gl. 1-36}$$

so ergibt sich

$$N_2(t) = N_1^0 \cdot b_{12} \cdot \tau = N_1^0 \frac{b_{12}}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Gl. 1-37}$$

Für kleine t steigt also zunächst die Besetzung des angeregten Zustandes N_2 an. Erst wenn t sehr groß gegen τ wird, stellt sich ein stationärer Zustand ein τ hängt sowohl von den Einsteinkoeffizienten als auch über b_{12} und b_{21} von der spektralen Energiedichte der Laserstrahlung sowie vom Stoßlöschungskoeffizienten ab. Da die Geschwindigkeitskonstante für die spontane Emission A_{21} unter normalen experimentellen Bedingungen zwei bis drei Größenordnungen kleiner als Q_{21} ist, spielt sie nur eine untergeordnete Rolle. Setzt man Gl. 1-29 und Gl. 1-30 in Gl. 1-37 ein, so erhält man

$$N_2 = N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{(A_{21} + Q_{21}) \cdot c}{(B_{12} + B_{21}) \cdot I_\nu}} \quad \text{Gl. 1-38}$$

Die Sättigungsintensität wird definiert als

$$I_\nu^{sat} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} c \quad \text{Gl. 1-39}$$

Einsetzen von Gl. 1-39 in Gl. 1-40 ergibt für die Besetzung des angeregten Zustands

$$N_2 = N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I_\nu^{sat}}{I_\nu}} \quad \text{Gl. 1-40}$$

Für die Signalintensität des LIF-Signals im Zwei-Niveau-Modell gilt folgender Ausdruck:

$$S_{LIF} = h \nu \frac{\Omega}{4 \pi} V \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} N_2 \eta \quad \text{Gl. 1-41}$$

S_{LIF} ist die LIF-Signalintensität, $h \nu$ die Energie des emittierten Photons, N_2 die Besetzung des angeregten Zustands, A_{21} der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission, Ω der Raumwinkel der Detektion, V das Nachweisvolumen und η ein experimenteller Faktor, welcher die Nachweiseffizienz des Detektionssystems

und der Nachweisoptik berücksichtigt. S_{LIF} ist direkt proportional zur Besetzung des angeregten Zustands. Setzt man nun Gl. 1-41 ein, so erhält man

$$S_{LIF} = h \nu \frac{\Omega}{4 \pi} V A_{21} N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \frac{1}{1 + \frac{I_\nu^{sat}}{I_\nu}} \eta \quad \text{Gl. 1-42}$$

Hier sieht man, dass S_{LIF} proportional zur ursprünglichen Besetzung des Grundzustandes N_1^0 ist. Man kann also Teilchenkonzentrationen direkt aus dem Fluoreszenzsignal bestimmen. In dieser Gleichung kommen nun Größen vor, welche vom spezifischen experimentellen Aufbau abhängen. Tatsächlich müssen diese aber später nicht berücksichtigt werden, da man im Experiment nicht die absolute, sondern die relative Fluoreszenzintensität bestimmt, welche zur absoluten proportional ist. Durch Eichung mit einer bekannten Teilchenkonzentration, kann man dann das System kalibrieren. Diese Größen werden deshalb im Folgenden nicht berücksichtigt.

Wie die Abhängigkeit des Signals von der Energie des eingestrahlt Laserlichts aussieht, hängt davon ab, wie groß diese relativ zur Sättigungsintensität ist. So ergeben sich zwei Grenzfälle: Ist sie sehr viel größer als die Sättigungsintensität, dann gilt

$$I_{LIF} \propto N_1^0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} A_{21} \quad \text{Gl. 1-43}$$

In diesem Fall spricht man von *Sättigungs-LIF*. Der Übergang wird gesättigt, was bedeutet, dass Absorption und spontane Emission hier dominieren und das Signal praktisch unabhängig von der Laserintensität und dem Stoßlöschungskoeffizienten Q_{21} wird. Das klingt einerseits wie ein Vorteil, weil Q_{21} schwer zu bestimmen ist. Im Experiment scheitert man aber meist daran, dass die Bedingungen vollständiger Sättigung im gesamten beobachteten Volumen kaum zu realisieren sind, da in den zeitlichen und räumlichen Flanken des Laserstrahls die nötige Energie nicht erreicht wird. In den nicht gesättigten Bereichen bestehen komplizierte, nicht-lineare Zusammenhänge. Darüber hinaus hängt die Sättigungsintensität vom Stoßlöschungskoeffizienten ab und somit vom Druck.

Wollte man mit dieser Technik in einer Hochdruckflamme messen, wie sie bei der motorischen Verbrennung vorliegt, wären hier höhere Laserintensitäten notwendig als sie mit derzeitigen verfügbaren Laserlichtquellen möglich sind. Spätestens bei zweidimensionalen Messungen ist Sättigung hier nicht mehr realisierbar. Außerdem könnten derart hohe Laserenergien photochemische Reaktionen auslösen. Des Weiteren könnte so die Zerstörschwelle der Fenster, durch die das Laser-Lichtblatt in das Messobjekt geführt wird, überschritten werden.

Der zweite Grenzfall tritt dann auf, wenn die eingestrahlte Laserintensität sehr viel geringer als die Sättigungsintensität ist:

$$I_{LIF} \propto N_1^0 B_{12} I_\nu \frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}} \quad \text{Gl. 1-44}$$

Hier muss zur quantitativen Auswertung die Laserenergie bekannt sein sowie der Stoßlöschungskoeffizient. Folglich muss dessen Abhängigkeit von Druck und Temperatur vorher bestimmt werden, was sehr aufwändig ist.

Das Vier-Niveau-Modell

Das Zwei-Niveau-Modell reicht nicht aus, um die Prozesse in einem realen Molekül zu beschreiben. Wie schon in *Kapitel 1.2.4* dargestellt, finden noch viele weitere Prozesse statt. Sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand sind in eine Vielzahl von Schwingungs- und Rotationsniveaus aufgespalten. Durch thermische Stöße mit den Teilchen in der Umgebung werden Energiequanten übertragen und eine Vielzahl von Niveaus bevölkert. So lassen sich auch die in dieser Arbeit verwendeten Ketone, Aromaten und Amine nicht mehr mit einem einfachen Modell beschreiben. Ihre Absorptions- und Emissionsspektren sind keine Linienspektren mehr, wie die von Atomen oder zweiatomigen Molekülen. Die einzelnen Energieniveaus können nicht mehr aufgelöst werden, da die Anzahl der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade zu groß ist und die entsprechenden Energieniveaus so dicht zusammen liegen, dass sie als breite Bande erscheinen.

Wie im Zwei-Niveau-Modell sind auch Vier-Niveau-Modell zwei elektronische Niveaus (1 und 2), der Grundzustand und der angeregte Zustand über das Strahlungsfeld des anregenden Laserstrahls resonant miteinander gekoppelt. Die Erweiterung des Modells erfolgt dahingehend, dass die Besetzung der Schwingungs- und Rotationsniveaus (3 und 4), in die diese aufgespalten sind, berücksichtigt werden. Diese stehen über diverse Austauschprozesse (R_{23} , R_{32} , R_{14} , R_{41}) miteinander in Verbindung.

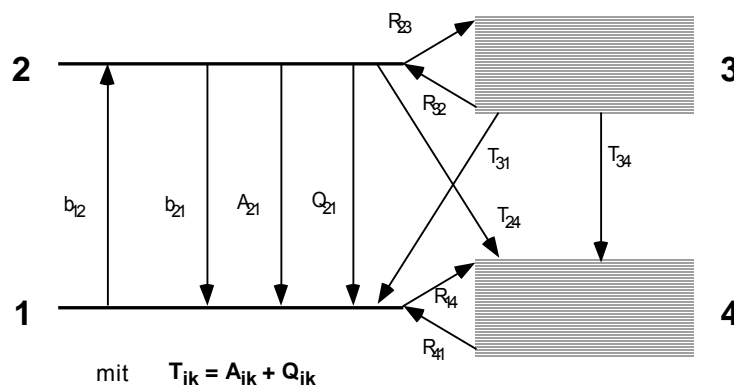


Abbildung 8: Vier-Niveau-Modell der Laser induzierten Fluoreszenz; die Geschwindigkeitskoeffizienten der Depopulation der elektronisch angeregten Zustände 2 und 3 (T_{24} , T_{31} , T_{34}) setzen sich aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der spontanen Emission und der Stoßlöschung zusammen ($T_{ik} = A_{ik} + Q_{ik}$)

Nachdem ein Molekül durch Absorption eines Photons im angeregten Zustand ist, kann es die Energie auf verschiedene Art und Weise wieder abgeben (siehe Kapitel 1.2.4). Welcher dieser Prozesse nun dominiert, hängt von deren Geschwindigkeit ab. 1 und 4 bilden den elektronischen Grundzustand. Aber nur das Grundzustandsniveau 1 wird durch stimulierte Absorption in den angeregten Zustand 2 entvölkert. Die Entvölkerung des Zustandes 2 erfolgt dagegen nicht nur in den Zustand 1, sondern auch in sämtliche Niveaus von 4. Bewirken nun Schwingungs- und Rotationstransfer eine Verlangsamung der Wiederbevölkerung von 1 aus 4 (R_{41}) gegenüber der Depopulation von 1 durch Absorption (b_{12}), besteht kein linearer Zusammenhang mehr zwischen der Signalintensität und der Teilchenkonzentration. Die Intensität der wechselwirkenden Laserstrahlung muss folglich klein genug sein, damit 1 aus 4 ausreichend schnell wieder aufgefüllt werden kann. In diesem Fall wird die Besetzungsdichte von 1

durch thermisches Gleichgewicht, also durch die Boltzmann-Verteilung, beschrieben.

Die Sättigungsintensität wird durch die Energietransfergeschwindigkeitsraten des elektronisch angeregten Zustandes R_{23} und R_{32} beeinflusst. Durch die Depopulation des Zustandes 2 in die Niveaus von 3 sinkt die Geschwindigkeit der induzierten Emission b_{21} , da nicht alle Zustände in 3 durch den Laser resonant mit dem Grundzustand gekoppelt sind. Die Sättigungsintensität wird damit um den Faktor $M = 1 + R_{23}/R_{32}$ erhöht. Das Vier-Niveau-Modell zeigt, warum das Fluoreszenzsignal sich über einen größeren Wellenlängenbereich erstreckt. Die Zahl der möglichen Emissionen ist größer als im Zwei-Niveau-Modell und wird gegeben durch $T_{21} + T_{24} + T_{34}$, mit $T_{ik} = A_{ik} + Q_{ik}$. Eigentlich wäre eine breitbandige Detektion des Fluoreszenzsignals aufgrund der höheren Signalausbeute positiv. Dies ist allerdings oft nicht möglich, da man die Fluoreszenz andere Spezies im Messvolumen ausgrenzen muss. Auch Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Umgebung bestimmen nun, welche Rotations- und Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes besetzt werden. Eine Veränderung dieser Parameter bedeutet deshalb gleichzeitig eine Veränderung der Fluoreszenzquantenausbeute und des Stoßlöschungsquerschnittes und damit auch der Gesamtfluoreszenzintensität.

Bevor man ein Experiment quantitativ auswerten kann, müssen diese Abhängigkeiten bestimmt werden, was sehr arbeitsintensiv ist. Außerdem müssen Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Umgebung an jedem Punkt im Messvolumen bekannt sein. Man versucht folglich Messverfahren zu entwickeln, bei denen sich die zu bestimmenden Größen herauskürzen, wie z. B. beim Zwei-Tracer-Verfahren [14,15].

1.2.7 Die Boltzmann-Verteilung

Durch die Verwendung schmalbandiger Laser ($\Delta\nu \approx 0,2 - 0,5 \text{ cm}^{-1}$) können bei zweiatomigen Molekülen in der Praxis gezielt Rotationszustände eines Schwingungsbandes angeregt werden. Steht das zu untersuchende System im thermi-

schen Gleichgewicht, kann man die Besetzung der unteren lasergekoppelten Niveaus, die am resonanten Übergang beteiligt sind, über die Boltzmann-Beziehung bestimmen:

$$N_{v''J''} = N_0 f_B(T) = N_0 \cdot (2J'' + 1) \cdot \frac{\exp\left(-E_{v''J''}/kT\right)}{Z} \quad \text{Gl. 1-45}$$

$$Z = \sum_{v''J''} (2J'' + 1) \exp\left(-E_{v''J''}/kT\right) \quad \text{Gl. 1-46}$$

Die Besetzungsverteilung der einzelnen Energieniveaus, $N_{v''J''}$ ist die Teilchenzahl mit der Rotationsquantenzahl J'' und der Schwingungsanregung v'' , wobei doppelt gestrichene Zustände sich auf den elektronischen Grundzustand beziehen. Der Nenner in *Gl. 1-46* wird die Zustandssumme genannt und steht für die Gesamtzahl der Rotations- und Schwingungszustände, die bei dieser Temperatur thermisch zugänglich sind. T ist die Temperatur und k ist die Boltzmann-Konstante. Da sich auch bei hohen Temperaturen praktisch kein Molekül im elektronisch angeregten Zustand befindet, kann dieser bei der Berechnung der Besetzungsverteilung vernachlässigt werden. Die Besetzungsverteilung reduziert sich somit auf das Produkt von Schwingungs- und Rotationsverteilung. Allerdings erfordert das Aufaddieren der Zustandssumme unter Berücksichtigung aller Zustände einen großen Aufwand. Aus diesem Grund wurden für die Zustandssummen von Rotation und Schwingung auf Basis statistischer Betrachtungen Näherungen entwickelt. Unter Vernachlässigung der Anharmonizität ergibt sich für die Schwingungszustandssumme Z_v in erster Näherung

$$Z_v = \frac{1}{1 - e^{-h c \bar{\nu}_e / k_B T}} \quad \text{Gl. 1-47}$$

und folglich die Schwingungsbesetzungsverteilung

$$N_{vib,v} = e^{-v h c \bar{\nu}_e / k_B T} (1 - e^{-h c \bar{\nu}_e / k_B T}) \quad \text{Gl. 1-48}$$

Aufgrund des größeren energetischen Abstands zwischen Grundzustand und erstem angeregten Niveau für Molekülschwingungen im Vergleich zu Molekülrotationen ist bei ersteren bei Raumtemperatur praktisch nur der Grundzustand besetzt. Im Gegensatz zur Schwingungsbesetzungsverteilung übt die Rotationsbesetzungsverteilung bei LIF-Messungen einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität aus, weil sich die Rotationsbesetzung merklich mit der Temperatur ändert. Formaldehyd ist beispielsweise ein näherungsweise symmetrischer Kreisel. Daraus ergibt sich für die Rotationsenergie

$$E_{rot} = B J(J + 1) + (A - B) K^2 \quad \text{Gl. 1-49}$$

Dabei ist J die Rotationsquantenzahl und kann die Werte 1, 2, 3 usw. annehmen, und K die Quantenzahl mit den Werten 0, 1, 2, 3 usw. J und K sind nicht unabhängig voneinander, denn es gilt: $J = K, K+1, K+2, \text{ usw.}$

Im Fall von Formaldehyd ist $A > B$. Damit wird die Rotationsenergie bei gleichen J größer als bei einem linearen Molekül. Wäre $B > A$, wie beispielsweise bei Benzol, so wird sie bei gleichem J kleiner.

Für die Zustandssumme ergibt sich

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{-J}^{+J} (2J + 1) e^{-[BJ(J+1)+(A-B)K^2] / kT} \quad \text{Gl. 1-50}$$

1.2.8 Exciplexe

Von vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen kennt man das Phänomen, dass sie in Lösung, nach Anregung mit elektromagnetischer Strahlung einer geeigneten Wellenlänge, so genannte Excimere bilden (von *excited dimer*). Dies sind Komplexe aus einem Molekül im ersten angeregten elektronischen Zustand und einem Molekül im Grundzustand. Dieser Komplex ist nur im elektronisch angeregten Zustand stabil:



Das gleiche Phänomen kann auch bei zwei verschiedenen Molekülen auftreten, wie bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen Fluorbenzol und N,N-Diethylmethylamin. Man spricht dann bei dem gebildeten Komplex von einem Exciplex (*excited complex*):



Q löscht die Fluoreszenz des angeregten M durch die Bildung des Exciplexes.

Die Eigenschaften eines solchen Exciplexes werden durch das Potential-Energie-Diagramm in *Abbildung 9* beschrieben. Aufgetragen ist die potentielle Energie gegen den Abstand der beiden Exciplex-Komponenten zueinander. Nähern sich die zwei Moleküle im Grundzustand aneinander an, ist die sehr geringe van der Waals-Anziehung die einzige Kraft, die zwischen ihnen wirkt. Bei zu geringem Abstand nimmt die repulsive Kraft zu und die Moleküle stoßen sich ab.

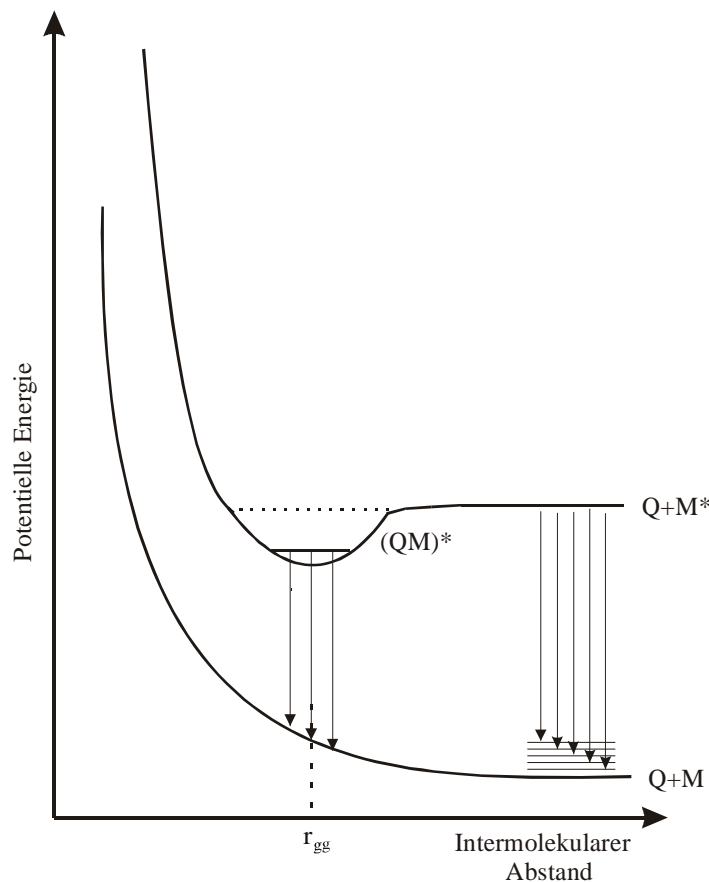


Abbildung 9: Potential-Energie-Diagramm für Exciplexe

Dieses Verhalten wird durch die untere der beiden Kurven dargestellt. Ganz anders verhält sich das gleiche System, wenn man eines der Moleküle elektronisch anregt. Dann wirken anziehende Kräfte auf Q und M^* . Sie nähern sich bis auf den Gleichgewichtsabstand r_{GG} und bilden einen Komplex. Dieser hat seine eigene geometrische Struktur, seine eigenen Schwingungs- und Rotationsenergieniveaus sowie seine eigene charakteristische Reaktivität, mit anderer Polarisierbarkeit als die Moleküle im Grundzustand sowie anderer Redox-Eigenschaften.

Da der Komplex elektronisch angeregt ist, kann er alle in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Prozesse durchlaufen: Fluoreszenz, Phosphoreszenz und eine Reihe strahlungsloser Prozesse. Der einzige Unterschied besteht darin, dass daraus dann auch immer eine Dissoziation des Komplexes folgt:



Die Energie des gebundenen Exciplexes liegt deutlich unter der der getrennten angeregten Komponenten, die Differenz entspricht der Bindungsenergie, was die rotverschobene Fluoreszenz erklärt. Je mehr Exciplex gebildet wird, desto weniger Monomere sind in der Lösung enthalten und umso geringer ist deren Fluoreszenzsignal. Die Exciplex-Bildung ist also eine Form von Stoßlöschung mit nachfolgender strahlender Relaxation des gebildeten angeregten Komplexes.

Das Fluoreszenzspektrum eines Exciplexes ist breit und strukturlos, da die untere Potentialfläche repulsiv ist und die Endzustände des Übergangs so keinen diskreten Niveaus entsprechen. Bei einem Excimer kann ΔE_{0-0} , die Energie des Übergangs zwischen unterstem Schwingungsniveau des ersten elektronisch angeregten Zustands und dem repulsiven Grundzustand aus der Monomer-Absorption und dem Emissionsspektrum bestimmt werden, indem man die Spiegelbild-Symmetriebeziehung nutzt. Diese Beziehung resultiert aus der unterschiedlichen Interaktion des angeregten- und des Grundzustands eines Moleküls mit den Lösungsmittel-Molekülen. Die Folge ist, dass der 0-0-Übergang der Emission leicht energetisch versetzt zu dem der Absorption

ist. Sind die Kernkonfigurationen der beiden Zustände ähnlich, so sind Absorptions- und Emissionsspektrum spiegelsymmetrisch zueinander. Der Abstand entspricht ΔE_{0-0} . Man nimmt an, dass E_{0-0} der Summe aus der Bindungsenergie des Excimers B_e , der Fluoreszenzenergie $h\nu_e$ und der repulsiven Energie ΔE_{rep} entspricht. Nach dem Übergang auf die Repulsive stoßen sich die beiden Grundzustandsmoleküle ab. Es ist nicht möglich, den Übergang von Monomer zum niedrigsten Schwingungsniveau des gebundenen Komplexes zu messen. Man nimmt für diese Differenz $h\nu_e^{max}$ an. Daraus folgt:

$$\Delta E_{0-0} = B_e + h\nu_e^{max} + \Delta E_{rep} \quad \text{Gl. 1-54}$$

Schwer zu bestimmen ist ΔE_{rep} . Im Unterschied zu Excimeren hängt die Emission von Exciplexen stark von der Art des Lösungsmittels ab. Besonders die Lage der Maxima der Exciplex-Emission ist abhängig von den Redox-Eigenschaften der Komponenten.

1.2.9 Klassifizierung von Exciplexen

Die verschiedenen Typen von Exciplexen können durch das folgende quantenmechanische Bild dargestellt werden:

$$\psi_{(MQ)^*} = a \psi_{(M^*Q)} + b \psi_{(MQ^*)} + c \psi_{(M^-Q^+)} + d \psi_{(M^+Q^-)} \quad \text{Gl. 1-55}$$

Die Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie entspricht der des gebundenen Komplexes $\psi_{(MQ)^*}$. Sie wird durch einen Satz von Wellenfunktionen ausgedrückt, welche die essentiellen Komponenten der Elektronenstruktur darstellen. $\psi_{(M^*Q)}$ steht für die Wellenfunktion bei der das angeregte Elektron in einem höherenergetischen Orbital (gewöhnlich ein π^* -Orbital) von M lokalisiert ist. Einen angeregten Zustand mit lokalisiertem Elektron nennt man Exciton-Zustand. Durch die Delokalisierung des Exciton-Zustandes ($M^*Q \leftrightarrow MQ^*$) wird der Exciplex stabilisiert, man spricht dann von Exciton-Resonanz. Nach vollständigem Transfer des Elektrons, tragen die Komponenten formal eine positive bzw. negative Ladung. Die Richtung des Ladungstransfers zwischen M^* und Q

hängt hierbei von den Redox-Eigenschaften der beiden Komponenten ab. Eine Delokalisierung des Elektrons über den Komplex mit den beiden Grenzstrukturen $M^-Q^+ \leftrightarrow M^+Q^-$ nennt man Charge-Transfer-Resonanz. Sie führt zur Stabilisierung des angeregten Komplexes. Welchen Anteil die hier aufgeführten Wellenfunktionen an $\psi_{(MQ)^*}$ haben ist unterschiedlich. Die Beträge von a, b, c und d hängen von der Natur der Komponenten M und Q ab. Im Falle eines Excimers sind beide, Charge-Transfer- und Exciton-Resonanz, an der Stabilisierung des Komplexes beteiligt. Im Falle eines Exciplexes sind die Beiträge der Charge-Transfer-Wellenfunktionen wesentlich wichtiger als die Exciton-Resonanz. Welche der beiden Charge-Transfer-Wellenfunktionen den größeren Beitrag liefert, bestimmen die Redox-Eigenschaften von M und Q . Bei Excimeren gilt $a = -b$ und $c = -d$.

Wird ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO eines Moleküls angeregt, ist es danach einfacher, es ganz zu entfernen. Die Ionisierungsenergie (IE) für dieses Molekül wird dadurch kleiner. Die so gebildete „Lücke“ im HOMO bewirkt aber auch, dass die Elektronenaffinität (EA) in diesem Orbital größer wird. In einem Exciplex, in dem die Charge-Transfer-Resonanz überwiegt, wird einer der Koeffizienten (c oder d) deutlich größer sein als der andere, je nach Redox-Eigenschaften der Komponenten.

1.2.10 Thermodynamik von Exciplexen

Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität eines Moleküls hängen von der Lage von HOMO und LUMO ab. Die gebildeten Radikationen können durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden. Die Änderung der freien Enthalpie durch die Bildung des Komplexes ergibt sich zu

$$\Delta G (M Q \rightarrow M^{\bullet-} Q^{\bullet+}) = IE_Q - EA_M - \Delta H_{sol} + W_p \quad \text{Gl. 1-56}$$

mit

$$W_p = \frac{z_M z_Q e^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_{MQ}} = \frac{-e^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 r_{MQ}} \quad \text{Gl. 1-57}$$

ΔH_{sol} ist die Lösungsenthalpie, z_M und z_Q sind die Ionenladungen, also +1 und -1, e ist die Ladung eines Elektrons, ε die relative Permittivität des Lösungsmittels und ε_0 die Permittivität im Vakuum. W_p steht für die Coulomb-Energie, welche mit der Bildung der beiden Radikationen verbunden ist, wenn diese den Abstand r_{MQ} zueinander haben. r_{MQ} entspricht dem Abstand, den M und Q zueinander haben, wenn das Radikationenpaar gebildet wird. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die beiden Ionen sich anziehen. Gl. 1-57 steht also für den Fall, wenn M und Q in Lösung aufeinander treffen. Jedes Molekül befindet sich in seinem Lösungsmittelkäfig und ein Elektron wird von Q zu M transferiert. In Gl. 1-59 muss noch ΔE_{0-0} von ΔG abgezogen werden, da sich EA_M nicht auf das LUMO des Grundzustands bezieht, sondern auf das LUMO von M^* , welches diesem Orbital, besetzt mit einem angeregten Elektron entspricht.

Die Änderung der freien Enthalpie, die mit der Bildung des Exciplexes verbunden ist, kann auch mittels der Redox-Potentiale ausgedrückt werden:

$$\Delta G \left(M^* Q \rightarrow (M^{-\bullet} Q^{+\bullet})^* \right) = E(Q / Q^{+\bullet}) - E(M^{-\bullet} / M) - \Delta E_{0-0} + \delta \quad \text{Gl. 1-58}$$

δ steht für alle Terme, die mit der Solvation und der Coulomb-Energie zusammenhängen.

1.2.11 Exciplex-Fluoreszenz

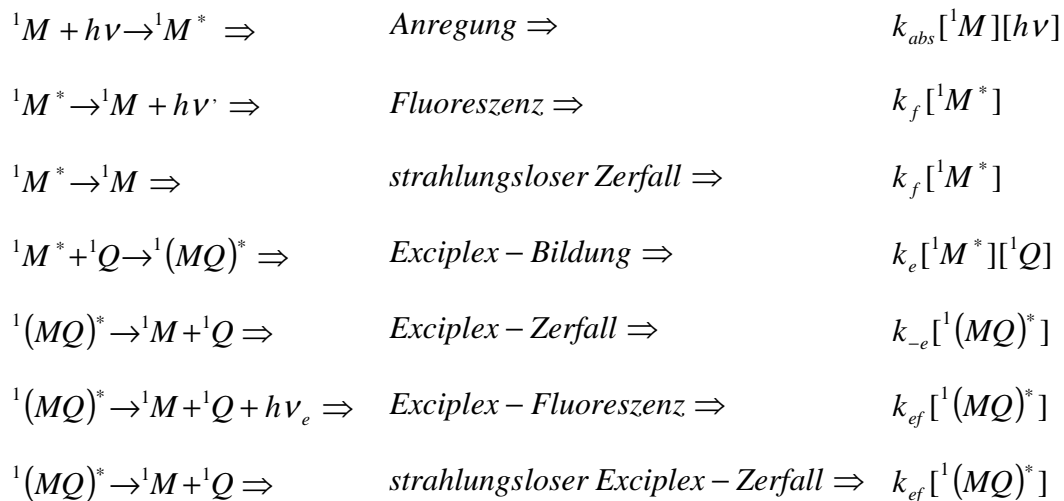
Systematische Studien (*steady-state*-Fluoreszenz-Messungen) von Exciplex-Emission in nichtpolaren Lösungsmitteln [16] haben einen linearen Zusammenhang zwischen $h\nu_e^{max}$ und den Redox-Potentialen der einzelnen Komponenten gezeigt. In n-Hexan ergibt sich daraus z. B. folgender Zusammenhang:

$$h\nu_e^{\max} = E(Q/Q^{+\bullet}) - E(M^{-\bullet}/M) - 0,15 \pm 0,10 \text{ eV} \quad \text{Gl. 1-59}$$

Die zugehörigen Potentiale wurden gegen die Standard-Kalomel-Elektrode gemessen. Es handelt sich um eine empirisch gefundene Beziehung aus 160 Einzelmessungen von verschiedenen Exciplex-Systemen in *n*-Hexan.

1.2.12 Exciplex-Kinetik

Das kinetische Schema für die Singulett-Exciplex-Bildung sieht folgendermaßen aus:



Die Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_{ef} beinhalten auch die strahlungslosen Prozesse.

Die Raten der Konzentrationsänderung von Monomer und Exciplex nach Anregung mit einem δ -Puls, wird durch die gekoppelten Differentialgleichungen Gl. 1-61 und Gl. 1-62 gegeben:

$$[{}^1M^*] = A e^{-\lambda-t} + B e^{-\lambda+t} \quad \text{Gl. 1-60}$$

$$[({}^1MQ)^*] = C \{ e^{-\lambda-t} - e^{-\lambda+t} \} \quad \text{Gl. 1-61}$$

mit

$$A = \frac{[{}^1M^*]_0}{\lambda_+ - \lambda_-} (k_{-e} + k_{ef} - \lambda_-) \quad \text{Gl. 1-62}$$

$$B = \frac{[{}^1M^*]_0}{\lambda_+ - \lambda_-} (\lambda_+ - k_{-e} - k_{ef}) \quad \text{Gl. 1-63}$$

$$C = \frac{k_e [{}^1M^*]_0 [{}^1Q]}{\lambda_+ - \lambda_-} \quad \text{Gl. 1-64}$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} (p \pm q) \quad \text{Gl. 1-65}$$

$$p = k_f + k_e [{}^1Q] + k_{ef} + k_{-e} \quad \text{Gl. 1-66}$$

$$q = \left\{ (k_f + k_e [{}^1Q] - k_{-e} - k_{ef})^2 + 4k_e k_{-e} [{}^1Q] \right\}^{1/2} \quad \text{Gl. 1-67}$$

Effekte, welche durch Diffusion in der jeweiligen Lösung entstehen, sind in den Ratenkoeffizienten k_e und k_{-e} enthalten. Die Fluoreszenz des Monomers sollte einem biexponentiellen Zerfallsgesetz folgen, die Fluoreszenz des Exciplexes sollte zunächst ansteigen, dann abfallen. Für die Bestimmung der einzelnen Ratenkoeffizienten benötigt man zeitaufgelöste experimentelle Daten. Über die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Ratenkoeffizienten k_e / k_{-e} , kann man die Bindungsenergie des Exciplexes abschätzen [17].

1.2.13 **Abhängigkeit der Exciplex-Struktur von der Lösungsmittelpolarität**

Aus der Abhängigkeit der Absorptionsspektren von Exciplexen erhält man einen weiteren Beweis für ihren dipolaren Charakter. Je polarer das Lösungsmittel, umso stärker ist der dipolare Charakter des Exciplexes, bis zum kompletten Transfer des Elektrons. In *Abbildung 10* sind die Stabilitäten der unterschied-

lichen Bindungszustände für einen Exciplex in einem polaren und in einem unpolaren Lösungsmittel dargestellt:

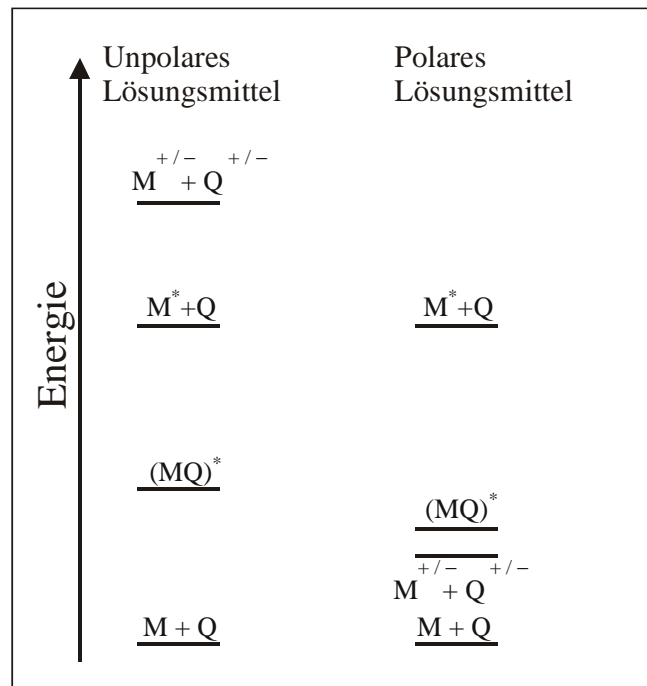


Abbildung 10: Einfluss des Lösungsmittels auf die Exciplex-Struktur

1.2.14 Praktische Anwendung von Exiplex-Systemen

Ein großes Problem bei der Untersuchung von verdampfendem Treibstoff mittels LIF ist das simultane Vorhandensein von Tropfen und Dampf. Das Fluoreszenzsignal aus der Flüssigphase ist um ein vielfaches größer, als das der Gasphase. Auch die heute zur Verfügung stehenden modernen ICCD-Kameras können einen derart großen Dynamikbereich nicht abdecken. Im Falle von Aceton ist dies dennoch gelungen. Dies resultiert aus dem großen Absorptionsquerschnitt von Aceton bei der Anregungslaserwellenlänge. Dadurch wird die Fluoreszenz aus großen Tropfen auf eine Oberflächenverteilung limitiert, während die simultan detektierte Verteilung in der Gasphase die Acetonmenge im gesamten Detektionsvolumen darstellt. In den meisten Fällen erweist es sich als falsch, von totaler Absorption der Anregungsstrahlung im Tropfen auszugehen, da die typischen Tracer-Konzentrationen von ca. 5% hierfür zu gering sind

und die Fluoreszenzquantenausbeute der verwendeten Substanzen hoch ist. So kommt es zur Sättigung bis zur Zerstörung der hochempfindlichen ICCD-Kameras bei Experimenten, bei denen man die Treibstoffverteilung in der Gasphase in Anwesenheit von Tropfen untersuchen will. Kommt es nicht zur Sättigung, ist das Gasphasen-Signal aufgrund des erforderlichen großen Dynamikumfangs sehr gering.

Die Charakterisierung von Verteilung und Konzentration in verdampfenden Sprays ist zum besseren Verständnis des nachfolgenden Verbrennungsprozesses sehr wichtig. Durch spektral getrennte Aufnahme der Fluoreszenzemission von Dampf und Flüssigkeit wurde dieses Problem erstmals 1983 von Melton [18] gelöst, indem er dem Treibstoff eine Tracermischung hinzu gab, die einen Exciplex bildet. Durch diese Methode konnten in einer 2D-LIF-Messung mit hoher räumlicher Auflösung zweidimensionale Informationen über Verteilung und Konzentration eines Kraftstoffs in einem verdampfenden Spray für die Flüssig- und für die Gasphase gewonnen werden.

Die Visualisierung von Exciplexen basiert auf der schon genannten Reaktion



M^* stellt den ersten angeregten Zustand eines organischen, fluoreszierenden Moleküls dar, Q das Molekül im Grundzustand, welches mit diesem den Exciplex bildet, der zu M^* und Q in einem reversiblen Gleichgewicht steht. Typischerweise hat ein Exciplex eine Bindungsenergie von 16 – 84 kJ/mol, aber keine signifikante Bindung im Grundzustand. Seine Emission ist zu der von M^* rotverschoben, typischerweise um 100 – 200 nm. Im günstigsten Fall kann man die Konzentrationen der Monomere so wählen, dass der Exciplex der dominante Emitter in der flüssigen Phase ist und das Monomer M^* der dominante Emitter in der Gasphase ist. Um Stoßlöschungs-Effekte zu umgehen, kann man solche Messungen in Stickstoffatmosphäre durchführen. Gerade bei höheren Drücken ist die Stoßlöschung ein ernsthaftes Problem für Messungen in der Gasphase. In der Flüssigphase kann dies vermieden werden, indem man direkt vor dem Experiment durch die Flüssigkeit Stickstoff leitet und sie so von gelö-

tem Sauerstoff befreit. Die Lebenszeit eines Treibstofftropfens bei der Gemischbildung ist nicht ausreichend lang, um atmosphärischen Sauerstoff in Tropfen hineindiffundieren zu lassen.

Möchte man durch Exciplex-Visualisierung quantitative Ergebnisse erhalten, muss die Erfüllung einiger Voraussetzungen angenommen werden:

- Räumliche Temperatur- und Konzentrationsgradienten in den Tropfen können vernachlässigt werden.
- Temperatur und Zusammensetzungen der Tropfen hängen nicht von deren Größe ab.
- Absorption und Fluoreszenz von beiden Phasen sind nicht temperaturabhängig.
- Das Gemisch ist ein Azeotrop ^[1].
- Das Spray ist optisch dünn.
- Die Spektren von Absorption und Fluoreszenz von Monomer und Exciplex sollten nicht überlappen.

Die erste Annahme wird dadurch gerechtfertigt, dass diese Gradienten im Experiment nicht aufgelöst werden. Jedes aufgenommene Bild enthält die Information vieler Tropfen und liefert nur Information über die Fluoreszenz des vom Lightsheet ausgeleuchteten Volumens. Die zweite Annahme stimmt zumindest beim Einspritzvorgang, danach heizen sich kleine Tropfen schneller auf als große. Die dritte Annahme wird nicht gut erfüllt und so müssen hier Kalibrationsdaten ermittelt werden, das Gleiche gilt für die letzte. Die in dieser Arbeit verwendete Exciplex-Mischung, bestehend aus 9% N,N-Diethylmethylamin, 2% Fluorbenzol und 89% n-Hexan, bildet bei Normaldruck und Raumtemperatur ein Azeotrop. Diese Annahme wird demnach hier erfüllt. Die fünfte Voraussetzung muss durch die entsprechende Wahl der experimentellen Bedingungen erfüllt werden.

¹ Ein Azeotrop ist die Folge einer negativen Abweichung vom Raoult'schen Gesetz. Aus dieser folgt ein Dampfdruckminimum. An diesem Punkt berühren sich Siedekurve und die sonst darunter verlaufende Kondensationskurve. An diesem azeotropen Punkt haben Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung. Eine Mischung mit dieser Zusammensetzung verhält sich also wie ein reiner Stoff.

1.2.15 Exciplex-Thermometrie

Ein auf einem Exciplex basierendes Fluoreszenz-Thermometer ist bereits von H.E. Gossage und L.A. Melton [19] entwickelt worden. Dieses erlaubt eine berührungsfreie Bestimmung der momentanen Temperatur von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Mittels 2D-LIF bietet es die Möglichkeit der Visualisierung des Temperaturfelds von verdampfenden Treibstoff-Sprays. Hierbei nutzt man die Tatsache, dass in der flüssigen Phase das Verhältnis von Monomer-Signal zu Exciplex-Signal unter bestimmten Voraussetzungen für jede Temperatur einen festen Wert hat. Doch nicht jedes Exciplex-System ist für diese Applikation geeignet. Es muss verschiedene Bedingungen erfüllen:

- Die Exciplex-Mischung sollte ein Azeotrop bilden, da sonst die flüchtigere Komponente zuerst abdestilliert und somit das LIF-Signal keine reine Funktion der Temperatur darstellt.
- Sowohl der Exciplex als auch das Monomer, dessen Fluoreszenzsignal die Gasphase charakterisiert, müssen eine gute Fluoreszenz-Quantenausbeute haben, da nur wenig Tracer zum Treibstoff zugegeben werden kann, ohne dessen Verdampfungseigenschaften zu stark zu beeinflussen.

Ein Lösungsansatz für diese Probleme ist, die Monomere über eine Alkylkette miteinander zu verbinden [18] Damit wird ein separates Abdampfen der Monomere verhindert. Zusätzlich hängt die Exciplex-Bildung nun nicht mehr von der Konzentration der Monomere ab und es können, wie gefordert, extrem geringe Mengen eingesetzt werden. Setzt man zuviel dieser Tracer ein, kommt es auch hier zu intermolekularer Exciplex-Bildung, und das Signalverhältnis weicht von der Kalibration ab.

Im Folgenden sollen die Vor- und Nachteile von inter- bzw. intramolekular gebildeten Exciplexen zur Temperaturbestimmung dargestellt werden:

Für Inter- und intramolekular gebildete Exciplexe gilt, dass die Anwendung nur in dem Temperaturbereich möglich ist, in dem sich das Gleichgewicht von Bil-

dung und Dissoziation des Exciplexes innerhalb der Fluoreszenzlebensdauer von M^* einstellt.

Die Gleichgewichtskonstante für intermolekular gebildete Exciplexe ergibt sich aus

$$K_A = \frac{[(MQ)^*]}{[M] \cdot [Q]} \quad \text{Gl. 1-69}$$

für intramolekular gebildete Exciplexe aus

$$K_B = \frac{[(MQ)^*]}{[M]} \quad \text{Gl. 1-70}$$

Bei beiden ergibt sich die Gleichgewichtskonstante aus folgender Beziehung

$$K = \exp \frac{[\Delta S]}{R} \cdot \exp \frac{[-\Delta H]}{RT} \quad \text{Gl. 1-71}$$

ΔS und ΔH sind die Entropie- bzw. Enthalpie-Änderungen für die Bildung von $(MQ)^*$ aus M^* und Q, R ist die Gaskonstante und T die Temperatur.

In der Praxis hat sich gezeigt, dass intramolekulare Exciplex-Systeme über einen weiteren Temperaturbereich hinweg und bei höheren Temperaturen einsetzbar sind, während intermolekulare Exciplex-Systeme über einen kleineren Temperaturbereich die Temperatur genauer angeben können. Die Beträge von ΔS sind für beide Exciplex-Systeme sehr ähnlich. ΔH nimmt für intermolekulare Exciplexe viel größere negative Werte an als für intramolekulare Exciplexe, da die Monomere im intermolekularen Exciplex-System sich einfach so anordnen können, dass die Bindungsenergie maximal wird. Aus diesen beiden Gründen ergibt sich für Gl. 1-71, dass das Verhältnis $[(MQ)^*]/[M]$ bei Standard-Bedingungen für beide Exciplex-Systeme etwa in der gleichen Größenordnung liegt, aber bei steigender Temperatur für intermolekulare Exciplexe viel stärker abfällt.

1.3 Formaldehyd in der Verbrennung

Formaldehyd ist ein organisches Molekül mit der Summenformel HCHO. Es ist gasförmig und riecht stechend, schon wahrnehmbar ab 0,8 ppm. Auf Schleimhäute und Augen wirkt es ätzend. Bereits in geringen Mengen (0,5 ppm) ist es Krebs erregend. Der MAK-Wert beträgt 0,6 mg/m³, bezogen auf acht Stunden pro Tag.

1.3.1 Bildung und Reaktionen des Formaldehyds

Formaldehyd (HCHO) findet sich wie OH als eine intermediäre Spezies bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Es wird bereits sehr früh in den kalten Bereichen der Flamme bei Temperaturen zwischen 400 K und 800 K, also bereits in Zonen vor der eigentlichen Reaktionszone, gebildet. Die sehr schnelle Bildung von Formaldehyd ist einer der ersten einleitenden Verbrennungsschritte.

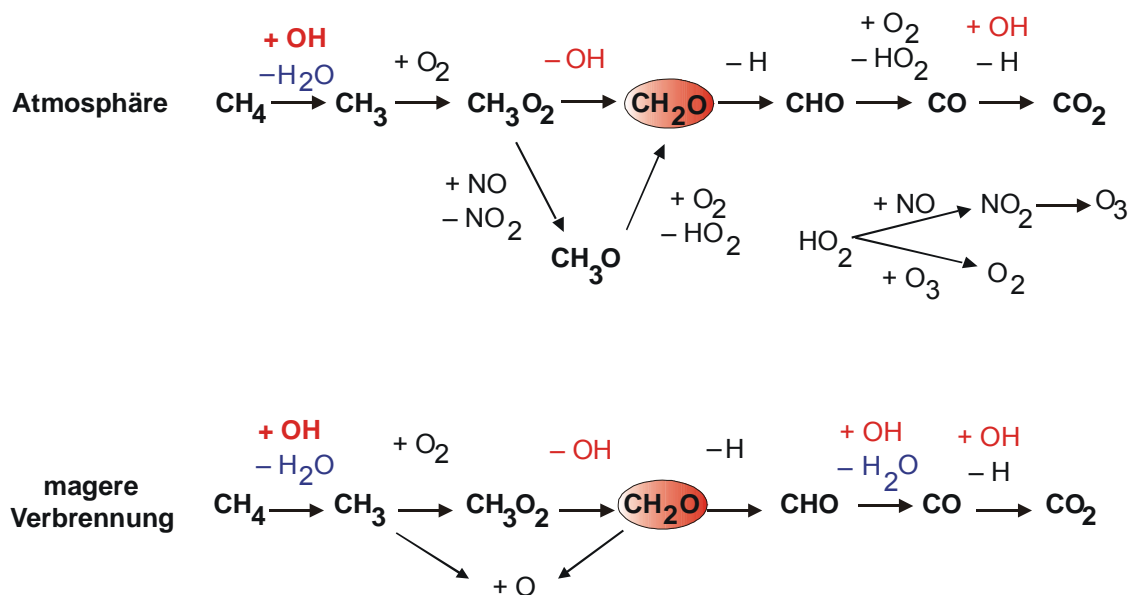


Abbildung 11: Schema für die magere Verbrennung und die atmosphärische Oxidation

Es kann auf zwei Arten gebildet werden: Eine Möglichkeit ist die Oxidation von Methyl-Radikalen (CH₃) in einer bimolekularen Reaktion, die andere die Spal-

tung von Methoxy- (CH_3O) und Hydroxymethyl-Radikalen (CH_2OH). Daran anschließend finden Abbaureaktionen zu Formyl-Radikalen (HCO), vorwiegend durch O-, H- und OH-Radikale in Kettenfortpflanzungsreaktionen statt. Als weitere Abbaureaktionen sind auch die thermischen Spaltungen in CO und H_2 oder in H- und Formyl-Radikale über Kettenverzweigungsreaktionen möglich [20,21]. Oberhalb von 1200 K findet der Abbau ziemlich rasch statt, unterhalb 1000 K ist Formaldehyd relativ stabil [22].

HCHO-Moleküle entstehen hauptsächlich in ähnlich schnell verlaufenden radikalischen Reaktionen wie die OH-Radikale. Allerdings findet der Abbau oberhalb von 1200 K deutlich schneller statt, als dies bei OH der Fall ist. Formaldehyd besitzt deshalb sein Konzentrationsmaximum vor der Hauptreaktionszone.

In einem Verbrennungssystem, welches zu einer ausgeprägten *cool flame* neigt, wird in dieser Phase der kalten Verbrennung eine große Menge Formaldehyd gebildet. Dies trifft auf den HCCI-Motor zu, an dem die Motor-Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Beim Fortschreiten des Verbrennungsprozesses wird dieses Formaldehyd verbraucht und markiert so die Startpunkte der „heißen“ Verbrennung. Des Weiteren ist Formaldehyd in großen Mengen zu beobachten, wenn das so genannte Klopfen in Motoren auftritt.

Abhängig von den Betriebsbedingungen wie Brennstoff, Luftzahl und anderen Parametern sowie der Position in der Flamme, kann man Konzentrationen in Bereichen von 100 ppm bis 10000 ppm messen.

1.3.2 LIF-Spektroskopie des Formaldehyd-Moleküls

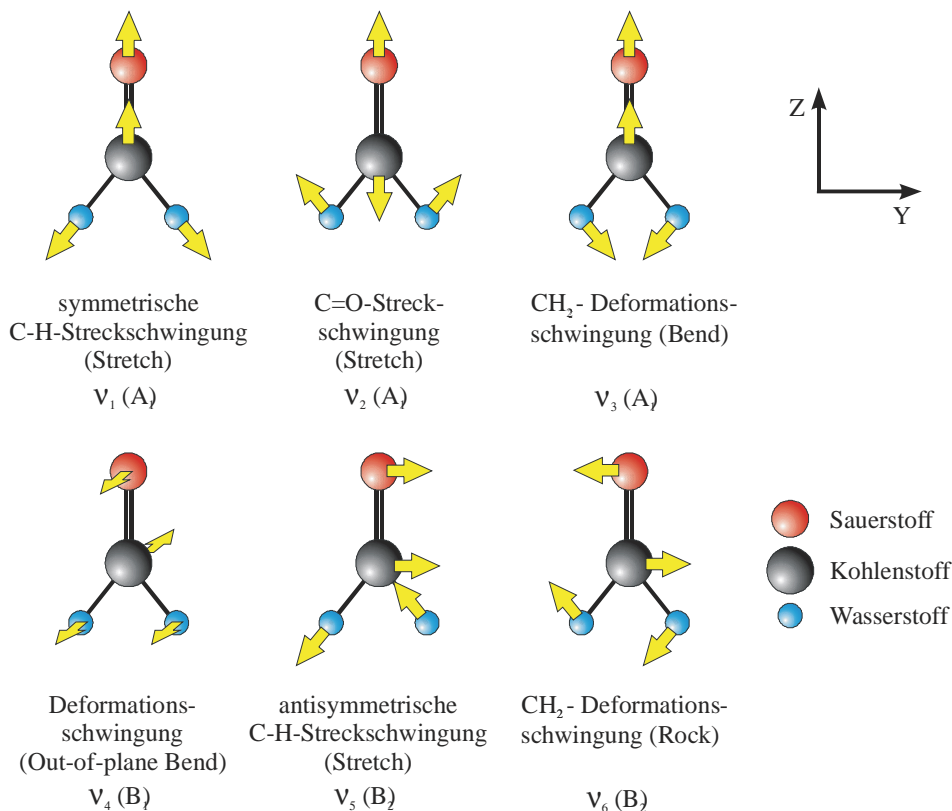


Abbildung 12: Die sechs Normalschwingungen des Formaldehyd-Moleküls

Formaldehyd (HCHO) ist eines der wenigen verbrennungsrelevanten mehratomigen Moleküle, die spektroskopisch gut untersucht sind [23]. Verschiedene Experimente zur Detektion der laserinduzierten Fluoreszenz wurden bereits mit einer Anregungswellenlänge von 338 nm [24], 351 nm [25], 355 nm [23] und 370 nm [26] durchgeführt. Misst man HCHO in turbulenten Flammen, in denen niedrige Konzentrationen vorliegen, muss man die Effizienz der Anregung maximieren [27]. Für spektroskopische Untersuchungen ist vor allem der elektronische Übergang $\tilde{A}^1A_2 - \tilde{X}^1A_1$ von Interesse und folglich gut dokumentiert. Eine Beschreibung der verwendeten Nomenklatur für mehratomige Moleküle kann in der Literatur nachgeschlagen werden [4,28]. Dort findet man auch Angaben zu

den hier abgebildeten sechs Normalschwingungen des HCHO-Moleküls sowie eine Reihe bekannter Rotationskonstanten:

$$\begin{array}{lll}
 \tilde{\nu}_1 = 2782,5 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_2 = 1746,0 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_3 = 1500,2 \text{ cm}^{-1} \\
 \tilde{\nu}_4 = 1167,3 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_5 = 2843,3 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_6 = 1249,1 \text{ cm}^{-1}
 \end{array}$$

Mit zunehmender Anregungsenergie nimmt die Lebensdauer der Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands aufgrund von Prädissociation ab.

Als besonders geeignet für LIF-Messungen erweist sich das $\tilde{A}^1A_2 - \tilde{X}^1A_1 4_0^1$ -Schwingungsband, welches sich von 352 bis 357 nm erstreckt. Da im elektronisch angeregten Zustand schneller RET stattfindet und sich gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit eines $\tilde{A} - \tilde{X}$ -Übergangs zwischen Singulett- und Triplett-Zustand wegen des ISC verringert ist (Strahlungslebensdauer $\approx 3,1 \mu\text{s}$), kann der angeregte Zustand nicht wie in der Sättigungsspektroskopie durch induzierte Emission bei hohen Laserintensitäten entvölkert werden. Dies gewährleistet die gewünschte Linearität der HCHO-Fluoreszenz bei hohen Laserintensitäten.

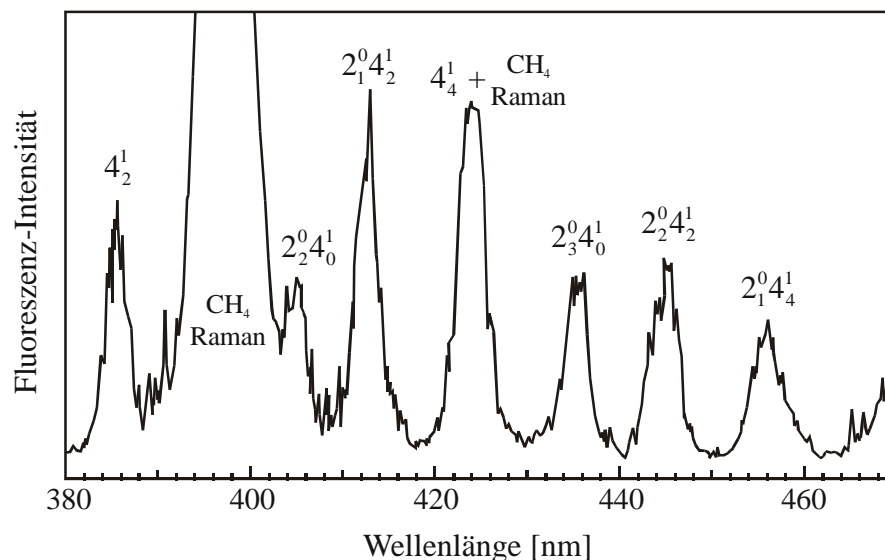


Abbildung 13: Emissionsspektrum von Formaldehyd nach Anregung des $\tilde{A}^1A_2 - \tilde{X}^1A_1 4$ -Übergangs bei 355 nm mit einem Nd:YAG-Laser [23].

Zwei weitere Vorteile bei dieser Bestimmung sind, dass weder Absorption des HCHO-Fluoreszenzsignals, welches sich von 390 bis 460 nm erstreckt, durch die Flamme stattfindet, noch Formaldehyd photolytisch gebildet werden kann.

1.4 Methode zur Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration

Bei der in dieser Arbeit angewendeten Messmethode macht man sich die folgende Eigenschaft von Toluol zu Nutze: Seine Fluoreszenz wird, wie die vieler organischer Moleküle, von molekularem Sauerstoff gelöscht. Die Fluoreszenzintensität hängt dann sowohl von der lokalen Tracer- und Kraftstoffverteilung als auch von der lokalen Sauerstoffkonzentration ab. Es wurde ein Zwei-Tracer-Verfahren entwickelt [14], bei dem Toluol in einer Mischung mit 3-Pentanon verwendet wurde, einem Stoff, dessen Fluoreszenzintensität nicht von Sauerstoff gelöscht wird und der so Informationem über die lokale Tracer-Konzentration liefern kann. Aus dem Signalverhältnis dieser beiden Tracer kann die lokale Sauerstoff-Konzentration ermittelt werden.

Grundsätzlich ist jedes Tracer-Paar verwendbar, welches folgende Bedingungen erfüllt:

- Die Fluoreszenz von Tracer a wird von Sauerstoff gequencht.
- Die Fluoreszenz von Tracer b wird von Sauerstoff nicht oder nur sehr schwach gequencht.
- Die beiden Tracer dürfen sich nicht entmischen, da das Verhältnis der Tracerteilchendichten ortsunabhängig sein muss.
- Es darf keine Wechselwirkungen zwischen den Tracern geben, die ihre Fluoreszenz beeinflussen. Sollte es doch eine Wechselwirkung geben, so muss diese korrigiert werden.
- Die Fluoreszenzsignale müssen durch Filter zu separieren sein, also in verschiedenen Wellenlängenbereichen liegen.

Bei dem verwendeten Tracer-Paar traten allerdings Probleme auf, die die Anwendbarkeit einschränken: So löscht 3-Pentanon ebenfalls das Toluol-Fluoreszenzsignal und damit auch den Energieübertrag von Toluol auf 3-Pentanon. Dies macht aufwändige Korrekturen erforderlich.

Die Idee war nun, diese Probleme zu umgehen und sich die Tatsache zu Nutze zu machen, dass die Emission von Toluol, je nach detektiertem Wellenlängenbereich, sehr verschieden stark gelöscht wird. Im kurzwelligen Bereich (um 280 nm) erfolgt eine sehr starke Löschung des Signals, im langwelligen Bereich bei 360 nm und darüber nur noch eine sehr schwache. Wenn man also das Fluoreszenzsignal im Bereich der maximalen Fluoreszenz um 280 nm und das bei 360 nm getrennt detektiert, kann man aus dem Signalverhältnis die lokale Sauerstoffkonzentration mit nur einem Tracer bestimmen.

1.4.1 Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Sauerstoffkonzentration

Den Ausgangspunkt bildet die allgemeine Gleichung für die Intensität eines laserinduzierten Fluoreszenzsignals

$$S^i = \left(\frac{E}{h \nu} \right) dV_c \eta_{opt} n^i \sigma^i \phi^i (n_{O_2}) \quad \text{Gl. 1-72}$$

Hierbei ist $E/h\nu$ die Photonenflussdichte in $[\text{cm}^{-2}]$, η_{opt} ein systemabhängiger Faktor für Verluste im Detektionssystem, dV_c das Detektionsvolumen in $[\text{cm}^3]$, n die Teilchenzahldichte des fluoreszierenden Moleküls $[\text{cm}^{-3}]$, σ der molekulare Absorptionsquerschnitt in $[\text{cm}^2]$ und ϕ die Fluoreszenzquantenausbeute.

Da die Fluoreszenz im Bereich a (kurze Wellenlängen) stark gelöscht wird, die im Bereich b (lange Wellenlängen) dagegen praktisch nicht, ergibt sich für die speziellen Quantenausbeuten ϕ

$$\phi^a = \frac{k_{rad}^a}{k_f^a + k_q^{O_2} [O_2]} \quad \text{Gl. 1-73}$$

$$\phi^b = \frac{k_{rad}^b}{k_f^b} \quad \text{Gl. 1-74}$$

ϕ^a ist die einzige Größe, die vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Bildet man das Verhältnis der beiden Signalintensitäten, so kürzen sich alle Größen außer der Sauerstoffkonzentration entweder heraus, wie die Laserenergie und die Tracerteilchendichte, oder bilden ein konstantes Verhältnis, bei den detektierten Wellenlängenbereichen. Sollte die Detektionsempfindlichkeit bei den beiden Detektionen unterschiedlich räumlich schwanken, so muss das Signal auf diese Schwankung korrigiert werden.

$$\frac{S_f^b}{S_f^a} = S^R = const. \cdot \frac{\phi^b}{\phi^a} [O_2] \quad \text{Gl. 1-75}$$

Setzt man *Gl. 1-73* und *Gl. 1-74* in *Gl. 1-75* ein, ergibt sich, dass das Signalverhältnis linear mit der Sauerstoffkonzentration wächst

$$S^R = const. \cdot \frac{k_{rad}^b (k_f^a + k_q n_{O_2})}{k_f^b k_{rad}^a} = c \left(1 + \left(\frac{k_q}{k_f^a} \right) [O_2] \right) \quad \text{Gl. 1-76}$$

Es gilt: $k_{SV} = k_q / k_f^a$. k_{SV} ist der Stern-Volmer-Koeffizient des Fluoreszenzsignals im kurzwelligen Bereich. Diesen ermittelt man, indem man das Signalverhältnis S_f^{a0} / S_f^a , also den Quotienten aus dem Signal im kurzwelligen Bereich ohne Anwesenheit eines Quenchers und dem gequenchten Signal gegen die Teilchendichte des Quenchers aufträgt. So erhält man eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt eins und der Stern-Volmer-Koeffizient genannten Steigung.

1.4.2 Das Kamerasystem

Zur zweidimensional aufgelösten Detektion der Fluoreszenzsignale sind bildverstärkende ICCD (*image intensified charge coupled device*)-Kameras die entscheidende Voraussetzung. Mit ihnen ist auch die Detektion schwacher Signale im Bereich von 200 – 800 nm, bis hin zur Einzelphotonen-Detektion möglich. In dieser Arbeit wurden verschiedene Modelle benutzt (*LaVision: FS2, FS3 und StreakStar*), denen aber das gleiche Prinzip zu Grunde liegt.

Die hohe Sensitivität wird durch den in die Kameras integrierten Bildverstärker ermöglicht, wie in *Abbildung 14* dargestellt. Er besteht aus einer Photokathode, welche die auftreffenden Signalphotonen in Photoelektronen umwandelt. Diese werden auf die Mikrokanalplatte (MCP) beschleunigt. Mit welcher Wahrscheinlichkeit ein auftreffendes Photon Elektronen auslöst, hängt stark vom verwendeten Kathodenmaterial und der Wellenlänge der Signalphotonen ab. Je nach Ansteuerungsdauer der Kathode beträgt sie bei 250 nm ca. 10 - 20%. Die MCP funktioniert nach dem Prinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers: Sie besteht aus $1,5 \cdot 10^6$ parallel angeordneten Glaskapillaren mit einer Länge von 0,5 mm und einem Durchmesser von 10 μm . An diese ist eine Spannung von bis zu 900 V angelegt, wodurch einfallende Elektronen entlang den Kapillaren beschleunigt werden und hierbei weitere Elektronen aus dem Material lösen und so eine Vervielfachung bis zu einem Faktor von 10^3 erreichen. Die austretenden Elektronen werden auf eine Phosphorschicht beschleunigt und verursachen dort Phosphoreszenz im grünen Spektralbereich. Die Gesamtverstärkung dieses Prozesses liegt bei 10^4 (bei 250 nm).

Das Phosphoreszenzlicht wird mittels eines Glasfaserbündels (*taper*) verzerrungsfrei auf den eigentlichen Detektor, den CCD-Chip abgebildet. Dieser besteht aus einer Matrix lichtempfindlicher Halbleiterelemente, von denen jedes einem Bildpunkt (*pixel*) entspricht. Das auftreffende Licht erzeugt durch Ladungstransport in jedem Element eine Ladungsmenge, die proportional zur Anzahl der Photonen ist. Durch die Belichtungszeit (*gate*), welche man am Bildverstärker einstellen kann, steuert man, wie lange Spannung an der Photokathode anliegt.

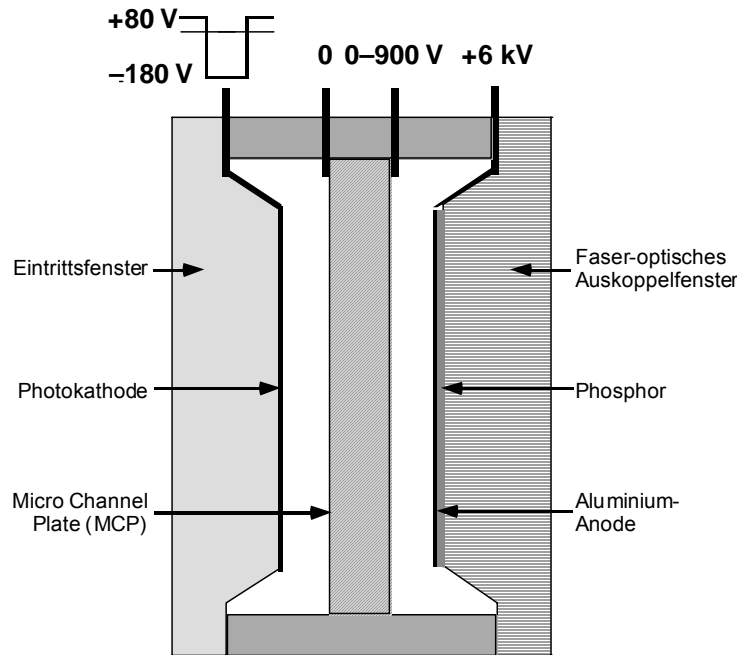


Abbildung 14: Schnitt durch einen einstufigen Bildverstärker, nach LaVision 1998

Am Ende dieser so vorgegebenen Integrationszeit, werden die erzeugten Ladungen vom lichtempfindlichen Bereich des Chips in den Speicherbereich verschoben (*frame transfer*). Von dort wird das Bild zeilenweise ausgelesen und in ein Analogsignal gewandelt. Dieser Vorgang vollzieht sich sehr langsam, ist aber in dieser Form nötig, um das Ausleserauschen zu minimieren. So kommt es zu Bildwiederholungsraten von maximal 1 – 4 Hz. Benötigt man keine Einzelpuls-Information, wie dies z. B. beim Experiment an der Hochdruckzelle der Fall ist, wo einfach über 200 Einzelspektren gemittelt wird, so kann man den Bildverstärker während der Integrationszeit des CCD-Chips mehrfach auslösen (*burst*) und das Signal auf dem Chip integrieren. Dies führt zu einer deutlichen Zeitersparnis.

1.5 Das Excimerlaserprinzip

Im Excimer-Laser wird durch elektrische Gasentladung ein Exciplex aus jeweils einem Halogen- und einem Edelgasatom gebildet. Eigentlich sollte man von einem „Exciplex-Laser“ sprechen, da es sich bei dem Lasermedium nicht um ein homonukleares Dimer, sondern um einen heteronuklearen Komplex han-

delt. Die wichtigsten Excimer-Vertreter sind $XeCl^*$, KrF^* und ArF^* . Excimere sind prädestiniert in Bezug auf durchstimmbare Laserübergänge vom gebundenen angeregten Zustand in den dissoziierenden Grundzustand, denn "bound \rightarrow free"-Elektronenübergänge liefern ein kontinuierliches Spektrum und das unterste Laserniveau wird automatisch durch Dissoziation schnell entleert. Eine Besetzungsinversion lässt sich also leicht erreichen. Im angeregten Zustand befinden sich die Edelgase in einem alkaliatomähnlichen Zustand, der es ihnen ermöglicht, sich mit den stark elektronegativen Halogenen chemisch zu paaren. Das Pumpen von Excimer-Lasern erfolgt entweder durch stromstarke Elektronenstrahlen mit hoher Leistung oder durch schnell gepulste transversale Gasentladungen. Eine gleichmäßige Entladung über die gesamte Länge einer Entladungsröhre wird durch Verwendung speziell geformter Elektroden und einer Vorionisation erreicht. Die Besetzungsinversion des Lasermediums wird durch einen hinreichend großen und schnellen Bevölkerungsanstieg des oberen Laserniveaus über eine Kette verschiedener Stoßprozesse erreicht.

Abbildung 15 zeigt das schematische Potentialdiagramm von KrF^* . Der angeregte Zustand hat ionischen Bindungscharakter. Seine mittlere Lebensdauer beträgt ca. 10 ns, die im antibindenden Grundzustand dagegen nur ca. 10^{-12} s. Der Grundzustand bei KrF ist nichtbindend. Andere Edelgashalogeniden weisen eine Potentialmulde auf, welche aber schon durch die thermische Energie überwunden wird. Dies ermöglicht die Besetzungsinversion. Aufgrund der hohen Leistungsanforderungen an den optischen Pumpmechanismus können alle Excimerlaser nur als gepulste Laser betrieben werden. Typische Pulsdauern liegen dabei zwischen 10 und 30 ns. Wegen der geringen Anzahl optischer Umläufe im Resonator während dieser kurzen Laseremission, gibt es kaum einen „Wettbewerb“ unter den zahlreichen optischen Moden. Letztendlich schwingen 10^5 bis 10^7 Moden an [29]. Die Strahlung von Excimerlasern weist daher nur eine geringe zeitliche und räumliche Kohärenz auf.

Will man den Laser schmalbandig betreiben, so kann man dies durch Einbringen eines dispersiven Elements erreichen, z. B. eines Gitters in den Laser-Resonator. Der Strahl wird zunächst mittels dreier Prismen aufgeweitet und dann an einem Gitter in Littrow-Anordnung reflektiert (d. h. der Einfallswinkel des

Laserstrahls zu Gitternormalen ist gleich dem Ausfallwinkel). So lassen sich Bandbreiten von $< 0,5 \text{ cm}^{-1}$ erreichen.

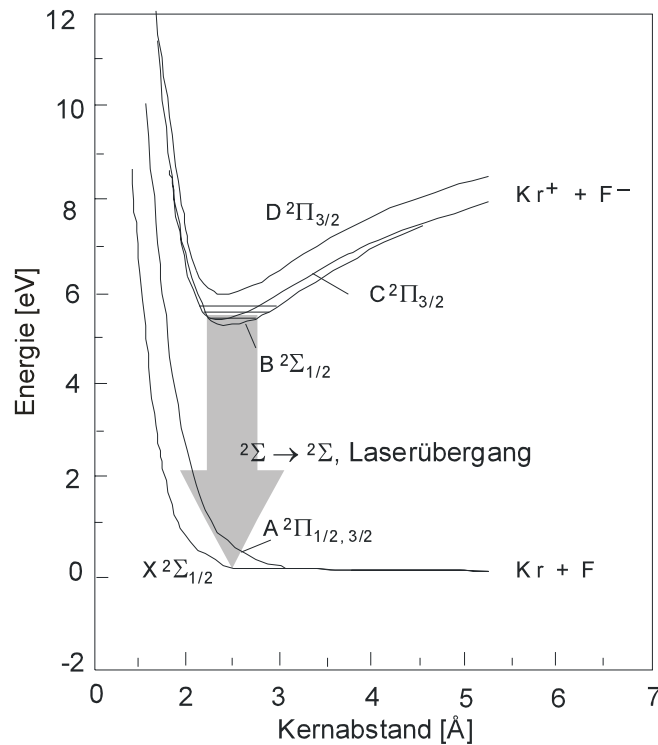


Abbildung 15: Potentialschema eines Excimers am Beispiel von KrF

Da der Wirkungsquerschnitt der stimulierten Emission relativ klein ist ($\approx 2,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) und die Verluste im Resonator durch das Gitter hoch sind, muss der Strahl verstärkt werden. Dies geschieht durch Einkoppeln in einen zweiten Resonator, dessen Gasentladung auf den eintretenden Strahl abgestimmt sein muss. Dem in diesem Resonator erzeugten Laserstrahl werden die Eigenschaften des eintretenden Strahls aufgezwungen (*injection locking*). Meist wird der Verstärkerresonator mit einer instabilen Optik betrieben, die die Divergenz des Strahls verringert und die Leistungsdichte erhöht.

Lasermedium	ArF	KrCl	KrF	XeCl	XeF
Wellenlänge [nm]	193	222	248	308	351
Max. Pulsenergie [mJ]	500	60	1000	500	200

Tabelle 4: Die wichtigsten Excimer-Laser-Typen mit ihren Emissionswellenlängen und typischen Pulsenergien

1.6 Der Raman-Effekt und die Raman-Zelle

Es ist möglich, die Wellenlänge eines Lasers durch einen Mehrphotonenprozess zu einer anderen Wellenlänge zu verschieben. Voraussetzung hierfür ist ein Molekülensemble, das in mindestens einer Normalschwingung ramanaktiv ist. Bei der Messung am HCCI-Motor wurde für die Frequenzkonversion Wasserstoff verwendet. Der Raman-Effekt ist eine Eigenschaft von Molekülschwingungen, ohne gleichzeitige Elektronenanregung. Er kann nur dann erfolgen, wenn mit der Schwingung eine Änderung der Polarisierbarkeit verbunden ist. Bei zweiatomigen, homonuklearen Molekülen ist bekanntlich die einzige Normalschwingung IR-inaktiv, aber ramanaktiv.

Die Ramanstreuung entsteht durch inelastische Wechselwirkung des einfallenden Photons mit dem Molekül. Dieses wird durch das einfallende Photon in ein virtuelles Niveau angeregt, von dem aus es dann wieder in den Grundzustand zurückfällt, allerdings in ein anderes Rotations- bzw. Schwingungsniveau.

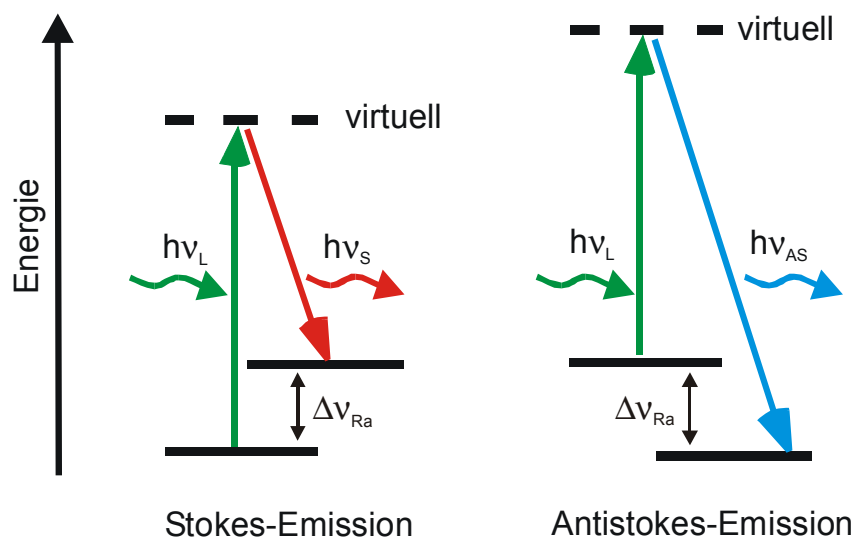


Abbildung 16: Schema der Schwingungs-Raman-Streuung. Im ersten Fall (rechts) entsteht die längerwellige Stokes-Strahlung, da sich das Molekül nach der Wechselwirkung mit dem Photon in einem höheren Schwingungszustand befindet als vorher. Im zweiten Fall (links) war das Molekül schon vorher in einem angeregten Schwingungszustand und so kann die kürzerwellige Antistokes-Strahlung entstehen.

Die Rotationsquantenzahl J darf sich dabei nur um $\Delta J = 0, \pm 2$ ändern, ± 2 , da es sich um einen speziellen Zweiphotonenprozess handelt und bei diesen Prozessen nur Übergänge zwischen gleichen Paritäten erlaubt sind [11]. Die Auswahlregel für die Schwingungsübergänge lautet $\Delta v = 0, \pm 1$. Bei $\Delta J = + 2$ und $v = +1$, wird die rotverschobene Stokes-Strahlung emittiert (*Abbildung 16*), im umgekehrten Fall die blauverschobenen Antistokes-Strahlung.

Ist die eingestrahlte Intensität hoch genug, so ist das induzierte Dipolmoment nicht mehr proportional zur elektrischen Feldstärke E . Die Moleküle wechselwirken dann sowohl mit der Laserstrahlung, als auch mit der Stokes-Frequenz. Die Wellenlängen sind über die Frequenz des Moleküls miteinander gekoppelt. Es kann ein Energieaustausch zwischen Laserfrequenz und der Stokes- bzw. Antistokes-Frequenz stattfinden. Dies führt zu einer gerichteten, kohärenten Streustrahlung, der induzierten Raman-Streuung. Dispergiert man dieses Licht nun in die einzelnen Stokes- und Antistokes-Ordnungen, so erhält man ein Ensemble aus der Fundamentalen (Rayleigh-Streuung), der Stokes- und der Antistokes-Emission.

Der spektrale Abstand zwischen der Frequenz des Pumplasers ν_L und der 1. Stokes-Frequenz ν_S bzw. der ersten Antistokes-Frequenz ν_{AS} wird als Raman-Verschiebung ν_{RA} bezeichnet. Er ist gegeben durch den Abstand zweier energetischer Niveaus der ramanaktiven Spezies. In diesem Fall handelt es sich um Schwingungsenergie-Niveaus.

Die Raman-Verstärkung ergibt sich aus

$$g_s = \frac{2 \lambda_s^2}{hc \nu_s} \frac{Nk}{\pi c \Delta \nu} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad \text{Gl. 1-77}$$

Dabei ist λ_s und ν_s die Frequenz bzw. Wellenlänge der 1. Stokes-Linie, N die Teilchenzahldichte der ramanaktiven Spezies, $\Delta \nu$ die volle Ramanlinien-Halbwertsbreite, $d\sigma/d\Omega$ der differenzielle Ramanquerschnitt, k die Boltzmann-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit und h die Plancksche Konstante.

Die Verstärkung eines einfallenden Stokes-Strahls der Eingangsintensität $I_S(0)$ durch stimulierte Raman-Streuung ergibt sich aus

$$I_S(l) = I_S(0) \exp(g_S I_L l) \quad \text{Gl. 1-78}$$

mit $I_S(l)$ als Stokes-Intensität nach einer Strecke l im Raman-aktiven Medium und mit I_L als Pumplaser-Intensität. Der Raman-Prozess ist also nicht proportional zur Laserintensität

Wenn als Pumplaser ein KrF-Excimer-Laser verwendet wird, wie es bei der Messung am HCCI-Motor der Fall war, so wird dieser mit einer sphärischen Linse vor der Raman-Zelle in das ramanaktive Medium (hier H_2) fokussiert. Nur im Bereich des Fokus ist die Energiedichte ausreichend für den Raman-Prozess. Sowohl die erzeugten Raman-Linien, als auch der Pumplaser werden zum Zellenausgang wieder kollimiert und mit Hilfe eines Pellin-Broca-Prismas dispergiert.

2. Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil umfasst drei Schwerpunkte. Zunächst werden die Messungen in einem HCCI-Motor sowie deren Ergebnisse präsentiert. Die Messungen und Ergebnisse an einem neuen Exciplex-System zur Untersuchung von verdampfenden Sprays in DI-Motoren werden in *Kapitel 2.2* werden vorgestellt. In *Kapitel 2.3* wird die Entwicklung und Anwendung eines neuen Verfahrens zur Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration in Treibstoff-Luft-Gemischen beschrieben.

2.1 Messung am HCCI-Motor

In einem optisch zugänglichen 4-Takt-Motor wurden während der Kompressions- und Verbrennungsphase LIF-Messungen an einem Treibstoff-Tracer (3-Pentanon) und Formaldehyd durchgeführt. Bei den meisten Treibstoffen, insbesondere solchen mit niedriger Oktanzahl, kommt es zu einer ausgeprägten *cool flame* vor Entstehung der heißen Flamme [8,30,31]. Während dieser Phase kommt es zur Bildung von teilweise oxidierten Kohlenwasserstoff-Verbindungen, wie Aldehyden. Diese Verbindungen wurden auch in der Vergangenheit schon verwendet, um das Klopfen in funkengezündeten Motoren zu untersuchen [32]. Formaldehyd (HCHO) ist, je nach Treibstoff, in hohen Konzentrationen, bis zum Prozent-Level in der *cool flame* vorhanden (siehe auch *Kap. 1.1.6*) und wird in der „heißen“ Verbrennungsphase abgebaut. Es wird während der Verbrennungsphase in der Brennkammer gebildet und kann dann als Tracer zur Detektion der Grenzen der heißen Verbrennungszonen dienen, da es dort verschwindet. Aufgrund seines dichten Absorptionsspektrums kann Formaldehyd mit verschiedenen Wellenlängen im UV angeregt werden, wobei Wellenlängen unter 300 nm direkt zur Photo-Dissoziation führen. Obwohl die emittierte Wellenlänge eines verdreifachten Nd-YAG-Lasers mit 355 nm im Formaldehyd-Molekül nur schwache Übergänge anregt, sorgt die hohe Konzentration von einigen tausend ppm bei Detektion des Fluores-

zenz-Signals ab 395 nm für eine ausreichende Signalintensität zur zweidimensionalen Detektion. Die Formaldehyd-LIF-Messungen dienten zur Beobachtung des Selbstzündungsprozesses, der bei etwa 356 °KW einsetzt, und der weiteren Entwicklung des Verbrennungsprozesses. Innerhalb des beobachteten Bereiches war die Verbrennung in fast allen untersuchten Motorzyklen bei 360 °KW abgeschlossen.

Mit den 3-Pentanon-LIF-Messungen soll die Treibstoffkonzentration bestimmt werden, was im HCCI-Motor nur eingeschränkt möglich ist. Der konstante Betrieb des HCCI-Motors war nur unter Verwendung einer Mischung aus 50% *iso*-Oktan und 50% *n*-Heptan gewährleistet, bei welcher schon in früheren Untersuchungen 28 in einem HCCI-Motor das Auftreten einer ausgeprägten *cool flame* beobachtet wurde [9]. Die in der *cool flame* gebildeten Intermediate zerstören die Tracer-Moleküle und absorbieren die Laser-Strahlung vor dem oberen Totpunkt [33]. Es wurde versucht, diesem Effekt durch die Verwendung von 276 nm aus dem Wege zu gehen, welche mit Hilfe eines Raman-Shifters erzeugt wurde, da die starke Absorption nur für kurze Wellenlängen zu beobachten war. Dies ist aber nur teilweise gelungen. Mit 248 nm (KrF-Excimer-Laser-Anregung) war überhaupt kein Signal vorhanden, nach Umstellung auf 276 nm konnte man das 3P-Signal bis ca. 340°KW detektieren.

2.1.1 Der HCCI-Motor

Die Experimente wurden an einem Benzin-Motor durchgeführt, welcher mit einem optischen Zugang im Kolben und zwei Fenstern an den Seiten des Zylinderkopfes ausgestattet war (*Abbildung 17*). An den Ansaugstutzen waren zwei Öffnungen für die Einspritzdüsen angebracht, die das Spray zu den Ventilen hin ausströmen ließen. Eine Zündkerze für den normalen, funkengezündeten Betrieb war axial in der Mitte des Zylinderkopfes montiert. Um in diesem konventionellen Motor kontrollierte Selbstzündung zu gewährleisten, wurde die zeitliche Steuerung der Ventile modifiziert, und dadurch die interne Gasrückführung erhöht. Zusätzlich wurde eine Mischung aus 50% *iso*-Oktan und 50% *n*-Heptan verwendet, da wegen des optischen Zugangs nur eine geringe Kompressions-

rate möglich war. Dies musste durch den Treibstoff kompensiert werden. Deshalb wurde eine Mischung aus 50% *iso*-Oktan und 50% *n*-Heptan verwendet, statt wie ursprünglich geplant reines *iso*-Oktan, da diese Mischung stärker zur Selbstzündung neigt. Ein weiterer Grund, der diesen Treibstoff nötig machte, war die niedrige Temperatur des Kühlmittels, die für einen gleichmäßigen Betrieb des Motors gewählt werden musste. Zu dieser Mischung wurden 10% 3-Pentanon als Tracer zugegeben. Der Einfluss, den der Tracer auf Wärmefreisetzung und Zeitpunkt der Zündung hatte, war aber trotz seines hohen Anteils vernachlässigbar. Um den Motor unter kontrollierter Selbstzündung zu betreiben, wurde er zunächst in jedem zweiten Zyklus funkengezündet betrieben, wobei die Zündung zu einem späten Zeitpunkt im Zyklus (355 °KW) stattfand. Nach einiger Zeit lief der Motor stabil im gewünschten Modus, dann erst wurde die Datenaufnahme gestartet. Eine Übersicht der technischen Daten des Versuchsmotors findet sich in *Tabelle 5*.

Abbildung 18 zeigt den gemittelten Druckverlauf eines Motor-Zyklus im HCCI-Modus im Vergleich zu einem Motorzyklus im funkengezündeten Betrieb.

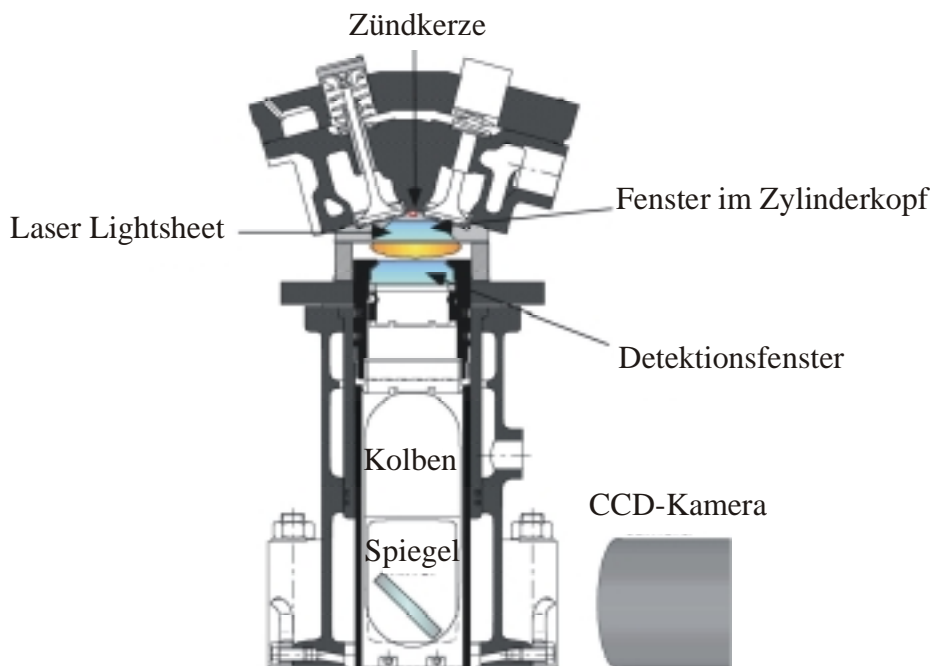


Abbildung 17: Schema des Versuchsmotors mit Pentroof-Aufbau

Typ	Ein-Zylinder Transparent-Motor
Kompressionsverhältnis	1:9
Zylinderdurchmesser	82 mm
Hub	83,5 mm
Pleuel-Länge	144 mm
Zylinder	1
Ventile	4
Drehzahl	1200 U min ⁻¹
Treibstoff	50% iso-Oktan 50% n-Heptan
Äquivalenz-Verhältnis ϕ	1,0
Frischluf-Temperatur	20°C
Kühlmittel-Temperatur	50°C

Tabelle 5: Technische Daten des Versuchsmotors

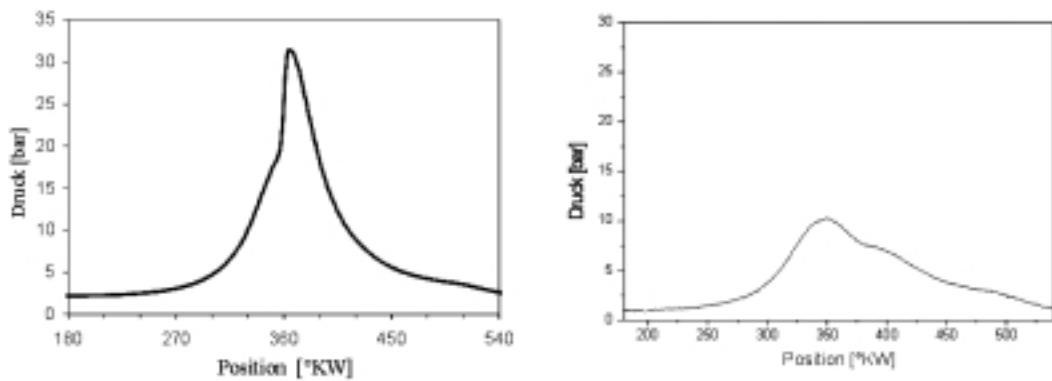


Abbildung 18: Gemittelter Druckverlauf für den HCCI-Betrieb (links) und für den funkengezündeten Betrieb (rechts).

2.1.2 Versuchsaufbau

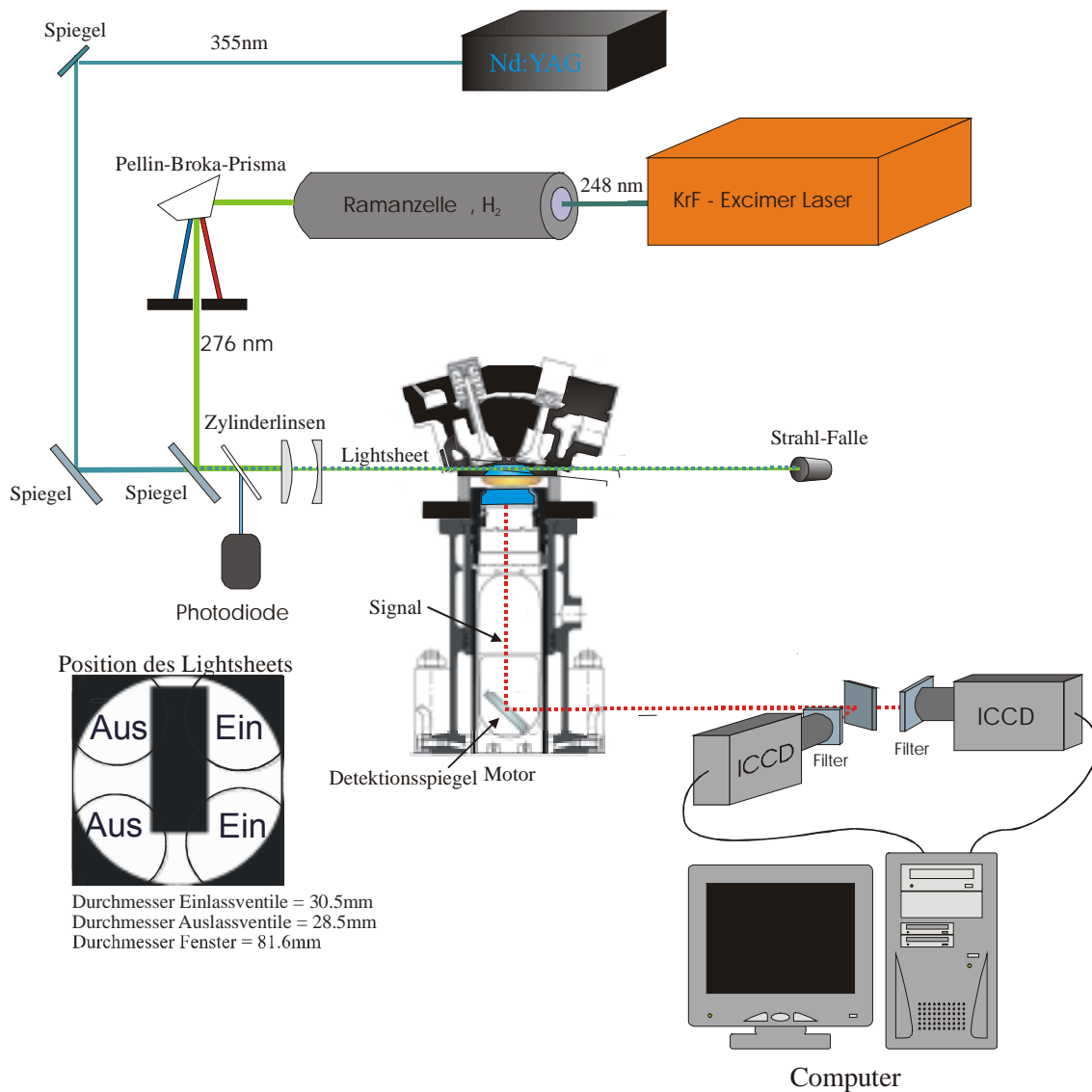


Abbildung 19: Versuchsaufbau für die simultane Messung eines Treibstoff-Tracers (3-Pentanon) und Formaldehyd

Aus dem Strahl eines abstimmbaren, schmalbandigen ($\Delta\nu 0,5 \text{ cm}^{-1}$) KrF-Excimer-Lasers (*Lambda Physik, TMS 150*) mit einer Wellenlänge von 248 nm (200 mJ / Puls) wurde mittels einer Raman-Zelle 276 nm als Anregungs-Wellenlänge für die Tracermessung generiert (20 mJ / Puls). Gleichzeitig erfolgte die Anregung des Formaldehyds mit einem frequenzverdreiften Nd-YAG (140 mJ / Puls bei 355 nm). Beide Laserstrahlen wurden mit zylindrischen Teleskopen zu einem horizontalen „Laser-Lichtblatt“ geformt, und mittels

eines speziellen dichroitischen Spiegels (45°-Spiegel für 276 nm durchlässig für 355 nm) sorgfältig so justiert, dass die Überlappung maximal war. Die Laserlicht-Blätter wurden durch die beiden gegenüberliegenden Fenster im oberen Bereich des Zylinders geführt und überstrichen in der Mitte des Zylinders einen 22 mm breiten Bereich, 2 mm oberhalb der Zylinderdichtung und zwischen den Ein- und Auslassventilen. Innerhalb des verlängerten Kolbengehäuses war ein aluminiumbeschichteter Spiegel angebracht, über den das Fluoreszenzsignal durch das Fenster im Kolben detektiert wurde. Das Signal wurde durch einen dichroitischen Spiegel geteilt und mit zwei CCD-Kameras (*LaVision Flamestar 2* für das 3-Pentanon-Signal und *Flamestar 3* für das Formaldehydsignal) detektiert. Die Kameras sind jeweils mit speziellen Objektiven ausgestattet (*Halle*, $f = 100$ mm, $f_{\#} = 2$ und *Nikon*, $f = 105$ mm, $f_{\#} = 4.5$) und die Signale werden durch geeignete Filter separiert: das 3-Pentanon-Signal mit einem *Schott WG 305* Langpassfilter und das Formaldehyd-Signal mit einem *WG 395*. Die Laser wurden mit einer zeitlichen Versetzung von 600 ns betrieben, um die separate Detektion der LIF-Signale mit der jeweiligen CCD-Kamera zu garantieren. Zu jedem Bild erfolgte die Aufzeichnung des momentanen Drucks und der Laserpulsenergie. Die abgespeicherten Daten wurden später für die Bildkorrektur benutzt.

2.1.3 Ergebnisse

Korrektur des Formaldehyd-Signals

Die Momentaufnahmen sind nur mit dem Energieprofil des Laserlicht-Blatts und der Schuss-zu-Schuss-Variation der Laserenergie korrigiert. Eine Korrektur des Einflusses von Druck und Temperatur auf das Signal war im Einzelschuss nicht möglich, da die lokalen Temperaturen nicht gemessen werden konnten. Die sehr homogenen Mittelwerte des HCHO-LIF-Signals lassen jedoch darauf schließen, dass auch die mittlere Temperatur im beobachteten Volumen sehr homogen ist. Hierfür spricht auch das Fehlen einer stark bevorzugte Position für den Start der Selbstzündung.

Die berechnete mittlere Temperatur für jeden °KW ist bekannt. Deshalb, und unter der Annahme, dass die Temperaturverteilung homogen ist, können die Mittelwerte bezüglich der Besetzung des Grundzustandes, aus dem die Moleküle mit 355 nm angeregt werden, korrigiert werden.

Da sich selbst bei hohen Temperaturen nur ein kleiner Teil aller Formaldehyd-Moleküle nicht im elektronischen Grundzustand befindet, kann die Besetzungsverteilung auf das Produkt der Rotations- und Schwingungsbesetzungsverteilung reduziert werden. Im Gegensatz zur Schwingungsbesetzungsverteilung übt die Rotationsbesetzungsverteilung bei LIF-Messungen einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzintensität aus, weil sich die Rotationsbesetzung merklich mit der Temperatur ändert. Bei Formaldehyd gehören der obere sowie der untere elektronische Zustand zu der Punktgruppe C_{2v} ($I_a > I_b \cong I_c$) und es gilt $A > B \cong C$. Deshalb kann Formaldehyd näherungsweise als ein symmetrischer Kreisel betrachtet werden. Für die Rotationsenergie des Moleküls erhält man, falls $I_b = I_c$ ist,

$$E_{rot} = B J(J+1) + (A - B) K^2 \quad \text{Gl. 2-1}$$

$$A = 8,9519 \text{ cm}^{-1} \quad B = 1,12501 \text{ cm}^{-1} \quad C = 1,01142 \text{ cm}^{-1} \quad \text{aus [34]}$$

Bei der Anregung des Formaldehyds mit einem verdreifachten Nd-YAG mit 355 nm werden folgende Rotationslinien angeregt $J = 18 K = 5 \text{ pQ-Zweig}$ bei 354,72 nm und $J = 18 K = 9 \text{ pQ-Zweig}$ bei 354,70 nm [35].

Für asymmetrische Moleküle existiert keine explizite Formel für die Rotationsenergie. Folglich ist es schwierig, eine Näherung für Q_{rot} zu formulieren. Falls jedoch B nicht zu verschieden von C ist, wie bei Formaldehyd, wird angenommen, dass Gl. 2-1 eine gute Näherung darstellt. Dann schreibt sich Q_{rot} für asymmetrische Moleküle wie folgt:

$$Q_{rot} = \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc} \right)^3} \quad \text{Gl.2-2}$$

Diese Näherung ist gültig für hohe Temperaturen und kleine Rotationskonstanten und weist auch im ungünstigsten Fall nur eine Abweichung von 3% auf. Bis auf T enthält die Gleichung nur Konstanten. Um also die relative Formaldehydkonzentration auf die Besetzungsverteilung der beteiligten Rotationsniveaus zu korrigieren, reicht es aus, eine Abhängigkeit der beiden beteiligten Niveaus von $T^{3/2}$ zu berücksichtigen, und es ergibt sich für die Korrekturfunktion

$$N(\text{rot}) = \frac{e^{\frac{E_1}{kT}}}{Q_{\text{rot}}} + \frac{e^{\frac{E_2}{kT}}}{Q_{\text{rot}}} \quad \text{Gl. 2-3}$$

mit E_1 und E_2 für die Energien der beiden beteiligten Rotationsniveaus.

Abbildung 20 zeigt die berechnete mittlere Temperatur im Versuchsmotor beim entsprechenden °KW.

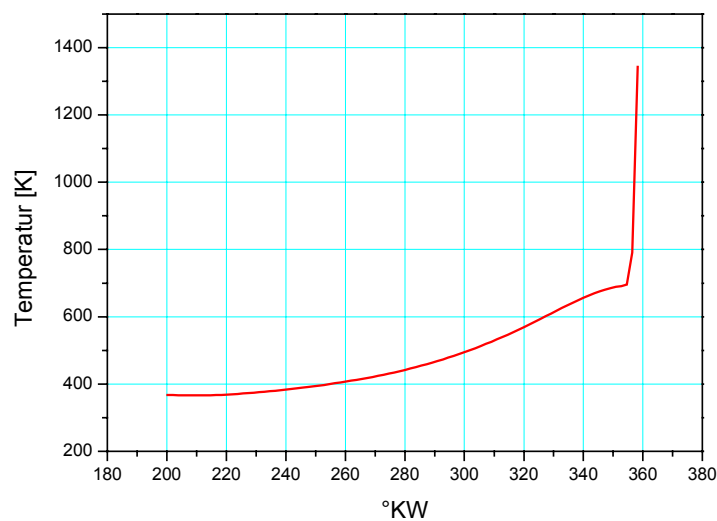


Abbildung 20: Berechneter Temperaturverlauf innerhalb eines Motorzyklus

Aus diesem Temperaturverlauf wurde die Besetzung der beiden Rotationsniveaus berechnet und so eine Korrekturfunktion erhalten, die in *Abbildung 21* zu sehen ist.

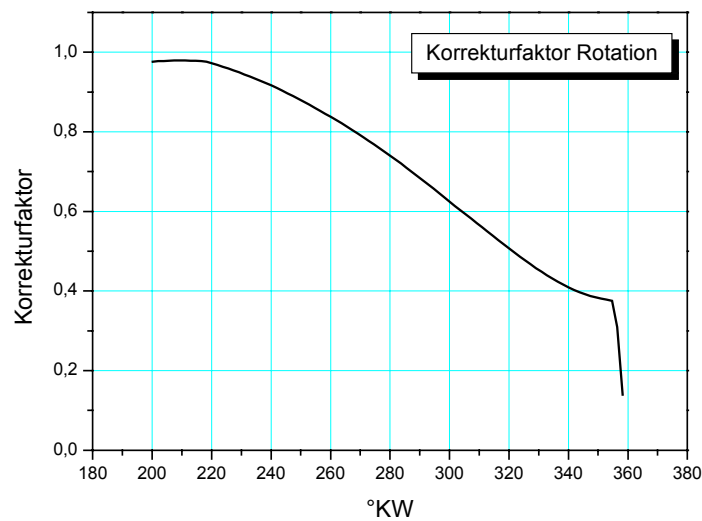


Abbildung 21: Relativer Korrekturfaktor für die Besetzung der beiden Rotationsniveaus, aus denen die Anregung erfolgte.

In gleicher Weise muss noch eine Korrekturfunktion für die Besetzung der Schwingungsniveaus im Grundzustand berechnet werden. Für die Schwingungszustandssumme ergibt sich unter Vernachlässigung der Anharmonizität

$$Q_v = \frac{1}{1 - e^{-hc\bar{\nu} / k_B T}} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Eingesetzt in die Boltzmann-Verteilung

$$N_i = N_{ges} \frac{g_i e^{-hc\bar{\nu} / k_B T}}{\sum_i g_i e^{-hc\bar{\nu} / k_B T}} \quad \text{Gl. 2-5}$$

ergibt sich

$$\frac{N_{vib_v}}{N_{ges}} = e^{-vhc\bar{\nu} / k_B T} (1 - e^{-hc\bar{\nu} / k_B T}) \quad \text{Gl. 2-6}$$

Formaldehyd hat sechs Grundschnvingungen. Für die Besetzung des Schwingungsgrundzustandes ergibt sich

$$\frac{N_{vib_v}}{N_{ges}} = (1 - e^{-hc\nu_1/k_B T})(1 - e^{-hc\nu_2/k_B T})(1 - e^{-hc\nu_3/k_B T})(1 - e^{-hc\nu_4/k_B T})(1 - e^{-hc\nu_5/k_B T})(1 - e^{-hc\nu_6/k_B T})$$

Gl. 2-7

mit:

$$\begin{array}{lll} \tilde{\nu}_1 = 2782,5 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_2 = 1746,0 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_3 = 1500,2 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_4 = 1167,3 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_5 = 2843,3 \text{ cm}^{-1} & \tilde{\nu}_6 = 1249,1 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Daraus ergibt sich für die für jeden Kurbelwinkel (°KW) berechneten mittleren Temperaturen:

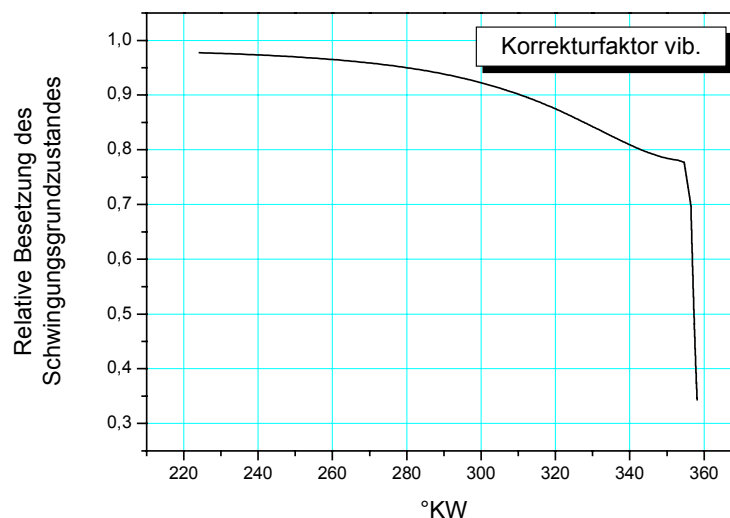


Abbildung 22: Relative Besetzung des Schwingungsgrundzustandes

Die Formaldehyd-Mittelwertbilder werden durch die beiden dem Detektionszeitpunkt entsprechenden Korrekturfaktoren dividiert und man erhält folgende Werte für die mittleren Konzentrationen, welche in *Abbildung 23* dargestellt sind. Die gestrichelte Kurve zeigt die korrigierten Werte, die durchgezogene zeigt die unkorrigierten Werte.

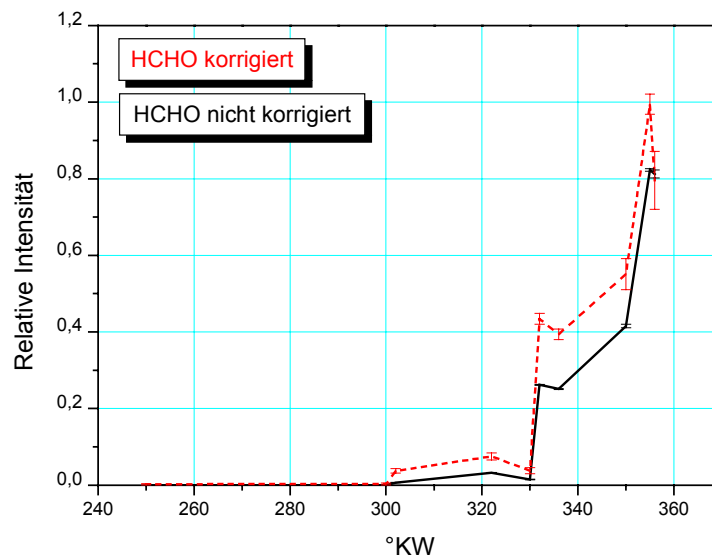


Abbildung 23: Zeitverlauf der mittleren relativen Formaldehydkonzentration. Die gestrichelte Linie steht für das korrigierte Formaldehyd-Signal

Das Formaldehyd-Signal wurde über den beobachteten Bereich (siehe *Abbildung 19*) integriert.

Die Signal-Variationen im Signal, das vor dem Start der heißen Verbrennung detektiert wurde, können sowohl durch Konzentrationsschwankungen als auch durch Temperaturschwankungen hervorgerufen sein.

Korrektur des 3-Pentanon-Signals

Das 3-Pentanon-LIF-Signal korrigiert man auf die Energieverteilung des Laser-Lichtblatts. Mit den bei der Messung aufgenommenen Druckwerten und den unter Annahme von adiabatischer Kompression berechneten Temperaturwerten korrigiert man die Intensität des LIF-Signals. Das 3-Pentanon-LIF-Signal hat eine bereits untersuchte Abhängigkeit von Druck und Temperatur [36,37]. Die Voraussetzung für die Berechnung der Korrekturfaktoren ist, dass Druck- und Temperaturabhängigkeit unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Die Korrekturfaktoren für den Druck sind für 276 nm als Anregungswellenlänge bei drei verschiedenen Temperaturen gemessen worden [38]. Hier wurde die Kurve für 353 K gewählt, eine lineare Kurvenanpassung gemacht und so der Faktor ermittelt, mit dem das Signal auf den Druckeffekt korrigiert wurde. Diese Druckabhängigkeit lässt sich an einem von Thurber [39] entwickelten Modell erklären: Die Schwingungsrelaxation im angeregten Zustand ist bei Ketonen sehr schnell. Da es sich bei dem angeregten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang um einen symmetrie-verbottenen Übergang handelt, sollte sich die Fluoreszenzlebensdauer im Rahmen von einigen Mikrosekunden bewegen. Tatsächlich ist sie nur einige Nanosekunden lang, was aus der sehr schnellen Depopulation des angeregten Zustandes durch ISC resultiert, welches durch die Spin-Bahn-Kopplung möglich wird. Dieser Prozess ist um etwa drei Größenordnungen schneller, als die Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand. Mit zunehmender Energie des angeregten Zustands wird das ISC schneller, da die Zustände immer näher beieinander liegen. Hieraus resultiert die abnehmende Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Temperatur. Bei zunehmendem Druck steigt aber auch die Schwingungsrelaxation und die längerlebigen, tieferen Niveaus werden stärker bevölkert. Die Fluoreszenzquantenausbeute wächst also mit dem Druck, bis zu dem Punkt, an dem weitere Druckzunahme in dem durch das ISC vorgegebenen Zeitraum keinen Effekt mehr auf die Besetzung der Schwingungsniveaus hat. Nach Anregung mit 248 nm steigt die Fluoreszenzquantenausbeute bis ca. 7 bar an, nach Anregung mit 276 nm, wie in dieser Arbeit verwendet, nur bis ca. 1 bar, danach fällt sie ab. So ergab sich für die Druckbereiche, in denen das bei dieser Messung erhaltene Signal korrigiert wurde als Näherung für den Druck-Korrekturfaktor: Faktor = $0,9861 - 0,01402 p$ bezogen auf 1 bar.

Analog erfolgte die Ermittlung der Korrekturfaktoren für die Temperatur. Die rote Kurve in *Abbildung 24* zeigt die lineare Kurvenanpassung, der durch die gemessenen Punkte gelegt wurde, die schwarze Kurve die gemessenen Korrekturfaktoren. Als Korrekturfunktion ergibt sich: Faktor = $489 * T^{-1,05561}$ bezogen auf 380 K.

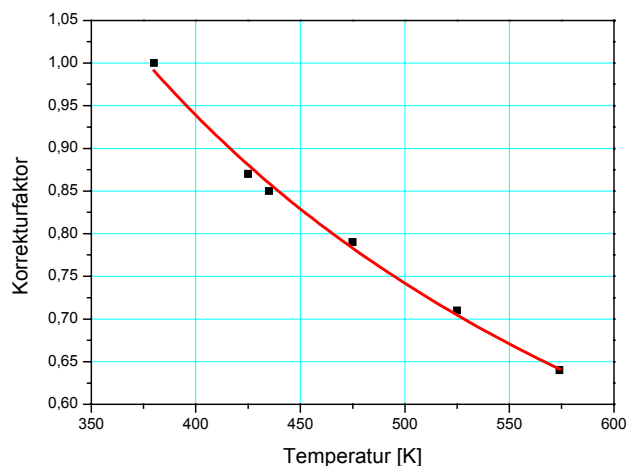


Abbildung 24: Temperatur-Korrekturfaktoren für 3-Pentanon [36]

Nach diesen Korrekturen ist das Signal proportional zur Konzentration.

2.1.4 Interpretation der Ergebnisse

Zwei der wichtigsten Ziele bei der Untersuchung des Verbrennungsvorganges im HCCI-Motor sind die Lokalisierung der Startpunkte der Selbstzündung sowie eine Charakterisierung der Struktur der Verbrennungszonen.

Wie schon erwähnt, werden in der kalten Flamme große Mengen Formaldehyd gebildet. Eine Quantifizierung des Formaldehyds ist bisher leider nicht möglich, da keine Informationen über die Abhängigkeit des Formaldehyd-LIF-Signals von den lokalen Temperaturen bei den Gaszusammensetzungen und unter den Bedingungen in einem HCCI-Motor vorhanden sind. Ebenso wenig ist die Druckabhängigkeit in dieser Umgebung bekannt. Dennoch kann man Rückschlüsse aus der Homogenität der Prozesse im Zylinder ziehen. Das gilt in Bezug auf die Temperatur, wie auch auf die Chemie in der kalten Flamme. Denn beide sind direkt miteinander gekoppelt.

Auch die Position und Entwicklung der Verbrennungszonen kann man bestimmen: Bei ca. 300 °KW ist das HCHO-Signal schwach. Danach steigt es

zunächst langsam, ab 320 °KW dann stark an, bis ca. 350 °KW. Ab 356 °KW kann man auf den Bildern zwischen verbrannten und unverbrannten Zonen unterscheiden. Jetzt sind kleine dunkle Bereiche zu erkennen, welche zeigen, wo Formaldehyd von der „heißen“ Flamme nach der Selbstzündung verbrannt wurde. Auf manchen Bildern wird das gleichzeitige Starten der Verbrennung an verschiedenen Punkten im beobachteten Volumen sichtbar. Die Verbrennungszonen breiten sich sehr schnell aus. Zu späteren Detektionszeitpunkten ist bei einer Vielzahl von Motor-Zyklen die Mischung bereits komplett verbrannt. In den meisten Fällen kann man beobachten, dass die Mischung entweder völlig verbrannt oder größtenteils unverbrannt ist - ein weiterer Indikator für eine hohe Flammenausbreitungsgeschwindigkeit. Um diese hohe Geschwindigkeit zu zeigen, sind für die Phase der „heißen“ Verbrennung für drei °KW jeweils vierzig Momentaufnahmen dargestellt (*Abbildung 26*). Die Position des dargestellten Bereichs ist in *Abbildung 19* gezeigt.

Um die Ergebnisse statistisch auszuwerten, wurden für jeweils vierzig Einzelschüsse verbrannte und unverbrannte Bereiche bestimmt, die Bilder zu Binärbildern umgewandelt und über diese gemittelt. Auf diese Weise erhielt man die Wahrscheinlichkeits-Verteilung für das Vorhandensein von heißen Verbrennungszonen (*Abbildung 25*).

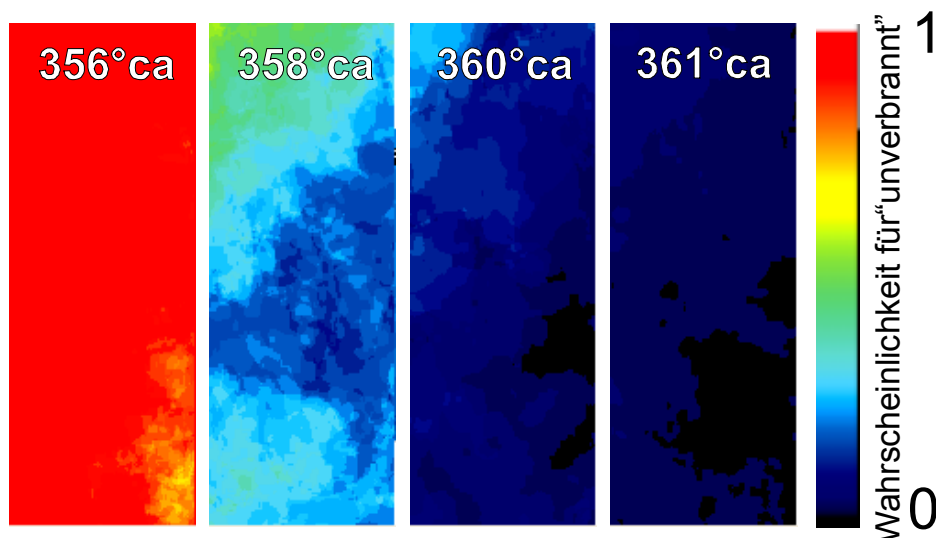


Abbildung 25: Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins von unverbrannter Mischung, erhalten durch Extrahieren der heißen Verbrennungszonen aus den HCHO-LIF-Verteilungen

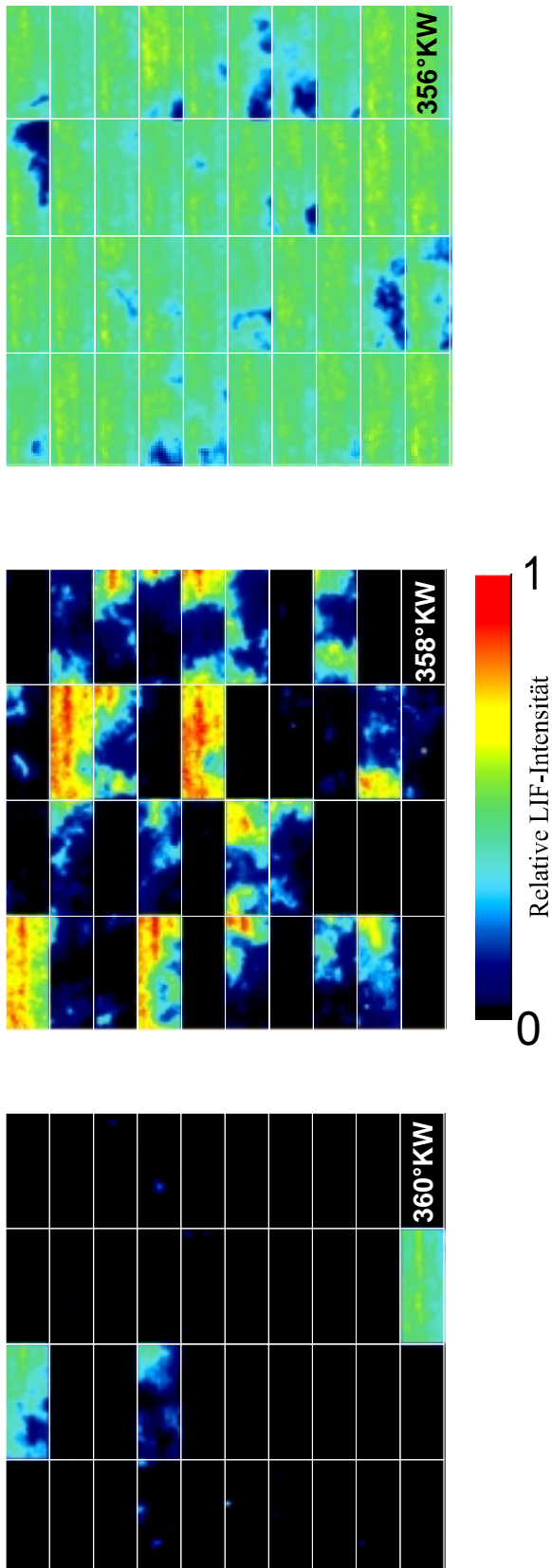


Abbildung 26: HCHO-LIF-Verteilung nach der Selbstzündung, bei 356 °KW, 358 °KW und 360°KW. Dargestellt sind jeweils vierzig Momentaufnahmen beim jeweiligen °KW.

Man kann erkennen, dass es keine stark bevorzugte Position für die „heiße“ Flamme gibt. Die Startpunkte der heißen Verbrennung sind also im beobachteten Volumen annähernd statistisch verteilt, mit einer leicht größeren Wahrscheinlichkeit mittig auf der Seite des Auslassventils (rechts in *Abbildung 25*).

2.1.5 Bedingungen vor dem Start der „heißen“ Verbrennung

Die Untersuchung der Treibstoff-Verteilung im Kompressions-Takt dient dazu herauszufinden, ob Struktur und Verteilung der Bereiche, in denen die Selbstzündung stattfindet, durch die Gemischbildung im Kompressions-Takt bestimmt werden. Die 3-Pentanon-Verteilung wurde zu verschiedenen Zeitpunkten im Kompressions-Takt gemessen. Die Verteilung im beobachteten Volumen zeigt nach 250 °KW nur geringfügige Inhomogenitäten. Nach 330 °KW ist die mittlere Treibstoff-Verteilung quasi homogen. *Abbildung 27* zeigt die 3-Pentanon-LIF-Verteilung bei 302 °KW. Abgebildet sind drei Momentaufnahmen sowie das Mittelbild aus vierzig Zyklen.

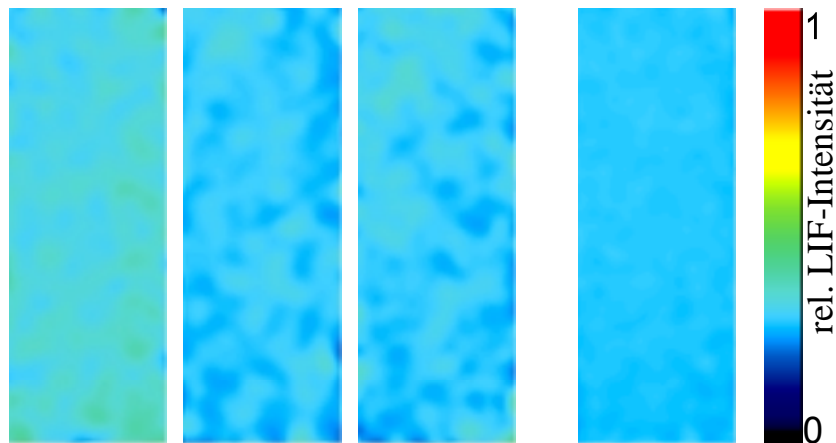


Abbildung 27: Verteilung von 3-Pentanon-LIF bei 302 °KW, links drei Momentaufnahmen, rechts das LIF-Signal gemittelt über vierzig Zyklen.

Das Formaldehyd wird während der Zeitspanne im Zyklus gebildet, in der das 3-Pentanon zerstört wird. Die in der HCHO-LIF-Verteilung erkennbaren räumlichen Fluktuationen sind signifikant größer als die, die in den Treibstoff-Verteilungs-Messungen zu sehen sind. Es sieht so aus, als wären die klei-

nen lokalen Variationen von Abgas- und Treibstoffkonzentration sowie der Temperatur in der kalten Flamme „verstärkt“ worden. Die sich daraus ergebenden größeren Inhomogenitäten beeinflussen wahrscheinlich den Startpunkt der Selbstzündung. In *Abbildung 28* ist die HCHO-LIF-Verteilung vor dem Start der heißen Verbrennung zu sehen. Struktur, Größe und Verteilung der Bereiche, in denen die Selbstzündung startet, ähneln denen der Inhomogenitäten aus dem späten Kompressions-Takt. Dies weist darauf hin, dass die räumliche Verteilung, welche den Ort der „heißen“ Verbrennung bestimmt, im späten Kompressions-Takt, also während der kalten Flamme, festgelegt wird. Dies findet sich auch in den Untersuchungen von Richter et al. [40]. Dort wurde gezeigt, dass die Entwicklung der Flamme und die Position der „heißen“ Zündung nicht signifikant durch Inhomogenitäten in der Treibstoffverteilung beeinflusst werden.

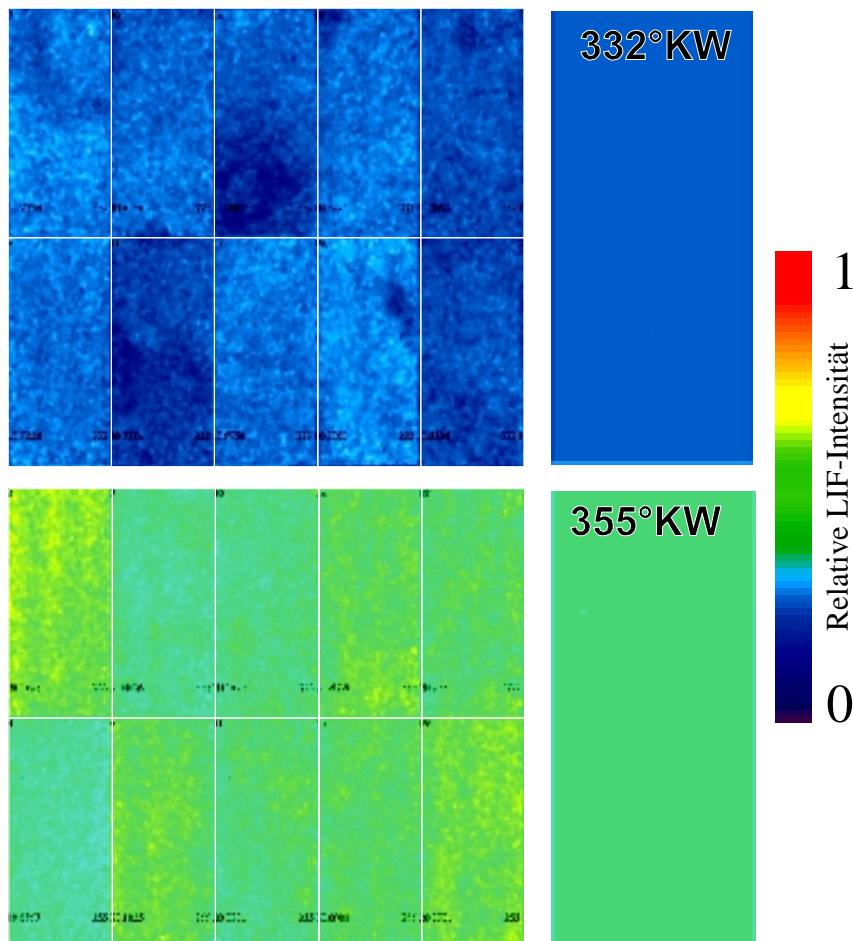


Abbildung 28: HCHO-LIF-Verteilung im Kompressions-Takt, bei 332 °KW und 355 °KW. Links sind jeweils 10 Momentaufnahmen zu sehen, rechts die Mittelwertbilder über vierzig Zyklen.

Es kann jedoch bisher noch nicht bestimmt werden, ob die Inhomogenitäten in der lokalen HCHO-Konzentration durch Stoßlöschung oder durch Temperatur verursacht werden. Nach neueren Untersuchungen [41] geht man davon aus, dass die Fluktuationen in der Formaldehydkonzentration in einem homogenen Luft-Treibstoff-Gemisch Temperaturfluktuationen widerspiegeln. In der frühen Kompressionsphase, in der das Formaldehyd gebildet wird, entsprechen die Regionen mit weniger Formaldehyd-Signal den Regionen mit niedrigerer Temperatur. Die Mittelwertbilder in *Abbildung 28* zeigen eine homogene Verteilung, die Lage der Inhomogenitäten ist also statistisch.

Die gemessenen 3-Pentanon-LIF-Verteilungen werden, wie oben beschrieben, korrigiert und sind proportional zum 3-Pentanon-Molenbruch. Die relative 3-Pentanon-Konzentration ist in *Abbildung 29* dargestellt. Ohne jede Reaktion sollte die mittlere 3-Pentanon-Konzentration während der Kompression konstant bleiben und die lokalen Inhomogenitäten sichtbar machen. Den Anstieg der mittleren 3-Pentanon-Konzentration zu Beginn kann man auf großskalige Entwicklungen in der Treibstoffverteilung im gesamten Brennraum zurückführen. Spät in der Kompressionsphase nimmt die mittlere 3-Pentanon-Konzentration stark ab.

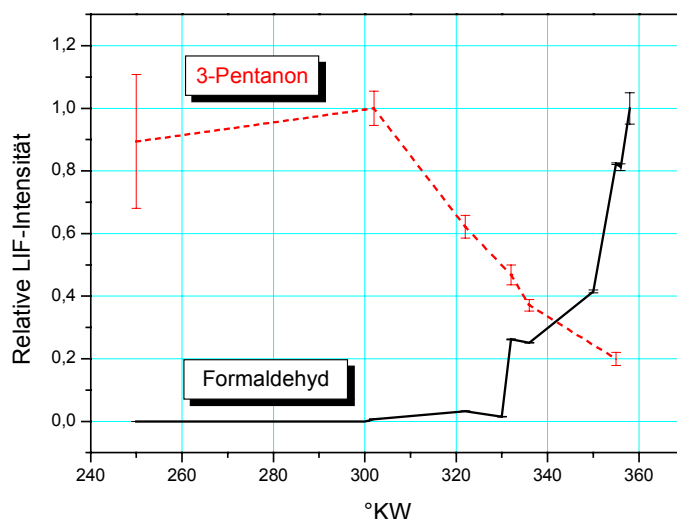


Abbildung 29: Entwicklung der relativen Konzentrationen von 3-Pentanon und Formaldehyd

Diese Abnahme des Signals wird nicht durch eine Abschwächung des Lasers verursacht, da bei Anregung mit 276 nm die Intensität entlang des Laser-Lichtblatts einen Unterschied von weniger als 10% aufweist. Im Gegensatz dazu wurde der Laser erheblich abgeschwächt, wenn 266 nm (vervierfacher Nd-YAG) als Anregungswellenlänge gewählt wurde. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen von Richter et al. [33] überein. Zu dem Zeitpunkt, zu dem das 3-Pentanon vernichtet wird, steigt die HCHO-Konzentration stark an, was auf den Beginn der Chemie in der kalten Flamme zurückzuführen ist. Obgleich weder das HCHO-Signal auf den Einfluss von Druck, noch die Einzelbilder auf den Einfluss der Temperatur korrigiert sind, dürfte dennoch das stark ansteigende HCHO-Signal das Ansteigen des im beobachteten Volumen vorhandenen HCHOs zeigen. Die Zerstörung des Treibstoff-Tracers, welche aus vorangegangenen Experimenten in SI-Motoren nicht bekannt war, ist folglich wohl den Produkten der Chemie in der kalten Flamme zuzuschreiben, welche durch das verwendete Treibstoffgemisch verursacht wird.

2.1.6 Entwicklung der Flamme im funkengezündeten Betrieb

Da der Versuchsmotor sowohl funkengezündet als auch unter kontrollierter Selbstzündung betrieben werden kann, ist es möglich, beide Betriebsarten miteinander zu vergleichen. Daher wurden auch einige Messungen im funkengezündeten Betrieb durchgeführt. Um Selbstzündung auszuschließen, wurde das Treibstoff-Luft-Gemisch weniger stark verdichtet und so die Volumen-Effizienz von 47% auf 38% reduziert. Man kann in *Abbildung 30* erkennen, dass die Entwicklung der Flamme wesentlich langsamer fortschreitet als im HCCI-Betrieb. Die Position des Flammenkerns ist reproduzierbar. Im Gegensatz zur Verbrennung im HCCI-Betrieb, die an vielen Stellen zugleich beginnt und kleine zeitliche, dafür aber große räumliche Varianz aufweist, ist die Flamme räumlich sehr stabil und breitet sich langsam aus.

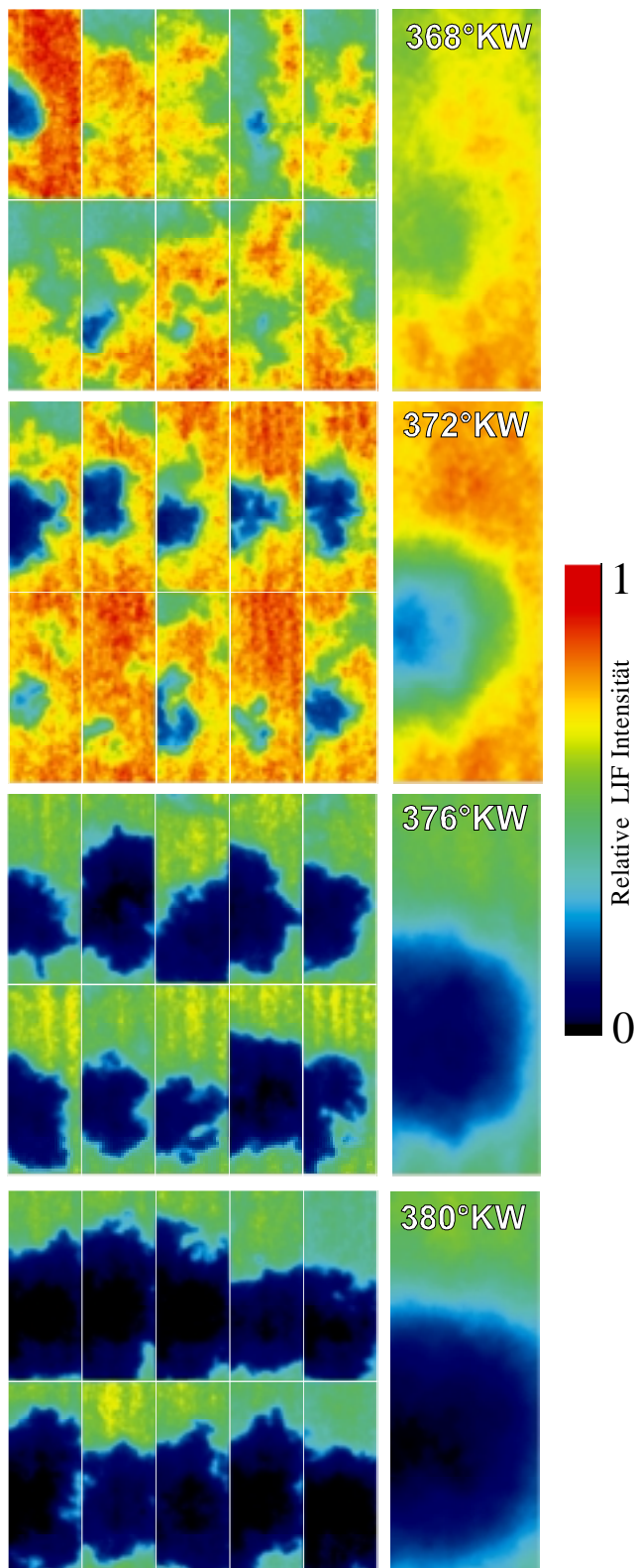


Abbildung 31: Die Entwicklung der Flamme bei funkengezündetem Betrieb des Motors, links: Momentaufnahmen des HCHO-LIF-Signals, rechts Mittelwertbild aus vierzig Einzelzyklen

2.2 Experimente zur Charakterisierung eines Exciplex-Systems

2.2.1 Anwendung des Exciplex-Systems zur Untersuchung von Treibstoff-Einspritz-Systemen

Es wurde bereits eine Reihe von Exciplex-Mischungen untersucht und angewendet [18,19,42], aber keine ist spektroskopisch voll charakterisiert. Außerdem sind die meisten Exciplex-Mischungen für Untersuchungen in Diesel-Sprays optimiert. Ein Beispiel hierfür ist das Tracerpaar N,N,N,N-Tetramethyl-p-phenyldiamin und Naphtalin. Ihre Siedepunkte liegen mit 200-300°C jedoch für die Anwendung in einem direkteinspritzenden Ottomotor zu hoch. Sie würden folglich zu einer starken Unterschätzung der anfänglichen Verdampfung des Treibstoffs führen. Diese hat aber einen entscheidenden Einfluss auf den Zündprozess und ist daher eine wichtige zu untersuchende Größe. Daneben wurden Untersuchungen mit einem Exciplex-System bestehend aus Triethylamin und Benzol in *iso*-Oktan [42], welches ein vielverwendeter Modelltreibstoff für Ottomotoren ist, durchgeführt. Dieses bildet jedoch in der verwendeten Zusammensetzung kein Azeotrop, was zu Messfehlern führt, da die einzelnen Komponenten unterschiedlich schnell verdampfen.

Die in *Kapitel 1.2.14* beschriebene Exciplex-Mischung wurde bei General Motors (GM) in Detroit verwendet, um die Sprays von verschiedenen Treibstoff-Einspritzsystemen bei Raumtemperatur zu untersuchen. Ziel war es, einen Datensatz zu generieren, der es möglich macht, die Verdampfung eines Treibstoff-Sprays in einem direkteinspritzenden Ottomotor zu modellieren.

Die Verwendung von Tracer-Mischungen, die einen Exciplex bilden können, ermöglicht es, Gas- und Flüssigphase getrennt voneinander zu detektieren, da der dominante Emitter in der Gasphase eines der Monomere ist, in diesem Fall

Fluorbenzol. In der Flüssigphase bildet angeregtes Fluorbenzol mit dem anderen Monomer, N,N-Diethylmethylamin (DEMA), einen Exciplex. Dessen Signal ist zu dem des Fluorbenzol-Signals rotverschoben und kann so unter Verwendung geeigneter Filter getrennt vom Monomer-Signal detektiert werden.

Abbildung 32 zeigt jeweils zwölf Aufnahmen der Flüssigphase (aus einer Messung von GM) zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Einspritzung sowie zwölf Aufnahmen des simultan detektierten Monomerfluoreszenzsignals.

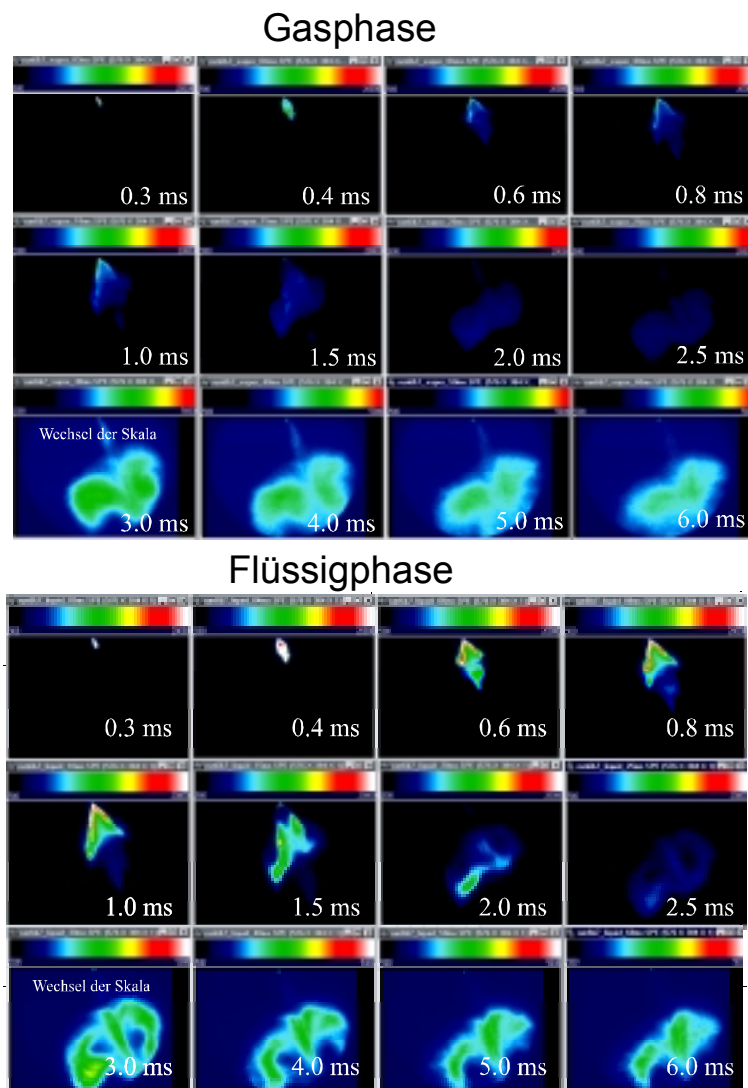


Abbildung 32: Anwendung des Fluorbenzol-DEMA-Exciplex-Systems zur Untersuchung eines Sprays in einem Ottomotor mit Direkteinspritzung. Oben zwölf Beispielaufnahmen, die die Verteilung des verdampften Treibstoffs (Monomer-Signal) zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Einspritzung zeigen. Unten die simultanen Aufnahmen des noch flüssigen Treibstoffs (Exciplex-Signal) (GM).

Molekularer Sauerstoff löscht die Fluoreszenz von Fluorbenzol und so wird das Signal abhängig vom Kraftstoff-Luftverhältnis. Um das zu verhindern, wurden sämtliche Messungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Bei der Auswertung der Monomerfluoreszenz als Repräsentant des verdampften Kraftstoffes zeigte sich, dass in einigen Regionen wesentlich höhere Signale detektiert worden waren als erwartet. Diese Abweichungen traten bevorzugt zu bestimmten Zeitpunkten nach der Einspritzung auf. Eigentlich sollte in diesem spektralen Bereich nur das Signal aus der Gasphase vorhanden sein. Ungünstigerweise überlappt jedoch ein Teil des Spektrums der flüssigen Phase mit dem Spektrums der Gasphase. Diese Überlappung ist in *Abbildung 34* dargestellt. Folglich findet man in den Bildern, die eigentlich nur den verdampften Treibstoff zeigen sollen, zu viel Signal, wenn an diesen Stellen gleichzeitig Flüssigkeit vorhanden ist. Im Extremfall beträgt das Fehlsignal in den in *Abbildung 32* dargestellten Messungen bis zu einem Drittel des gemessenen Signals.

Eines der Hauptziele der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ist die Bestimmung des relativen Effekts, den diese Überlappung auf das Emissions-Signal der Gasphase hat, in Abhängigkeit von der Temperatur. Ist dieser bekannt, können die Bilder auf das „falsche“ Zusatz-Signal korrigiert werden.

Abbildung 33 zeigt den Versuch einer Korrektur ohne Kenntnis der Temperatur-Korrekturfaktoren. Das Signal der Flüssigphase wurde mit einem experimentell bestimmten Faktor multipliziert und von dem der Gasphase abgezogen. Man erkennt, mit dieser Methode kann man nur in manchen Regionen eine vollständige Korrektur des Fehlsignals erreichen. Bei dieser Korrektur-Methode wurde die Übereinstimmung der Quanteneffizienz für Flüssig- und Gasphase vorausgesetzt. Das Verhältnis von einfallenden Photonen und detektiertem Signal für Fluorbenzol und den Exciplex müssten demnach gleich sein. Außerdem wird die Absorption des Anregungslasers durch das Spray vernachlässigt. Diese Voraussetzungen muss man jedoch in Frage stellen. Ebenso wurde die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz-Signale nicht berücksichtigt, außerdem wurden Quenching-Effekte und die sich mit der Temperatur verändernde

Absorption der Anregungslaserwellenlänge außer Acht gelassen. Um die Temperatur der Brennkammer, in welcher die Messungen bei GM durchgeführt worden waren, konstant zu halten, wurden zahlreiche Vorkehrungen getroffen. Der Injektor war in einem Heizblock montiert und so auf einer Temperatur gehalten, die Kammer selbst wurde beheizt und der zirkulierende Stickstoff wurde beheizt. Aber diese Maßnahmen verhindern nicht, das sich das verdampfende Spray stark abkühlen kann.

Ein zweites Ziel ist es also zu untersuchen, ob die Absorptions- und Emissions-eigenschaften der beiden Monomere, bzw. des Exciplexes, temperaturabhängig sind. Wenn dem so ist, muss diese Temperaturabhängigkeit bestimmt und bei der Bildkorrektur berücksichtigt werden. Hierzu ist aber auch die Kenntnis der lokalen Temperatur erforderlich.

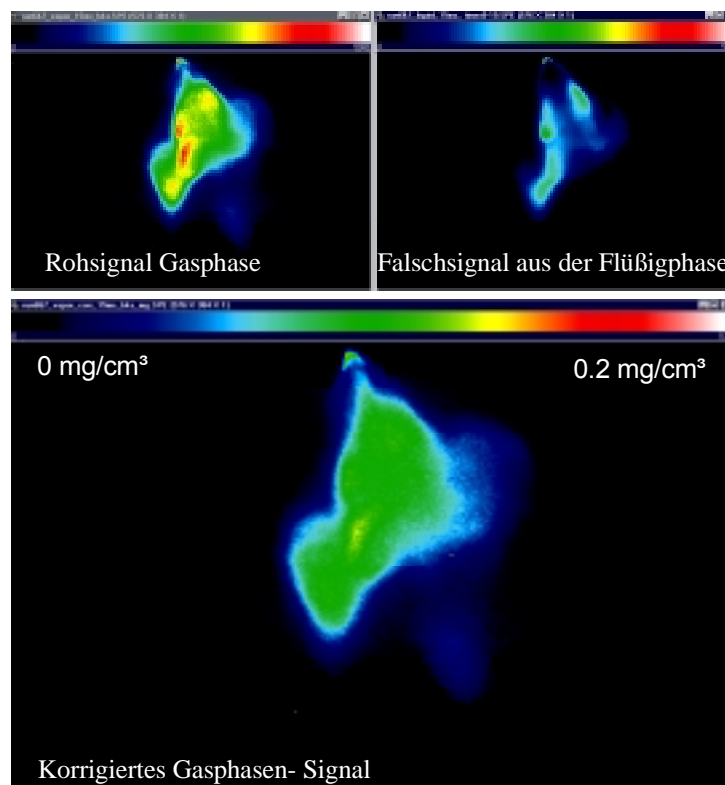


Abbildung 33: Links oben ist eine Aufnahme des Gasphasen-Signals gezeigt, rechts oben das Korrekturbild für das Fehlsignal aus der Flüssigphase und unten das so korrigierte Bild. Der Korrekturfaktor für das Flüssigphasenbild wurde auf 0,19 bestimmt. Die Werte an der LUT geben die Treibstoffkonzentration an.

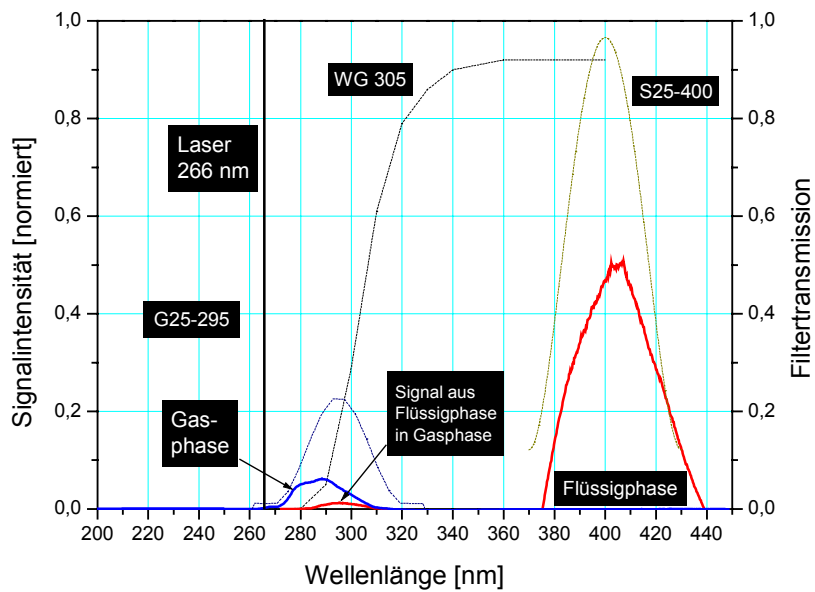
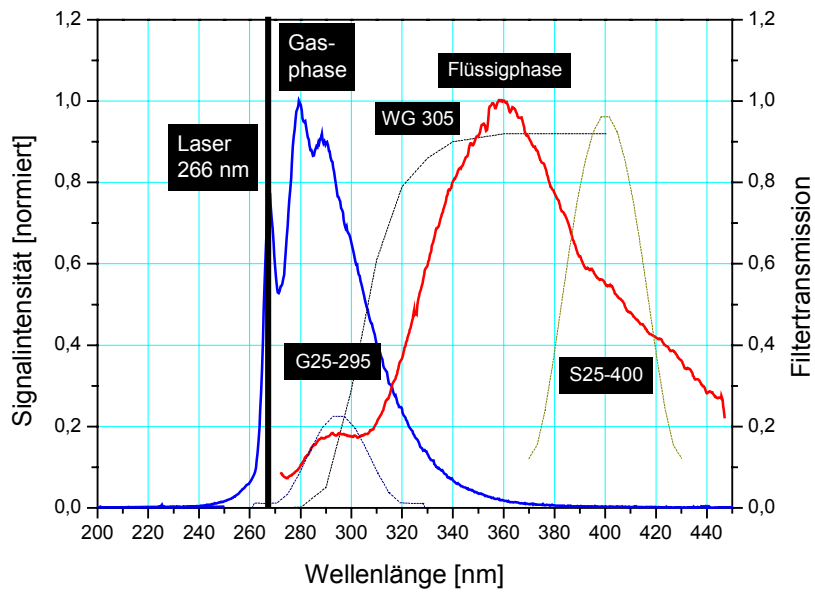


Abbildung 34: Spektren der Gas- und der Flüssigphase sowie die Transmissionskurven der Filter, welche in der Spray-Messung bei GM verwendet wurden. Im unteren Diagramm sind die Spektren gefaltet mit den Filterkurven, welche im Spray-Experiment angewendet wurden, zu sehen.

2.2.2 Messungen in der Flüssigphase

Mit Hilfe einer temperierbaren Dünnschicht-Küvette konnte die relative Temperaturabhängigkeit des Störsignals in der flüssigen Phase bestimmt werden. Die Dünnschicht-Küvette ist in *Abbildung 35* gezeigt, der zugehörige Versuchsaufbau in *Abbildung 36*. Für die Untersuchungen in der Flüssigphase war es nötig, die Zusammensetzung der Exciplex-Mischung zu verwenden, welche auch im Spray-Experiment benutzt wurde. Bei verdünnten Lösungen würde sich die Menge Exciplex, die gebildet wird, stark von der im Spray-Experiment unterscheiden. Um die Absorption des Lasersignals und den daraus resultierenden Messfehler möglichst gering zu halten, wurde eine Küvette mit einem sehr kurzen Absorptionspfad ($10\mu\text{m}$) gewählt. Mit den ermittelten Absorptionsquerschnitten ließ sich die Absorption der anregenden Laserstrahlung durch die Exciplex-Lösung für die optische Weglänge dieser Zelle bei 25°C auf 4% berechnen. Zur Minimierung des dadurch entstandenen Fehlers wurde der experimentelle Aufbau so gewählt, dass Anregung und Detektion von der gleichen Seite der Küvette stattfinden konnten.

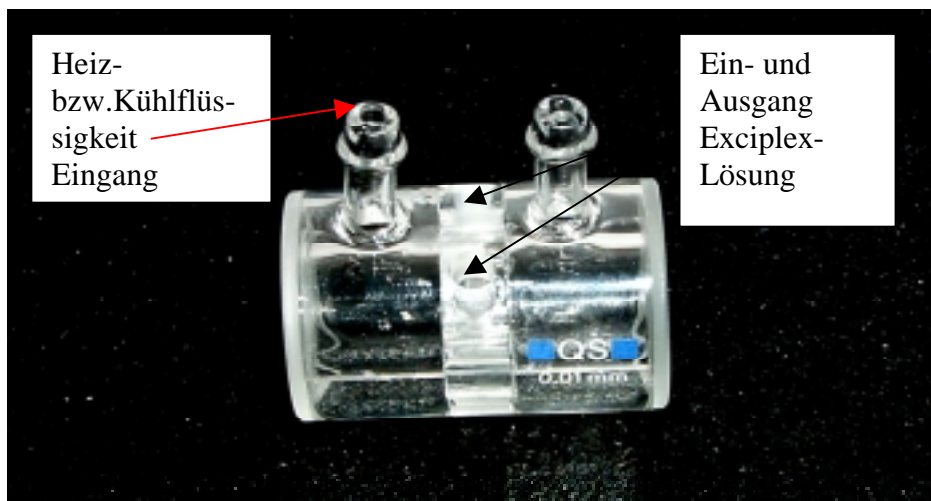


Abbildung 35: Die Dünnschicht-Küvette, in der die Messungen in der Flüssigphase durchgeführt wurden (Thermoküvette von Hellma 165-QS, optische Pfadlänge: $10\mu\text{m}$)

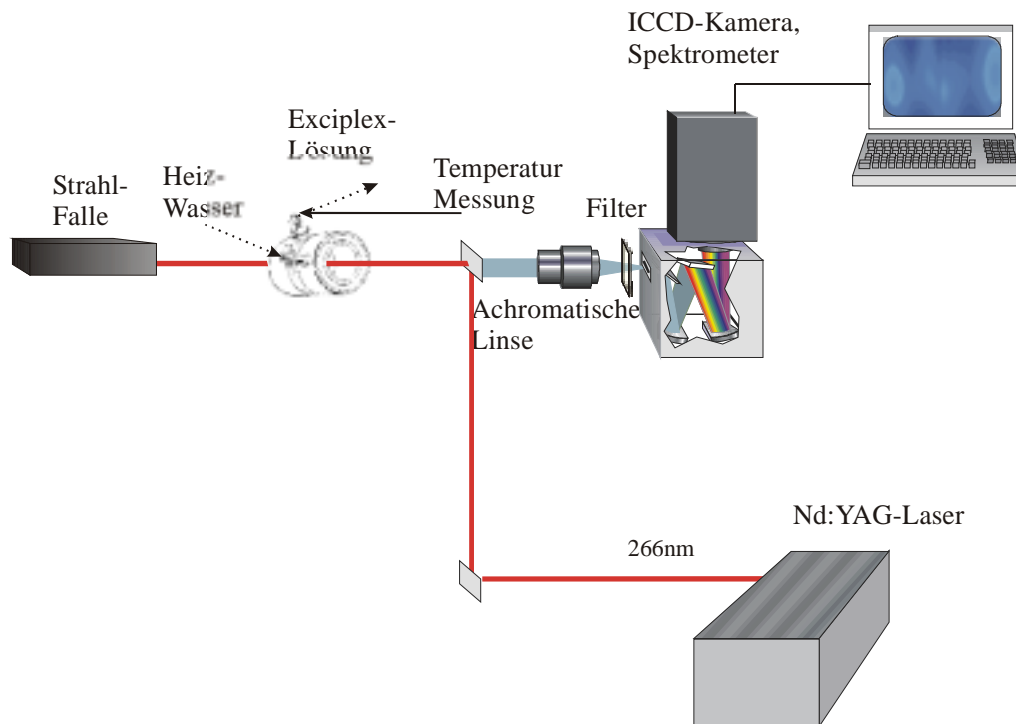


Abbildung 36: Versuchsaufbau für die Messungen in der Flüssigphase

Die Exciplex-Mischung wurde mit geringer Flussgeschwindigkeit (5 g/h) durch die Dünnschicht-Küvette geleitet. So konnten Effekte durch Photodissoziation vermieden werden. Der langsame, kontrollierte Substanzfluss gewährleistete ein vollständiges Aufheizen der Substanz in der Küvette. Geregelt wurde dieser Fluss mit einem Liqui-Flow-Regler (Fa. Wagner). Die Exciplex-Mischung befand sich in diesem Fluss-System unter Stickstoffatmosphäre. Die Anregungswellenlänge für die Emissionsspektren war 266 nm (frequenzvervierfacher Nd-YAG-Laser). Mittels einer Quarzplatte wurde aus dem Laserstrahl ein Teil mit sehr geringer Energie ($\approx 0,5 \text{ mJ/cm}^2$) ausgekoppelt. Denn bei zu hoher Laserenergiedichte, würde die Substanz teilweise zersetzt und einen braunen Niederschlag auf dem Fenster bilden. Dieser wiederum würde das Signal stark verfälschen. Das Fluoreszenzsignal wurde mit einer achromatischen Linse ($f = 105 \text{ mm}$, $f_{\#} = 4,5$ Nikon) auf den Spektrometerspalt (ARC 150, Acton Research) abgebildet. Das Signallicht durchlief das Spektrometer und wurde mit einer CCD-Kamera (FlameStar 3, Fa. LaVision) detektiert. Bei Verwendung eines Gitters mit 300 Strichen pro mm konnte ein Bereich von etwa 165 nm auf

einem Bild dargestellt werden (Auflösung 5 nm). Ein vor dem Spektrometer angebrachter WG 280-Filter (*Fa. Schott*) unterdrückte die Laserwellenlänge.

Die so gemessenen Spektren der Exciplex-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur werden in *Abbildung 37* gezeigt:

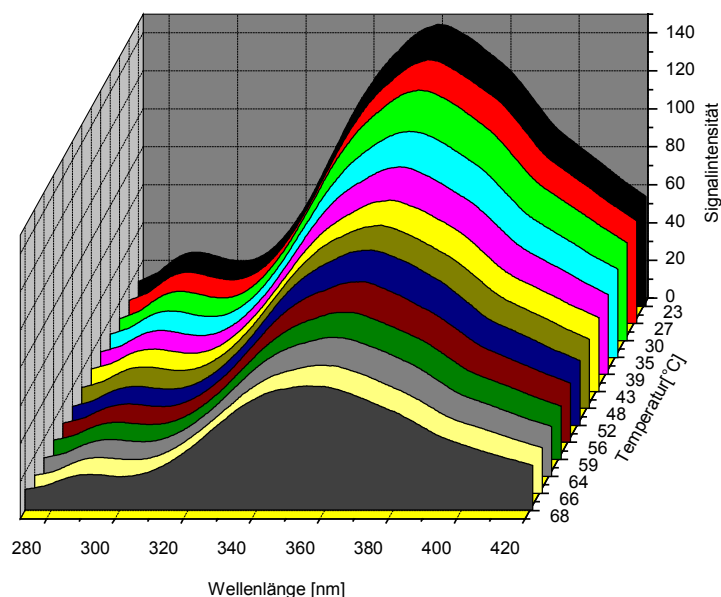


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren der Exciplex-Mischung

Analog wurde auch die Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums einer Fluorbenzol/ n-Hexan-Mischung (98% n-Hexan; 2% Fluorbenzol) untersucht. Diese Ergebnisse sind in *Abbildung 38* dargestellt.

Beide Messungen zeigen, dass die Fluoreszenzsignale mit steigender Temperatur abnehmen. Die Absorptionsquerschnitte beider Monomere wachsen mit steigender Temperatur im Bereich der Anregungswellenlänge an. Das Abfallen des Fluoreszenzsignals mit steigender Temperatur lässt sich nur mit einer sinkenden Fluoreszenzquantenausbeute erklären. Dieses Verhalten unterscheidet sich beispielsweise von dem von Aceton, bei dem Absorptionsquerschnitt und Fluoreszenzsignal mit steigender Temperatur größer werden, die Fluoreszenzquantenausbeute aber abnimmt.

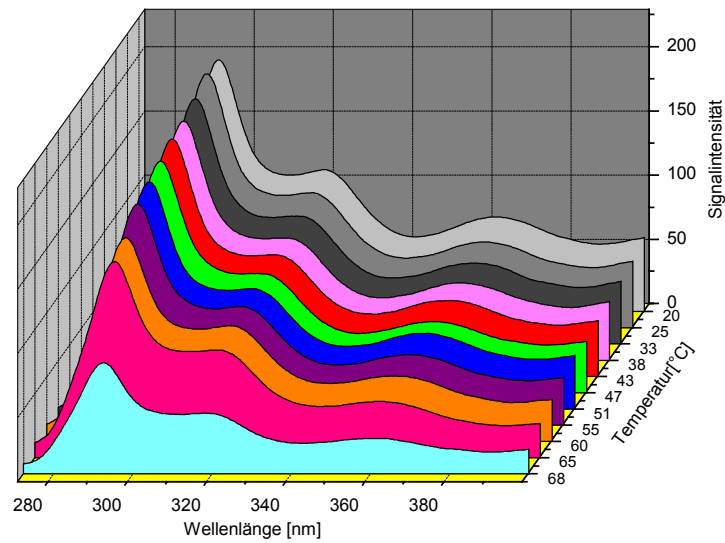


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzspektrums von 2 % Fluorbenzol in n-Hexan

Die Emissionsspektren waren mit den Transmissionskurven des Detektionssystems und des WG 280-Filters gefaltet. Auf diese Faltung mussten die Spektren korrigiert werden, indem sie durch die Filterkurve, welche in *Abbildung 39* zu sehen ist, dividiert wurden.

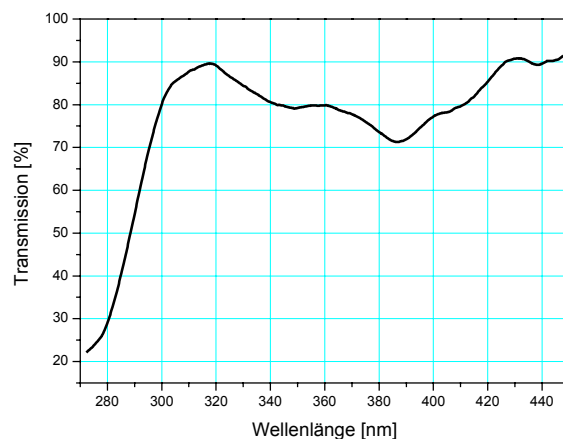


Abbildung 39: Transmissionskurve WG 280 und Detektionssystem

Wie man in *Abbildung 40* erkennt, nimmt in einer Lösung von 2% Fluorbenzol in *n*-Hexan das Fluorbenzol-Signal zwischen 20°C und 60°C um 30% ab. Bei der Exciplex-Mischung nimmt das Monomer-Signal im gleichen Temperaturintervall um 40% ab, wie aus *Abbildung 41* hervorgeht. Die Daten sind auf den thermischen Ausdehnungskoeffizienten korrigiert ($\kappa = 0,00135 \text{ K}^{-1}$), beziehen sich also auf eine konstante Teilchenzahldichte.

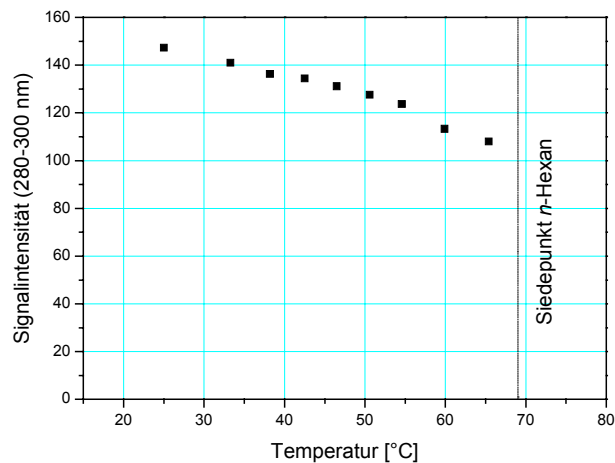


Abbildung 40: Temperaturabhängigkeit des Fluorbenzolsignals integriert von 280–300 nm

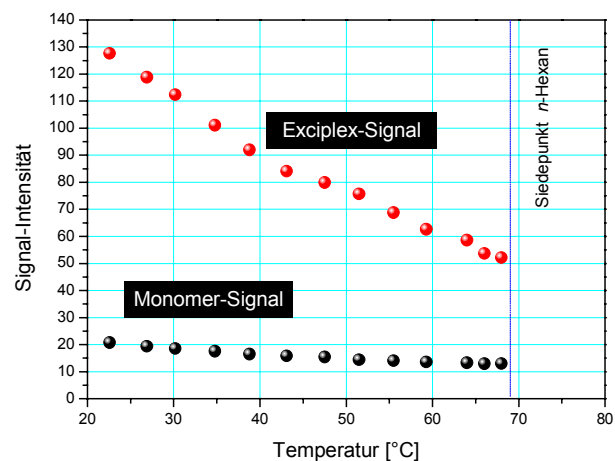


Abbildung 41: Relative LIF-Intensitäten des Monomers und des Exciplexes bei verschiedenen Temperaturen (Die Faltung mit dem Filter ist rausgerechnet)

Abbildung 41 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzsignals von Exciplex und Fluorbenzol in der Exciplex-Lösung. Man erkennt, dass beide Signale mit steigender Temperatur abnehmen. Zwischen 20°C und 69°C reduziert sich das Exciplex-Signal um 60%, das des Monomers um 40%.

Das Verhältnis von Exciplex- (340 – 400 nm) zu Monomer-Fluoreszenz (280 - 300 nm) ist in *Abbildung 42* dargestellt.

Diese Exciplex-Mischung wäre auch für die Exciplex-Thermometrie (siehe *Kapitel 1.2.15*) interessant. Denn das Verhältnis von Exciplex- und Monomer-Fluoreszenzsignal hat bei jeder Temperatur einen reproduzierbaren Wert. Für zukünftige Anwendungen dieses Exciplex-Systems könnte also auch eine Temperaturmessung in der Flüssigphase eine Option sein.

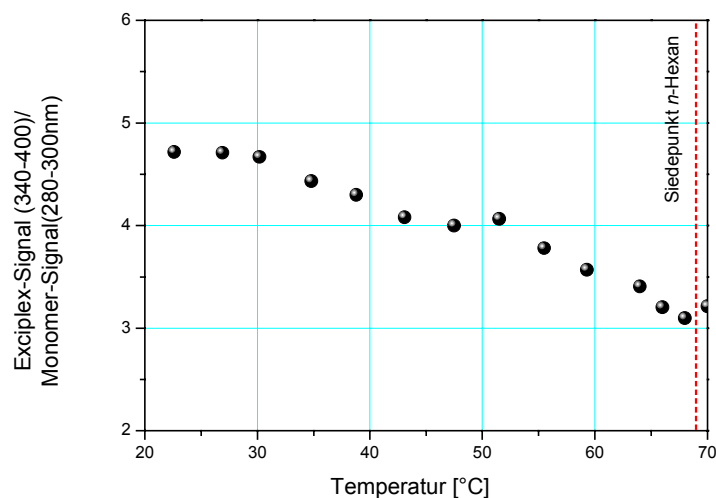


Abbildung 42: Verhältnis von Monomer-Fluoreszenz zu Exciplex-Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Korrektur der Gasphasenbilder auf das Fehlsignal aus der Flüssigphase bestand bisher darin, die Flüssigphasenbilder mit einem festen Faktor zu gewichten und von den Gasphasenbildern abzuziehen. Diesen Faktor konnte man gewinnen, indem man auf einem simultan aufgenommenen Bilderpaar von Exciplex- und Monomer-Fluoreszenz die Signale in einer Region verglichen hat,

in der man sicher sein konnte, dass nur flüssiger Treibstoff vorhanden war. Aus diesen beiden Signalen konnte man den Gewichtungsfaktor berechnen. Die Messungen in der Küvette haben aber gezeigt, dass dieser Gewichtungsfaktor temperaturabhängig ist. Diese Temperaturabhängigkeit muss in die Auswertung der Daten mit einbezogen werden. Dazu wäre es notwendig, die lokale Temperatur im Spray abschätzen zu können. Vernachlässigt man diese Temperaturabhängigkeit, so erhält man schon bei einer Temperaturdifferenz von 20°C einen Fehler von 15%.

2.2.3 Messungen in der Gasphase

Zur Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften der beiden Monomere in der Gasphase wurden Absorptions- und Emissionsmessungen in der statischen Hochdruckzelle durchgeführt. Die Zelle besteht aus Edelstahl und hat seitlich vier runde Saphir-Fenster (30 mm x 10 mm), um den optischen Zugang zu ermöglichen. Auf der Oberseite befindet sich ein Ventil, welches durch ein Septum verschlossen ist. Durch dieses werden die Tracer-Substanzen mit einer Spritze zugegeben und verdampfen im Innenraum. Der Innenraum ist zylindrisch und hat ein Volumen von 320 cm³. Die Zelle wird mittels eines flexiblen Heizleiters beheizt ($d = 3$ mm; $l = 5$ m; $R = 7 \Omega$, max. Leistung: 2,8 kW, Fa. *Thermocoax*). Die Innentemperatur wird mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement bestimmt, des Weiteren ist die Zelle mit einer automatischen Temperaturregelung ausgestattet. Bezüglich der Zelle wären Messungen bis zu einer Temperatur von 870 K möglich, allerdings zersetzen sich die verwendeten Tracer schon ab ca. 500 K. Für die Zukunft ist der Bau einer Flusszelle geplant. In dieser werden dann, aufgrund der kürzeren Verweilzeit der Tracer, Experimente bei höheren Temperaturen möglich sein. Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in *Abbildung 43* dargestellt.

Absorptionsmessungen

Die Messung der UV-Absorptionsspektren erfolgte unter Verwendung einer Deuteriumlampe mit kontinuierlichem Spektrum. Dieses ist in *Abbildung 44* zu sehen. Das Licht wurde mit Hilfe einer Linse ($f = 50 \text{ mm}$) kollimiert, über das dem Spektrometer gegenüberliegende Fenster in die Zelle eingebracht und mittels einer achromatischen Linse ($f = 105 \text{ mm}$, $f_{\#} = 4,5 \text{ Nikon}$) auf den Spalt des Spektrometers abgebildet. Das Emissionsspektrum der Deuteriumlampe war gefaltet mit den Transmissionsfunktionen von Spektrometer, Fenstern und Optik sowie mit der spektralen Charakteristik der Photokathode und des Bildverstärkers. So entsteht das Maximum bei etwa 270 nm . Das ungefaltete Spektrum der Lampe steigt, entsprechend der Herstellerangaben, von größeren Wellenlängen kommend, bis 200 nm kontinuierlich an. Unterhalb von 210 nm nimmt aber die Transmission der Fenster und die Empfindlichkeit des Detektionssystems stark ab, so dass mit verlässlichen Werten für die Absorptionsspektren nur oberhalb von 210 nm gerechnet werden kann.

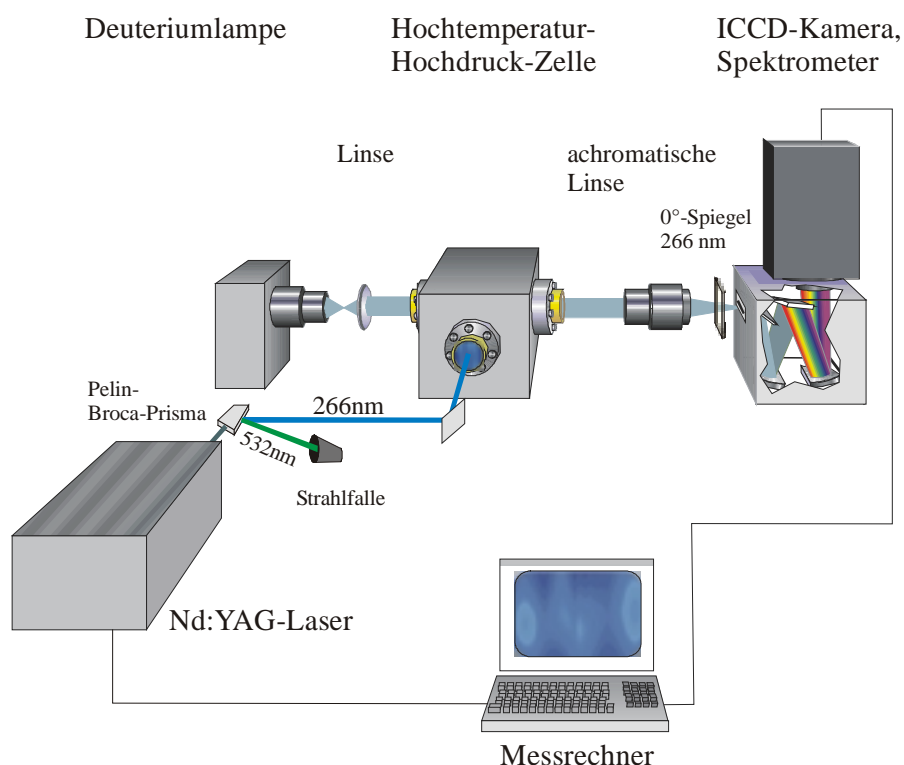


Abbildung 43: Aufbau des Experimentes zur Messung der Absorption- und Emissionsspektren in der Gasphase

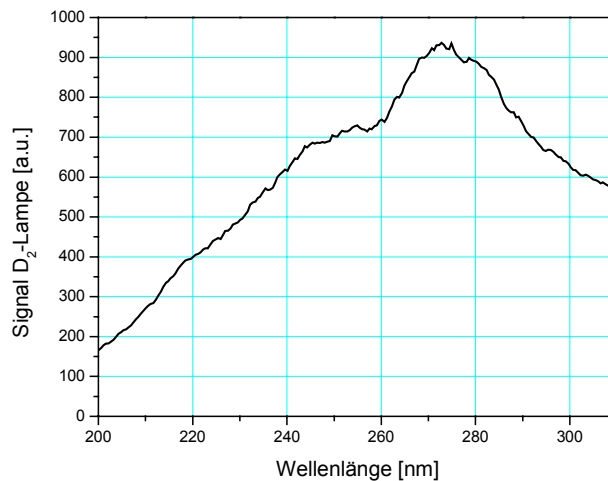


Abbildung 44: Emissionsspektrum der Deuteriumlampe gefaltet mit der Transmission des Detektionssystems

Für beide Monomere, DEMA und Fluorbenzol, wurden Absorptionsmessungen durchgeführt. Die Randbedingungen wurden so gewählt, dass sie denen der bereits vorgestellten Anwendung möglichst nahe kamen. Entsprechend wurden die Messungen in Stickstoffatmosphäre und bei einem Druck von 1 bar durchgeführt. In *Abbildung 45* sind die Absorptionsquerschnitte von Fluorbenzol und DEMA bei 70°C dargestellt sowie die Wellenlänge des vervierfachen Nd-YAG-Lasers, mit dem die LIF-Messungen durchgeführt wurden.

Die Absorptionsstrecke betrug 11 cm. Aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz folgt für die Berechnung des molekularen Absorptionsquerschnitts

$$\sigma_{Abs} = \frac{\ln(I_0 / I)}{c \cdot x} \quad \text{Gl. 2-8}$$

mit dem molekularen Absorptionsquerschnitt σ_{Abs} [cm²], der Signalintensität I_0 ohne Tracer, der detektierten Signalintensität I , der Tracer-Teilchendichte c pro [cm³] und der Absorptionsstrecke x [cm].

Man sieht in *Abbildung 45*, dass die Anregungswellenlänge von 266 nm bei beiden Tracern an der äußeren Flanke des Absorptionsspektrums liegt. Der

Absorptionsquerschnitt von DEMA ist bei 266 nm wesentlich kleiner als der von Fluorbenzol. Dies ist erwünscht, da in der Anwendung im Spray-Experiment DEMA 9% der Treibstoffmischung ausmacht und der Anregungslaser möglichst wenig absorbiert werden soll.

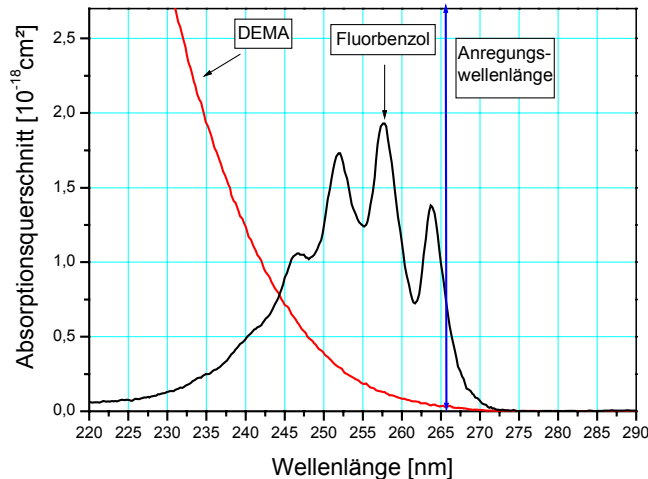


Abbildung 45: Absorptionsquerschnitte von DEMA und Fluorbenzol bei 70 °C; Konzentrationen: FB: $1,0036 \cdot 10^{17}$ [Moleküle/cm³], DEMA: $7,67 \cdot 10^{16}$ [Moleküle/cm³]

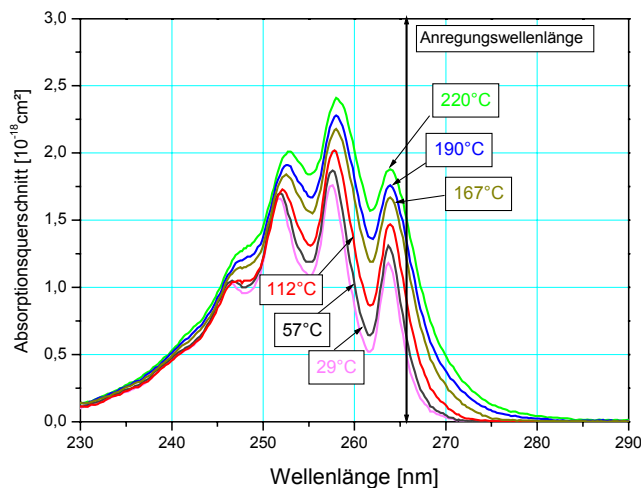


Abbildung 46: Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnittes von Fluorbenzol; Konzentration $1,0036 \cdot 10^{17}$ [Moleküle/cm³] in 1 bar Stickstoff

Abbildung 46 stellt den Absorptionsquerschnitt von Fluorbenzol in Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur dar. Mit steigender Temperatur nimmt der Absorptionsquerschnitt zu. Außerdem findet man eine leichte Rotverschiebung des Absorptionsspektrums bei steigender Temperatur. Ferner wächst der Absorptionsquerschnitt von DEMA mit der Temperatur und wird leicht rotverschoben. Dies ist in *Abbildung 47* zu erkennen.

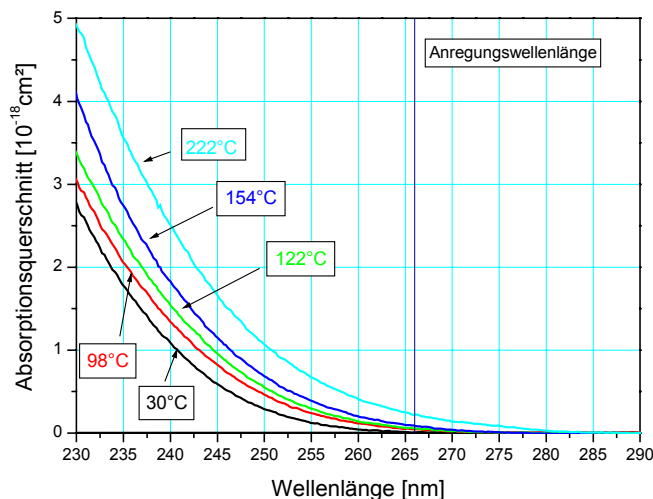


Abbildung 47: Absorptionsquerschnitt von DEMA in Abhängigkeit von Temperatur und Wellenlänge; Konzentration: $7,67 \cdot 10^{16}$ [Moleküle/cm³] in 1 bar Stickstoff

In *Abbildung 48* und *Abbildung 49* sind die Absorptionsquerschnitte der beiden Monomere bei 266 nm Anregungslaserwellenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Bei 220°C mussten die Messungen abgebrochen werden, da sich die Tracer bei diesen hohen Temperaturen in der stationären Hochdruckzelle zersetzten. Es zeigte sich, dass Fluorbenzol zwar der stärkere Absorber bei Raumtemperatur ist, aber der Absorptionsquerschnitt von DEMA die stärkere Temperaturabhängigkeit hat. Die Größe des Absorptionsquerschnitts σ in Abhängigkeit von der Temperatur wird für Fluorbenzol näherungsweise durch folgendes Polynom beschrieben: $\sigma = 2,17 \cdot 10^{-19} + 3,34 \cdot 10^{-21} T$ [°C] $+ 6,61 \cdot 10^{-24} T^2$ [°C]. Für DEMA wurde $\sigma = 2,00 \cdot 10^{-20} + 2,86 \cdot 10^{-22} T$ [°C] $+ 5,08 \cdot 10^{-24} T^2$ [°C] als Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts gefunden.

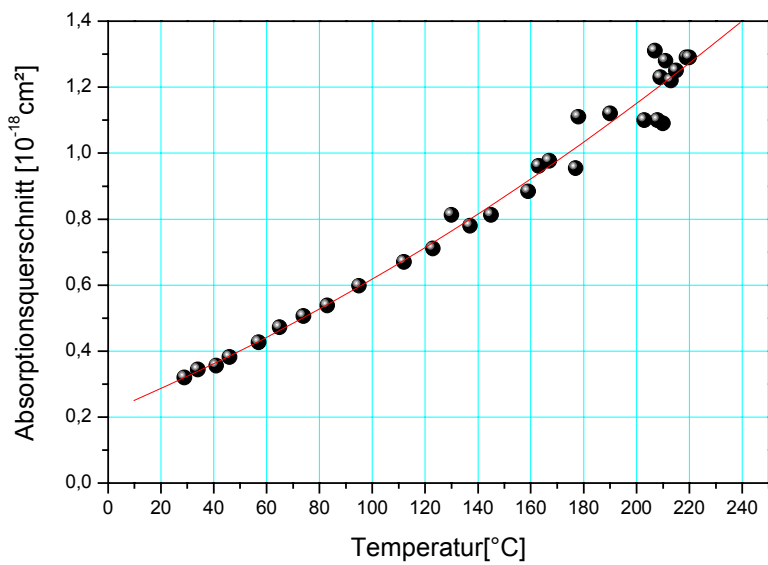


Abbildung 48: Absorptionsquerschnitt von Fluorbenzol bei 266 nm (Anregungslaserwellenlänge) in Abhängigkeit von der Temperatur Druck: 1bar. Die durchgezogene Linie stellt die Fit-Funktion dar; Konzentration: $1,0036 \cdot 10^{17}$ [Moleküle/ cm^3] in 1 bar Stickstoff

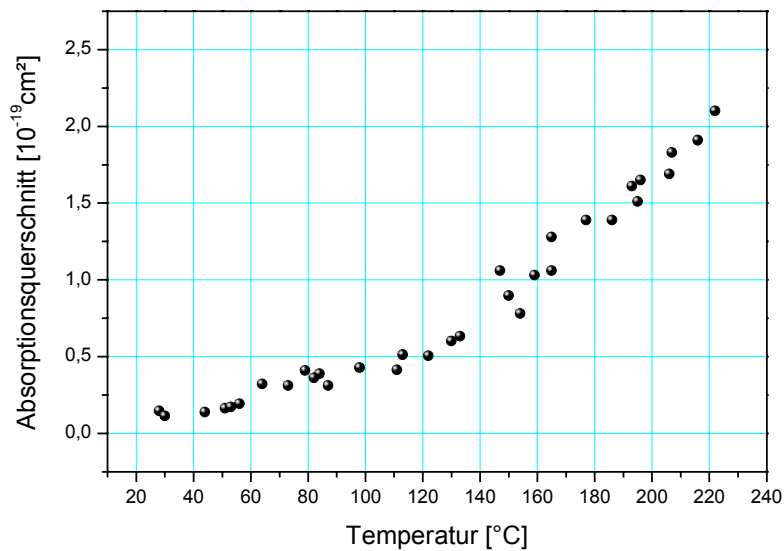


Abbildung 49: Absorptionsquerschnitt von DEMA bei 266 nm (Anregungslaserwellenlänge) in Abhängigkeit von der Temperatur; Konzentration: $7,67 \cdot 10^{16}$ [Moleküle/ cm^3] in 1 bar Stickstoff.

Emissionsmessungen

Die Fluoreszenzeigenschaften der Tracer konnten nach Anregung mit 266 nm (Nd-YAG-Laser; Repetitionsrate 10 Hz) untersucht werden. Dabei erfolgte die Detektion des Fluoreszenzlichts in einem Winkel von 90° durch das seitliche Austrittsfenster. Das Fluoreszenzsignal wurde mit einer achromatischen Linse auf den Spektrometerspalt abgebildet. Elastisches Streulicht konnte durch einen 0°-Spiegel der entsprechenden Wellenlänge unterdrückt werden (experimenteller Aufbau siehe *Abbildung 43*).

Für die Fluoreszenzmessungen wurde die in n-Hexan verdünnte Tracerlösung bei 1 bar in eine Stickstoffatmosphäre eingespritzt. Um auszuschließen, dass die Tracer teilweise an den heißen Zellwänden zersetzt werden, erfolgte dies für jeden Messpunkt erneut. Es musste mit einer niedrigen Laserenergiedichte gearbeitet werden (6 - 8,5 mJ/cm²), da sonst die aromatische Komponente sofort einen dunklen Niederschlag an den Fenstern verursacht und dieser die Messung verfälscht hätte. Die Konzentration der Tracer war so gewählt, dass die Absorption des Anregungs-Laserlichts im Messvolumen deutlich unter 1% lag. Weil das Fluoreszenz-Signal aufgrund dieser Maßnahmen sehr schwach war, wurde jeweils das Signal von 100 Laserschüssen auf dem Chip integriert und auf diese Art zwei Bilder aufgenommen. Dies entspricht einer Mittelung über 200 Laserschüsse. Die Aufnahme der mittleren Laserenergie erfolgte simultan. Die Intensitäten der Spektren konnten mit diesen Daten korrigiert werden.

In *Abbildung 51* ist das gemessene LIF-Signal von DEMA in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Zwischen 293 K und 338 K nimmt das LIF-Signal um einen Faktor von 3 – 4 zu. *Abbildung 50* zeigt den Bereich des Fluoreszenzsignals, über den integriert wurde:

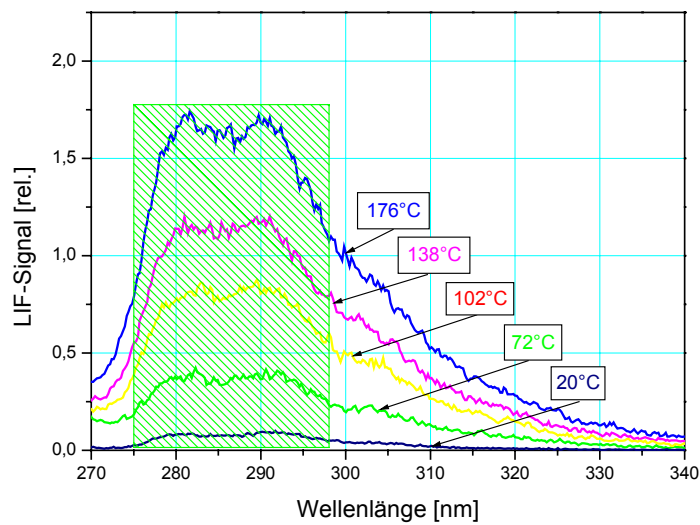


Abbildung 50: Emissionsspektren von DEMA bei Anregung mit 266 nm; Konzentration: $6,14 \cdot 10^{15}$ [Moleküle/ cm^3] in 1 bar Stickstoff

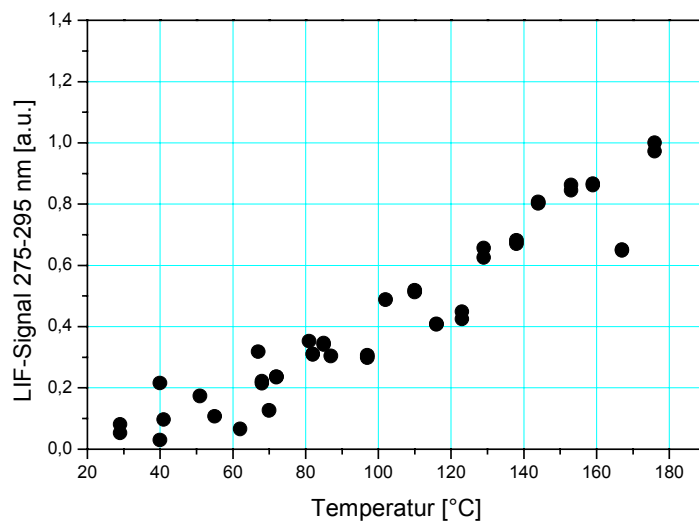


Abbildung 51: Relatives LIF-Signal von DEMA nach Anregung mit 266 nm; Konzentration: $6,14 \cdot 10^{15}$ [Moleküle/ cm^3] in 1 bar Stickstoff

Aus diesen Messergebnissen und den Ergebnissen der Absorptionmessung lässt sich die relative Fluoreszenzquantenausbeute in Abhängigkeit von der

Temperatur berechnen. Diese ist in *Abbildung 52* dargestellt. Sie fällt von 80°C bis 180°C flach ab. Das Signal unterhalb von 80°C war zu schwach, um eine zuverlässige Aussage über diesen Bereich zu machen.

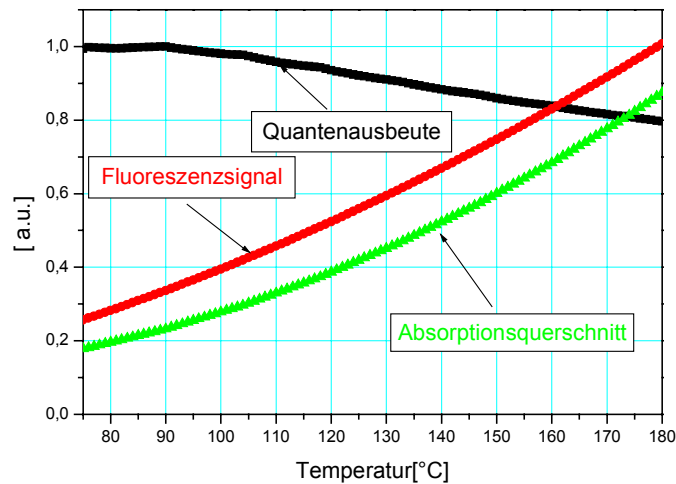


Abbildung 52: Relative Fluoreszenzquantenausbeute von DEMA in Abhängigkeit von der Temperatur

Des Weiteren wurde untersucht, ob das Fluoreszenz-Signal bei den verwendeten Tracer-Mengen proportional zur Tracer-Konzentration ist.

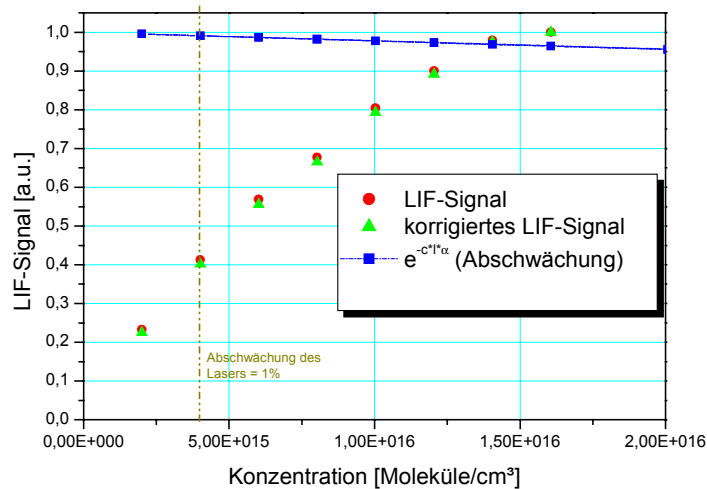


Abbildung 53: LIF-Signal bei verschiedenen Fluorbenzol-Konzentrationen Druck; Temperatur: 40°C; Konzentration Fluorbenzol: $1\mu\text{l} = 2,007205 \cdot 10^{15}$ (Moleküle/ cm^3)

Das LIF-Signal wurde dabei mit der Absorption der Anregungslaserwellenlänge der entsprechenden Tracer-Menge korrigiert. Diese ist nach Lambert-Beer proportional zu $e^{(-\text{Tracerkonzentration})}$ und hier mit quadratischen Symbolen aufgetragen. Dies konnte bestätigt werden, wie *Abbildung 53* zeigt.

Abbildung 54 zeigt, auch bei den verwendeten Mengen an DEMA und weit über diese hinaus, ist das Signal proportional zur eingespritzten Tracer-Menge.

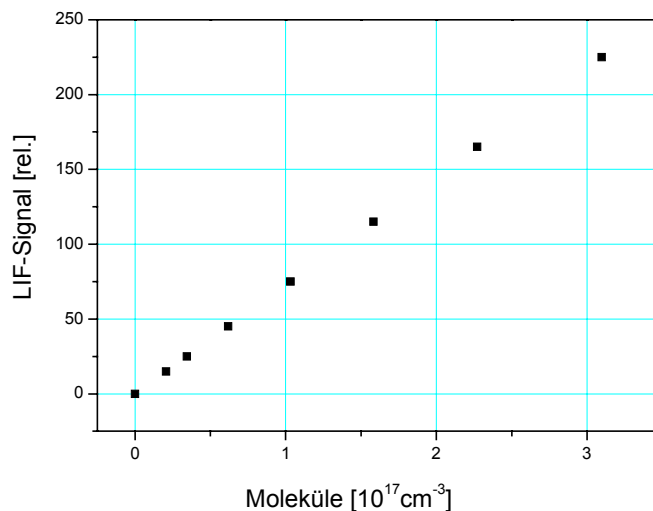


Abbildung 54: LIF-Signal bei verschiedenen DEMA-Konzentrationen; die Absorption der Anregungslaser-Wellenlänge ist so gering, dass es keiner Korrektur bedarf.

Stoßlöschungseffekte

Molekularer Sauerstoff löscht die Fluoreszenz von Fluorbenzol und so wird das Signal abhängig vom Kraftstoff-Luftverhältnis. Der Effekt, den molekularer Sauerstoff auf das Fluoreszenz-Signal hat, ist in der Flüssigphase anders als in der Gasphase. In der Flüssigphase würde das Signal schwächer gequencht. Es wäre also schwer, die Signale zu quantifizieren. Um diesem Problem aus dem Weg zu gehen, wurden die Messungen bei GM unter Stickstoffatmosphäre

durchgeführt. Dieser Effekt wird in der vorliegenden Arbeit daher nicht näher behandelt. Bei den Gasphasen-Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, kann man die Anwesenheit von Sauerstoff ausschließen. Bei den Messungen in der Flüssigphase war die Tracer-Lösung im Tank unter Stickstoffatmosphäre, es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass im Leitungssystem noch Restsauerstoff war, bzw. dass noch Sauerstoff in der Tracer-Mischung gelöst war.

Aus dem in [14] beschriebenen Zwei-Tracer-Messverfahren ist bekannt, dass das Fluoreszenzsignal nicht nur durch molekularen Sauerstoff, sondern auch durch einen zweiten Tracer gelöscht werden kann. Bei diesem Prozess wird Energie von einem Tracer auf den anderen übertragen, was man an der Veränderung der Fluoreszenzspektren erkennen kann. Es soll hier untersucht werden, wie stark das DEMA die Fluoreszenz des Fluorbenzols löscht. Das DEMA selbst hat nur einen unwesentlichen Anteil am Fluoreszenzsignal der Gasphase. *Abbildung 55* macht deutlich, wie sich das Fluorbenzolspektrum in der Gasphase verändert, wenn DEMA zugegeben wird.

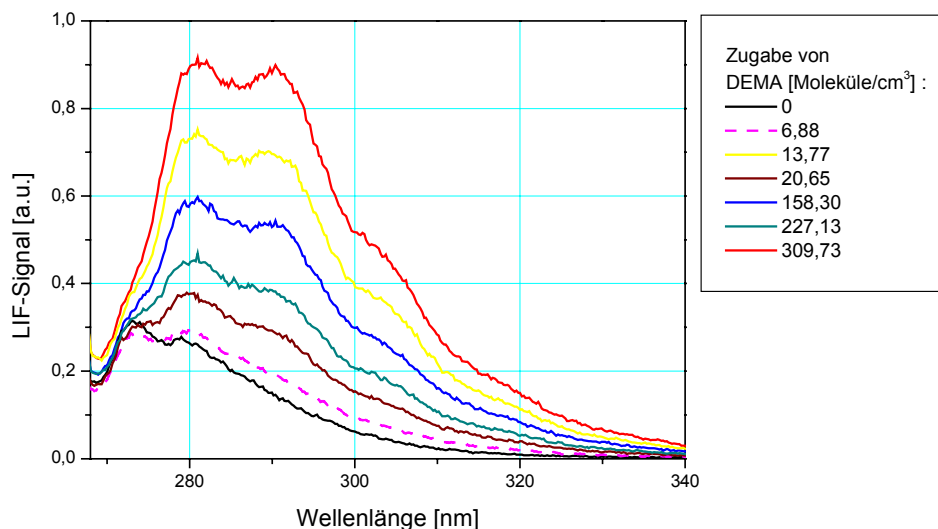


Abbildung 55: Zugabe von DEMA zu einer n-Hexan-Fluorbenzol-Mischung; Temperatur: 40°C; Konzentration Fluorbenzol: $4,01441 \cdot 10^{15}$ (Moleküle/cm³) in 1 bar Stickstoff entspricht 0,2 µl FB; Zugabe von 1 µl DEMA = $1,53 \cdot 10^{15}$ (Moleküle/cm³). Die gestrichelte Kurve steht für die Zusammensetzung, welche der Exciplex-Mischung entspricht.

Wie sich die Spektren der einzelnen Komponenten sowie das Spektrum der Mischung verändern, zeigt *Abbildung 56*: Die rote Kurve steht für die gemessene Fluoreszenz von reinem DEMA. Die für das reine Fluorbenzol gemessene Fluoreszenz ist durch die grüne Kurve dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die Summe dieser beiden Signale, also das, was man sehen sollte, wenn DEMA das Fluorbenzolsignal nicht löschen würde. Blau ist der tatsächliche Messwert dargestellt. Man sieht sehr deutlich, dass die blaue Kurve bei kürzeren Wellenlängen geringere Intensitäten zeigt als die des Fluorbenzols. Das DEMA entzieht hier Energie. Ebenso deutlich liegt die Intensität der blauen Kurve bei längeren Wellenlängen höher, da hier das DEMA fluoresziert. Dass die gemessene Kurve über den gesamten Wellenlängenbereich unterhalb der berechneten Kurve liegt, zeigt, dass bei diesem Energieaustauschprozess Energie verloren gegangen ist.

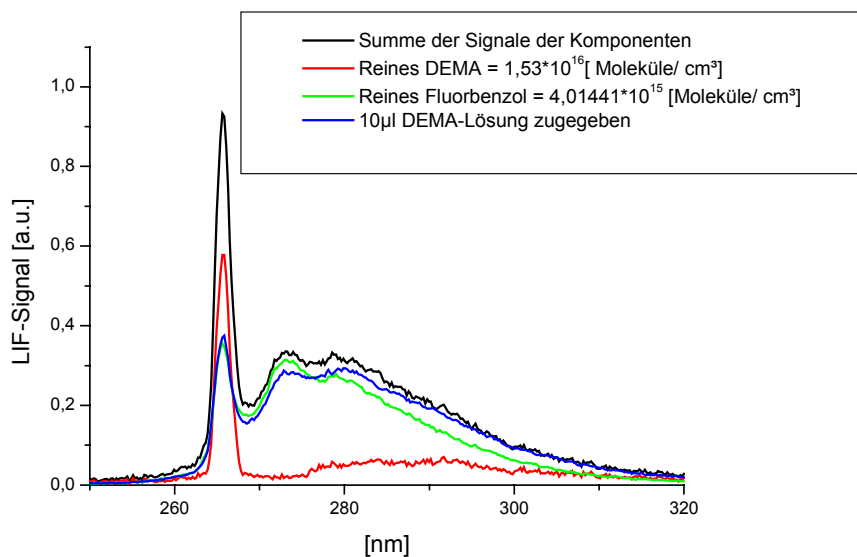


Abbildung 56: Veränderung des Fluorbenzolspektrums bei DEMA-Zugabe

2.2.4 Ergebnisse

Das Exciplex-System Fluorbenzol und N,N-Diethylmethylamin in *n*-Hexan wurde bei GM erfolgreich eingesetzt, um Dampf- und Flüssigphase eines Treibstoffsprays bei Raumtemperatur in sauerstofffreier Atmosphäre getrennt von-

einander zu detektieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kalibrationsdaten, die zur Auswertung von Messungen bei höheren Temperaturen nötig sind, gemessen. Außerdem wurde die Stoßlöschung von Fluorbenzol, des dominanten Emitters in Gasphase, durch das andere Monomer, DEMA, untersucht. In der Flüssigphase wurde die Temperaturabhängigkeit von Monomer- und Exciplex-Fluoreszenzsignal von 283 - 342 K ermittelt. Ebenso wurde die Temperaturabhängigkeit einer Lösung, die nur Fluorbenzol in *n*-Hexan enthält, festgestellt und quantifiziert. Durch Vergleich dieser Daten kann die Temperaturabhängigkeit der Gesamtheit aller Prozesse, welche das Monomer-Signal löschen, bestimmt werden. Es konnten im Rahmen dieses Schwerpunkts der Arbeit die temperaturabhängigen Kalibrationsdaten für das Fehlsignal, welches man bei der Detektion der Gasphase aufgrund der Überlappung mit dem Signal aus der Flüssigphase erhält, bestimmt werden. Um diese in die Auswertung der zweidimensionalen Messung integrieren zu können, bedarf es einer Abschätzung der lokalen Temperatur. Dies ist für die bereits vorhandenen Messdaten nicht möglich, da es keine Temperaturmessung der flüssigen Phase gab. Eine Modellierung der Temperaturdaten für das verdampfende Spray ist bei GM geplant.

Des Weiteren wurde die Temperaturabhängigkeit des Exciplex-Signals bestimmt. Es wurde gezeigt, dass diese ein wichtiger Faktor bei der Quantifizierung des Flüssigphasen-Signals ist, da schon relativ geringe Temperaturunterschiede einen großen Effekt auf das Fluoreszenzsignal haben. Eine grobe Näherungsrechnung sagt für 10 mg *n*-Hexan, welches sich mit der Umgebung im thermischen Gleichgewicht befindet, nach Verdampfen von 15% eine Temperaturänderung von 25 K voraus [43]. Dies entspräche einer Änderung des Flüssigphasensignals von ca. 40% und einer Änderung des Gasphasen-Korrekturfaktors um 15%. Bei Nichtberücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit ist die Quantifizierung des Spray-Signals also mit einem großen Fehler behaftet.

Für die Quantifizierung des Signals aus der flüssigen Phase sind somit die nötigen Kalibrationsdaten ermittelt worden, um dieses auf Temperatureffekte zu korrigieren.

Für die Quantifizierung des Fluorbenzol-Monomer-Signals besteht weiterhin noch Forschungsbedarf, da dies in der statischen Hochdruckzelle nicht gelungen ist. Die in unserer Gruppe geplante Fluss-Zelle bietet hier aufgrund der kürzeren Verweilzeit der Mischung in der heißen Zelle eine Lösung.

2.3 Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration

Das Grundprinzip dieses Verfahrens zu Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration wurde in *Kapitel 1.4.1* ausführlich erklärt. Bei diesem Verfahren wird die Tatsache genutzt, dass das Fluoreszenzsignal von Toluol zunehmend schwächer durch molekularen Sauerstoff gelöscht wird, je langwelliger man es detektiert. Erfolgt die Detektion des Fluoreszenzsignals mittels eines Bandpassfilters (*Index BP*) für den kurzwelligen Bereich und mittels eines Weißglasfilters (WG) für den langwelligen Bereich (*Index WG*) getrennt, ergibt sich der Stern-Volmer-Plot für beide Signal-Bereiche aus

$$I_{BP} = \frac{I_{BP;0}}{1 + k_{BP}[O_2]} \quad \text{Gl. 2-9}$$

und

$$I_{WG} = \frac{I_{WG;0}}{1 + k_{WG}[O_2]} \quad \text{Gl. 2-10}$$

Hierbei steht I_0 für das Signal ohne Sauerstoffzugabe, I für das Signal nach Zugabe einer bestimmten Menge Sauerstoff und k für den Stern-Volmer-Koeffizienten. Für das Signalverhältnis gilt dann:

$$\frac{I_{WG}}{I_{BP}} = \frac{(1 + k_{BP}[O_2])}{(1 + k_{WG}[O_2])} * \frac{I_{WG;0}}{I_{BP;0}} \quad \text{Gl. 2-11}$$

Da $\frac{I_{WG;0}}{I_{BP;0}}$ konstant ist, wird es im Folgenden mit c abgekürzt. S_R steht für $\frac{I_{WG}}{I_{BP}}$.

Für die Berechnung der Sauerstoffkonzentration erhält man so:

$$[O_2] = \frac{c - S_R}{S_R k_{WG} - c k_{BP}} \quad \text{Gl. 2-12}$$

2.3.1 Voruntersuchungen an der statischen Hochdruckzelle

Um die für Anregung und Detektion geeignetsten Wellenlängenbereiche zu ermitteln und um abschätzen zu können, bis zu welchem Sauerstoffpartialdruck die Ergebnisse noch hinreichend genau sind, wurden zunächst Vorversuche mit Toluol in der statischen Hochdruckzelle durchgeführt. Mit 248 nm als Anregungswellenlänge erfolgten bereits Testmessungen an der Hochdruckzelle [14].

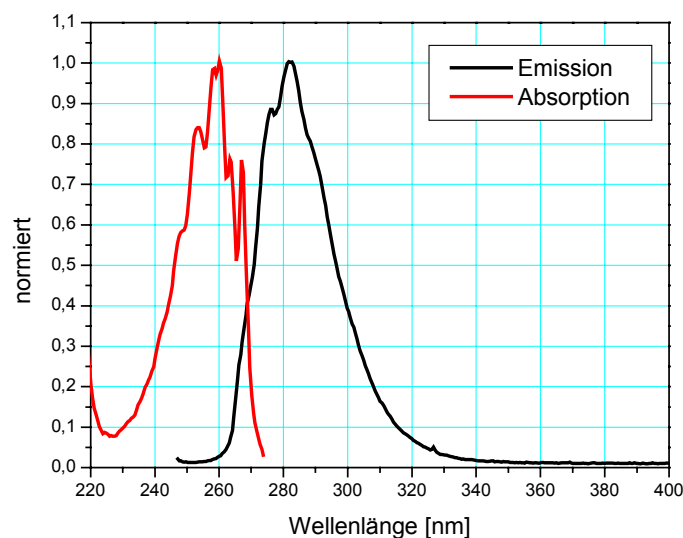


Abbildung 57: Absorptions- und Emissionsspektrum (nach Anregung mit 266 nm) von Toluol bei 25°C

In dieser Arbeit wurden 266 nm als Anregungswellenlänge verwendet (Nd-YAG: frequenzvervieracht). Für den entsprechenden Versuchsaufbau sei auf *Abbildung 43* verwiesen. In *Abbildung 57* ist das Absorptions- und das

Emissionsspektrum von Toluol dargestellt. Die Messung der Emission erfolgte nach Anregung mit 266 nm (Nd-YAG: frequenzvervierfacht).

Es wurden jeweils 10 μl Toluol mit einer Spritze über das Septum in die mit 1 bar Stickstoff gefüllte Zelle eingespritzt. Nachdem der Tracer vollständig verdampft war, wurde mit einer Vakuum-Pumpe auf 200 mbar abgesaugt. Die in der Zelle verbleibende Tracer-Menge entsprach also 2 μl (entspricht $3,54 \cdot 10^{13}$ Molekülen/ cm^3) In Intervallen von ca. 20 mbar erfolgte die Zugabe von reinem Sauerstoff und das Fluoreszenzsignal wurde jeweils gemessen.

Die aus dieser Messung erhaltenen Toluol-Fluoreszenz-Spektren sind in *Abbildung 58* dargestellt. Man erkennt, dass die Toluol-Fluoreszenz durch Zugabe von Sauerstoff stark gelöscht wird, ebenso erkennt man, dass dieser Effekt bei 290 nm ausgeprägter ist als beispielsweise bei 320 nm.

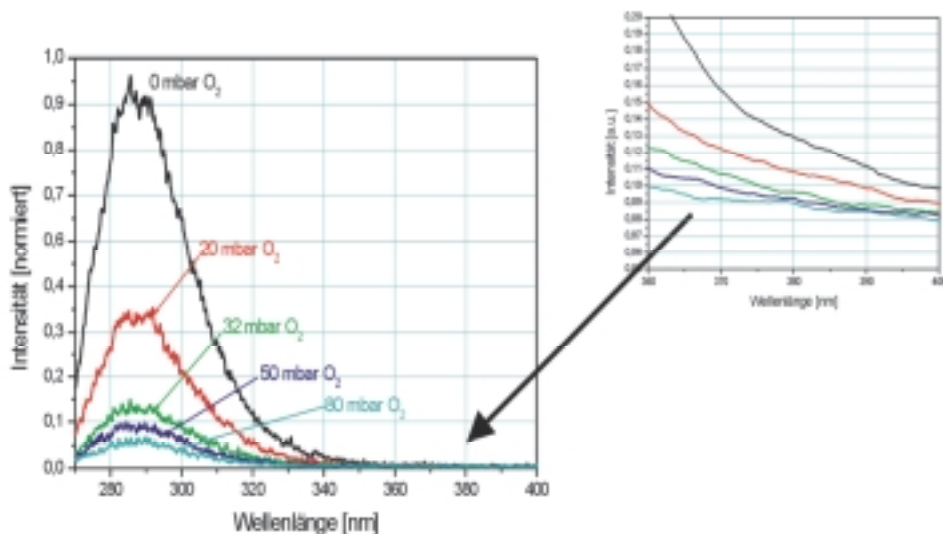


Abbildung 58: Toluol-Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken

In *Abbildung 59* sind die aus dieser Messung erhaltenen Stern-Volmer-Plots (siehe Kapitel 1.2.5) für verschiedene Wellenlängenbereiche des Toluol-Emissionsspektrums gezeigt. Die Symbole im Stern-Volmer-Plot entsprechen jeweils dem von 5 nm vor bis 5 nm nach der genannten Wellenlänge aufintegrierten Signal. Die Steigungen der Geraden entsprechen dem jeweiligen

Stern-Volmer-Koeffizienten. Wie man an den sehr unterschiedlichen Geradensteigungen sieht, werden die verschiedenen Wellenlängenbereiche ganz unterschiedlich stark gelöscht.

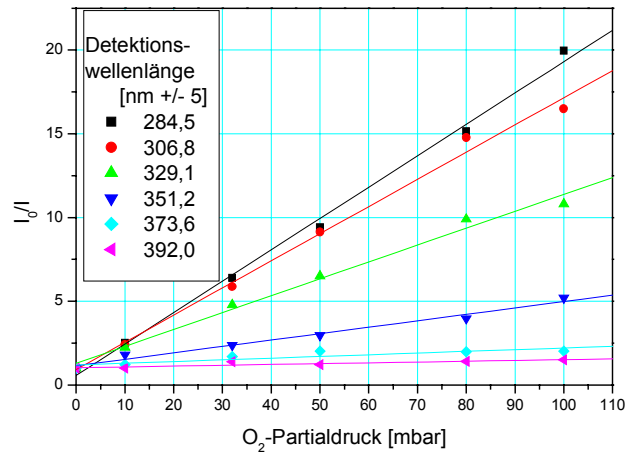


Abbildung 59: Stern-Volmer-Plot für Toluol; Fluoreszenzlöschung in verschiedenen Wellenlängenbereichen nach Anregung mit 266 nm

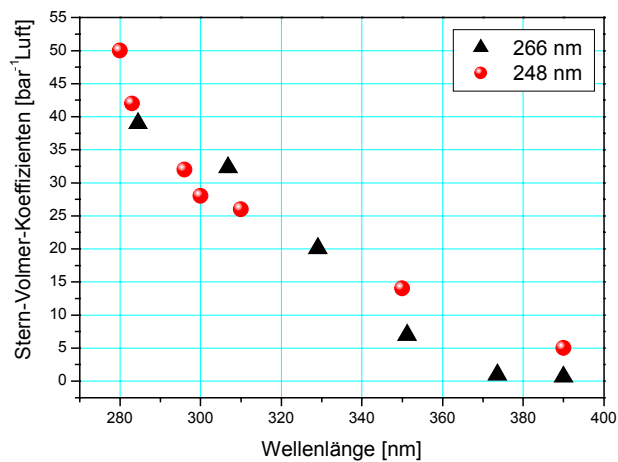


Abbildung 60: Stern-Volmer-Koeffizienten bei Anregung mit 266 nm (Dreiecke) und bei Anregung mit 248 nm (Punkte)

In *Abbildung 60* sind die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Stern-Volmer-Koeffizienten mit 266 nm als Anregungswellenlänge und die aus [14] entnommenen Werte, welche bei 248 nm als Anregungswellenlänge gemessen wurden, gemeinsam in einem Diagramm dargestellt.

Detektionswellenlänge nm +/- 5	Anregung mit 248 nm [14] k_{SV} [mbar ⁻¹ Sauerstoff]	Anregung mit 266 nm k_{SV} [mbar ⁻¹ Sauerstoff]
284,5	0,211	0,195 ± 3,6%
306,8	0,139%	0,162 ± 2,8
329,1	0,085	0,101 ± 0,2%
351,2	0,050	0,035 ± 6,4%
373,6	0,033	0,005 ± 16,3%
390,0	0,032	0,0003 ± 32,8%

Tabelle 6: Stern-Volmer-Koeffizienten von Toluol in verschiedenen Wellenlängenbereichen für 266 nm und 248 nm als Anregungswellenlänge

Kennt man den Stern-Volmer-Koeffizienten an jedem Punkt des Spektrums, kann man eine Näherungs-Funktion $k_{SV} = 341 - 1,5\lambda + 0,0017\lambda^2$ (λ [nm]) für seine Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmen. Diese wird benutzt, um für die Ausschnitte des Toluol-Spektrums den Stern-Volmer-Koeffizienten zu berechnen, welche man im Experiment mit entsprechenden Filtern separieren kann. In *Abbildung 61* ist für einige Wellenlängenbereiche ein Stern-Volmer-Plot aufgetragen. I bezieht sich in diesem Diagramm auf das Signal integriert von der Wellenlänge an, ab der das Signal detektiert wird (siehe Diagramm) bis 400 nm. Die so ermittelten Stern-Volmer-Koeffizienten sind in der unten stehenden *Tabelle 7* aufgeführt.

K_{SV} Signal 330 - 400 nm	K_{SV} Signal 350 - 400 nm	K_{SV} Signal 360 - 400 nm	K_{SV} Signal 370 - 400 nm	K_{SV} Signal 390 - 400 nm
0,053 mbar ⁻¹ O ₂	0,029 mbar ⁻¹ O ₂	0,023 mbar ⁻¹ O ₂	0,013 mbar ⁻¹ O ₂	0,008 mbar ⁻¹ O ₂

Tabelle 7: Stern-Volmer-Koeffizienten für Ausschnitte aus dem Toluolspektrum

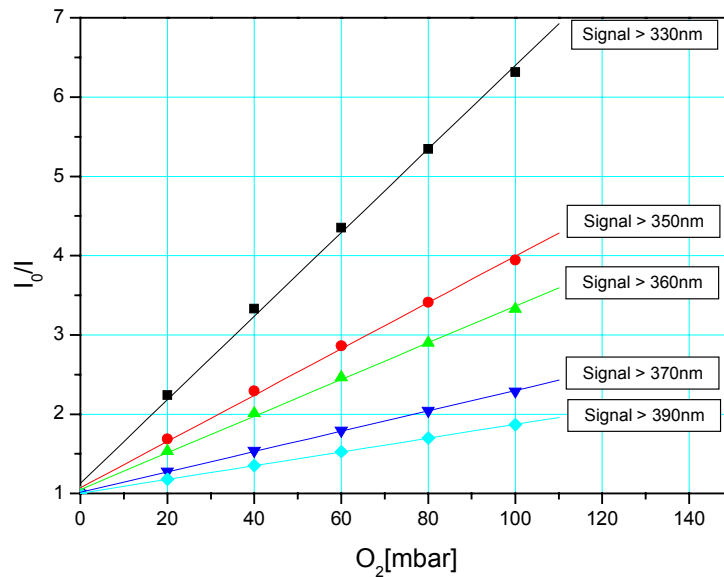


Abbildung 61: Stern-Volmer-Plot für verschiedene langwellige Bereiche des Toluol-Spektrums

2.3.2 Die zweidimensionale Anwendung

Im Anschluss an die Experimente in der statischen Hochdruckzelle musste im 2D-Experiment getestet werden, bis zu welchem Wellenlängenbereich noch genügend Fluoreszenzsignal detektiert werden kann. Der Versuchsaufbau hierzu ist in *Abbildung 62* skizziert.

Die zweidimensional abbildenden Laserlichtschnitt-Experimente wurden an einem Heizröhrchen aus Glas (*Osram Sylvania; Series 1; No 014683*) durchgeführt, aus dem das jeweilige Gas mit dem Tracer ausströmte. Mit Hilfe von Flussreglern konnten Gasströme verschiedener Mischungsverhältnisse von Stickstoff und Sauerstoff erzeugt werden. Diese Gasströme wurden durch eine Waschflasche mit Toluol geführt, wodurch eine konstante, vom Dampfdruck (29 mbar bei 20°C) bestimmte Konzentration des Tracers im Gasstrom erzeugt wurde.

Der Strahl des Nd-YAG-Lasers wurde zunächst mit einem zylindrischen Teleskop aufgeweitet und anschließend mit einer langbrennweitigen Zylinderlinse zu einem Lichtblatt (5 cm hoch; 0,5 mm breit) geformt, welches direkt oberhalb der Öffnung des Glasröhrchens durch das austretende Gas geführt wurde. Die LIF-Signale wurden mit zwei bildverstärkten CCD-Kameras (*Flame Star 3*; *Fa. LaVision*) detektiert, vor denen der entsprechende Filter angebracht war.

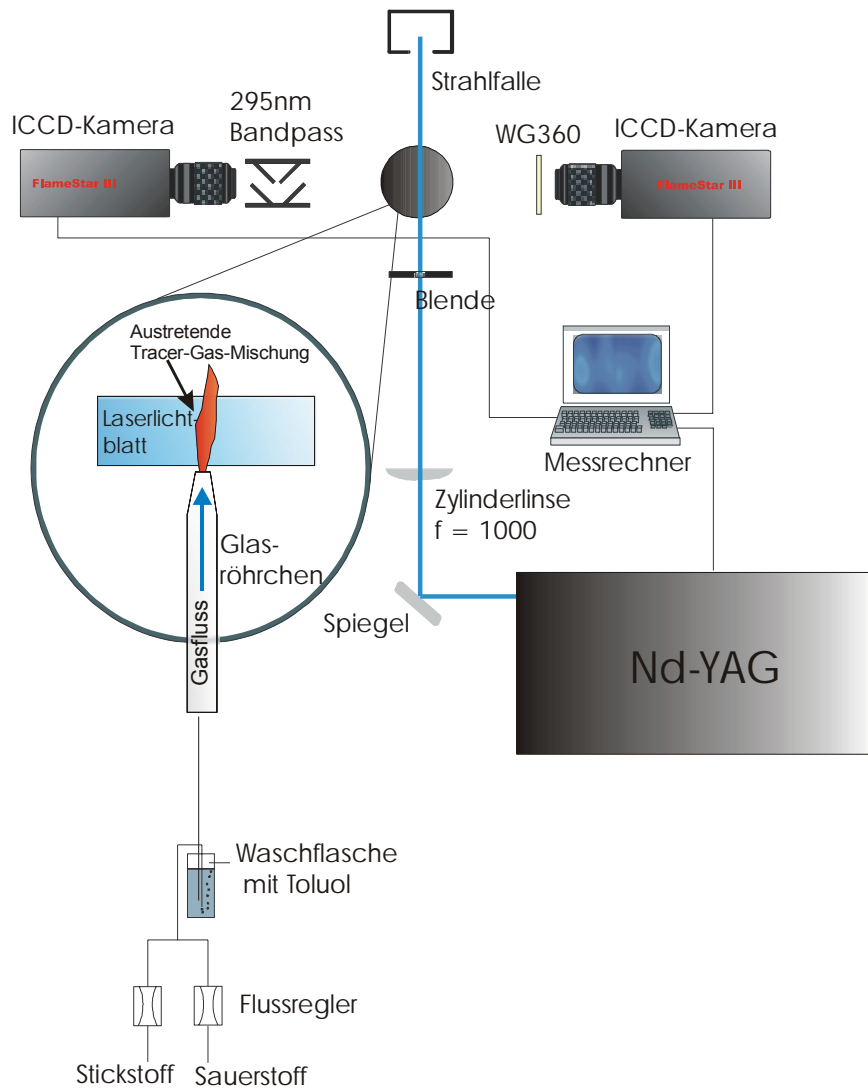


Abbildung 62: Versuchsaufbau 2-Kamera-Experiment

Ein Vierfach-Reflexions-Bandpassfilter (Transmission $295 \pm 15 \text{ nm}$) erwies sich für den kurzwelligen Bereich als geeignet. Für die Detektion des langwelligen Signals eignete sich ein WG 360-Filter (*Fa. Schott*) in diesem experimentellen Aufbau. Die Transmissionskurven der beiden verwendeten Filter sind in

Abbildung 63 zusammen mit dem Fluoreszenzspektrum aufgetragen. Das Fluoreszenzsignal, welches den Bandpassfilter passierte, hatte einen Stern-Volmer-Koeffizienten von $0,18 \text{ [mbar}^{-1}\text{Sauerstoff]}$, das durch den WG 360-Filter kommende Signal einen von $0,02 \text{ [mbar}^{-1}\text{ Sauerstoff]}$.

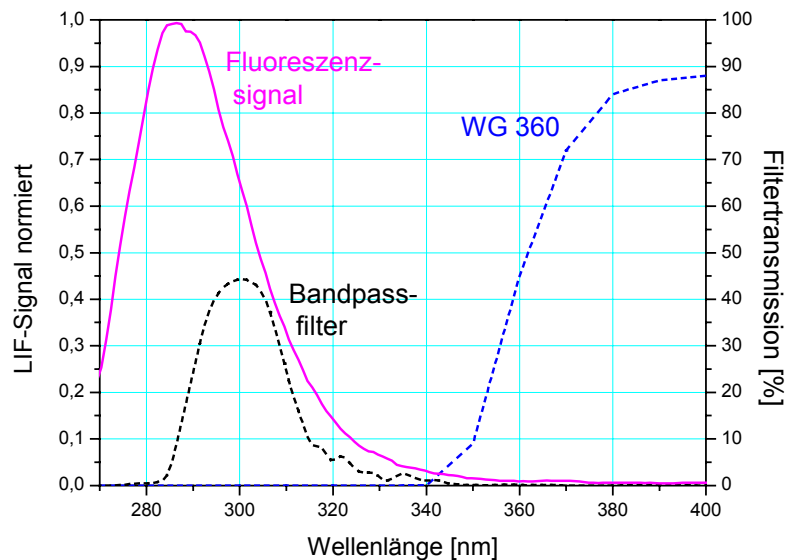


Abbildung 63: Die im Zwei-Kamera-Experiment verwendeten Filter und das Toluol-Fluoreszenzsignal

Je höher man die Verstärkung des Kamera-Systems wählen muss, um ein gutes Signal zu bekommen, desto schlechter wird das Verhältnis von Signal zu Rauschen. Bei der Kamera, die das Signal, welches durch den Bandpassfilter gemessen wird, aufnimmt, stellt dies kein Problem dar. Denn das Signal ist bereits bei mittlerer Verstärkung sehr groß, so dass das Signalrauschen hier vernachlässigt werden kann. Für das wesentlich kleinere Signal im langwelligen Bereich ist das Verhältnis von Signal zu Rauschen hingegen ein kritischer Faktor. Dies ist in *Abbildung 64* verdeutlicht. Die Standardabweichung des Kamera-Signals ist in Abhängigkeit vom Signal für eine Kameraverstärkung von neun aufgetragen. Dies entspricht der Einstellung, welche für die Kamera, die das langwellige Signal aufnimmt, gewählt wurde.

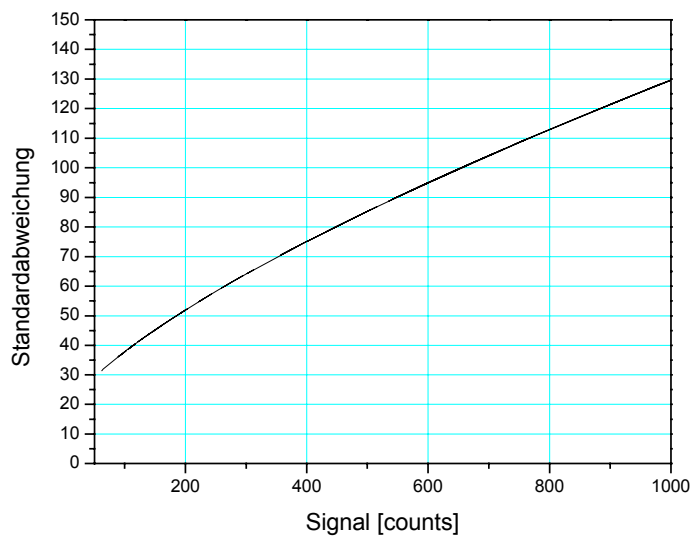


Abbildung 64: Verhältnis von Signal zu Rauschen für eine Flame Star 3 bei einer Verstärkung von 9 pro Bildpunkt [38,44]

Bei der experimentellen Durchführung ist es folglich ein Ziel, besonders beim langwellige Signal möglichst hohe Signalintensitäten zu erreichen. Hierbei muss man jedoch *Gl. 2-11* beachten, aus der hervorgeht, dass dieses Verfahren umso sensitiver ist, je unterschiedlicher die Stern-Volmer-Koeffizienten sind. Dies wird deutlich, wenn man die beiden Kurven in *Abbildung 65* vergleicht. Bei Verwendung eines WG 360 läuft das Signalverhältnis nach 200 mbar in ein Plateau. Damit ist der Kurvenverlauf nicht mehr dynamisch genug, um eine genaue Bestimmung der Sauerstoffkonzentration zu ermöglichen.

Je langwelliger man detektiert, desto kleiner ist der Stern-Volmer-Koeffizient. Wie das Diagramm demonstriert, wird damit die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration bei höheren Sauerstoffpartialdrücken umso genauer. Unschön ist, dass mit längeren Wellenlängen auch die Signalintensität abnimmt und so das Signalrauschen einen immer größeren Fehler verursacht.

Man muss folglich einen Mittelweg zwischen diesen beiden Fehlerquellen finden. Dieser kann je nach Experiment anders aussehen. Hier bestand der Kompromiss in Wahl des WG 360, da der Tracer in die Umgebungsluft ausströmte

und der maximal zu erwartende Sauerstoffpartialdruck damit bei 200 mbar lag. Der Filter gewährleistete für diese Bedingungen eine ausreichende Dynamik des Signalverhältnisses und ein hinreichend großes Signal im langwellig detektierten Bereich, um den Fehler, der durch das Kamerarauschen entstanden ist, klein zu halten.

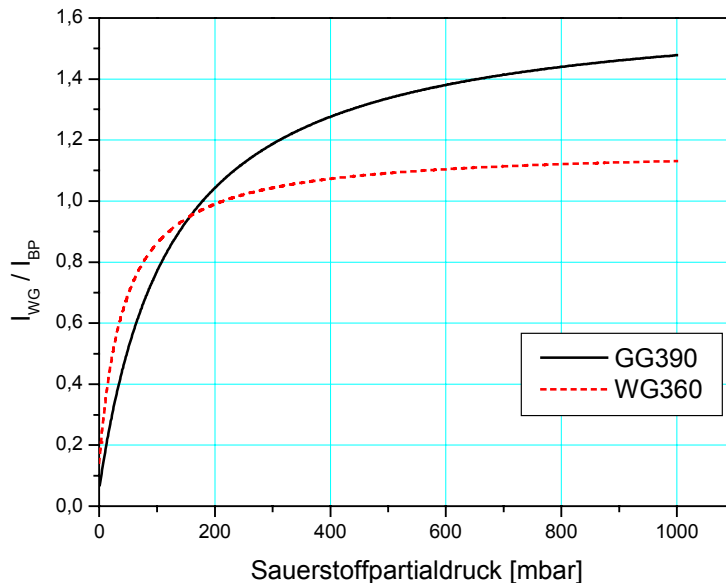


Abbildung 65: Verlauf des Signalverhältnisses für zwei verschiedene Filter in Kombination mit dem $(295 \pm 15\text{nm})$ -Bandpassfilter in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die Sauerstoff-Sensitivität nimmt mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zu

Aus der zweidimensionalen Lichtschnitt-Messung erhält man die Signalstärken. Mit diesen Signalstärken, den Informationen zum Fehler des Kamerasignals und der Kenntnis des Stern-Volmer-Faktors in Abhängigkeit von der Wellenlänge, ist es möglich den prozentualen Fehler in Abhängigkeit von Wellenlänge und Sauerstoffpartialdruck zu bestimmen. In *Abbildung 66* ist die Darstellung dieses Fehlers für eine Mittelung über 100 Laserschüsse gewählt. Dies entspricht der im Experiment durchgeführten Mittelung.

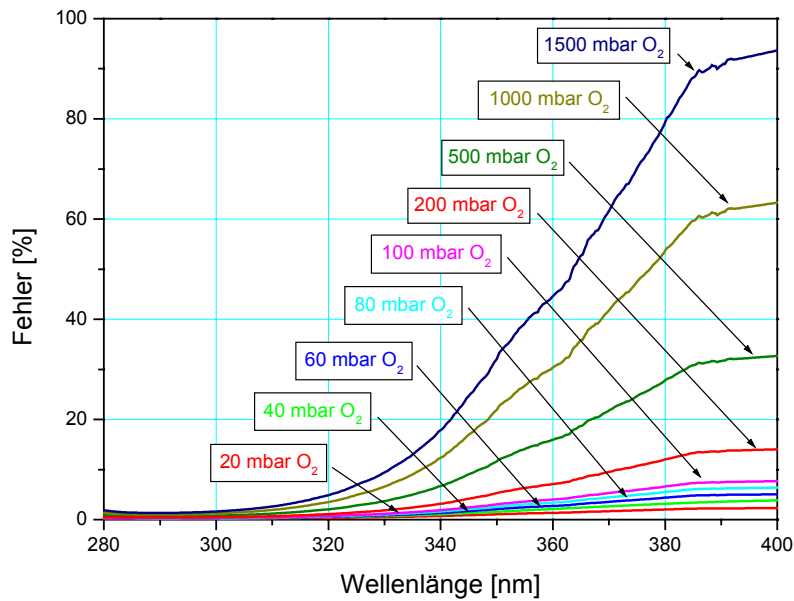


Abbildung 66: Durch das Detektionssystem verursachter Fehler in Prozent, aufgetragen in Abhängigkeit von der Wellenlänge für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke, berechnet für eine Mittelung über das Signal von hundert Laserschüssen

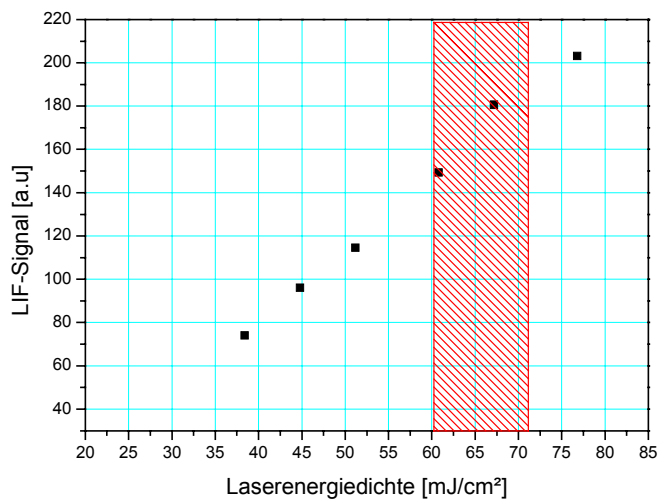


Abbildung 67: Signalstärke des Toluol-Fluoreszenz-Signals aufgetragen gegen Laserenergiedichte; der Energiebereich, der im Experiment verwendet wurde, ist rot schraffiert. Detektiert wurde mit dem $(295 \pm 15\text{nm})$ -Bandpassfilter.

Des Weiteren musste die lineare Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Laserenergiedichte bestätigt werden. Um dies zu testen, wurden Messungen bei verschiedenen Laserenergien durchgeführt. Das Ergebnis in *Abbildung 67* zeigt, dass diese Voraussetzung für die verwendeten Laserenergien erfüllt ist.

2.3.3 Auswertung und Bildverarbeitung

Zunächst wurden die Rohbilder mit Hilfe der mit jeder Kamera separat aufgenommenen Maßstabsbilder auf den entsprechenden Bildausschnitt skaliert. Diese Bilder wurden mit einem Medianfilter (5 x 5) geglättet. Dann wurde für die Bilder, die mit dem WG 360 aufgenommen wurden, die Regionen mit ausreichend hohem Signal bestimmt und der übrige Bereich auf null gesetzt. Zur Ermittlung der lokalen Sauerstoffkonzentration wurde dann aus jeweils hundert Bildpaaren das Verhältnis gebildet und über dieses gemittelt. Aus diesem gemittelten Bild kann die Sauerstoffkonzentration bestimmt werden, indem man eine Eichung durchführt. Dazu benötigt man einen Punkt, an dem die Sauerstoffkonzentration bekannt ist. Die übrigen Werte werden durch *Gl. 2-11* bestimmt. Den Wert für 20% Sauerstoff kann man aus der Messung, in der der Tracer in einem 80% / 20% Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch verdampft wurde, erhalten. Hier kann man erwarten, dass die Sauerstoffkonzentration im gesamten beobachteten Bereich homogen ist, da die Tracer-Gas-Mischung in die Umgebungsluft ausströmt, welche einen Sauerstoffgehalt von 21% hat. Im Bereich direkt über dem Röhrchen sollte man also den Wert für 20% Sauerstoff-Gehalt ermitteln können. Selbst wenn der Gasstrom mit Toluol gesättigt ist, ändert dies den Sauerstoffpartialdruck nur um 0,5% und der Fehler, der dadurch entstehen könnte, ist vernachlässigbar. In *Abbildung 68* und *Abbildung 69* soll dieser Vorgang anhand von zwei Messungen verdeutlicht werden. Oben sind jeweils zwei exemplarische Einzelbilder zu sehen, unten die Mittelungen über jeweils hundert Einzelbilder sowie über die sich daraus ergebenden hundert Quotienten-Bilder. Dieses Quotienten-Mittelbild wird mit Hilfe von *Gl. 2-11* geeicht.

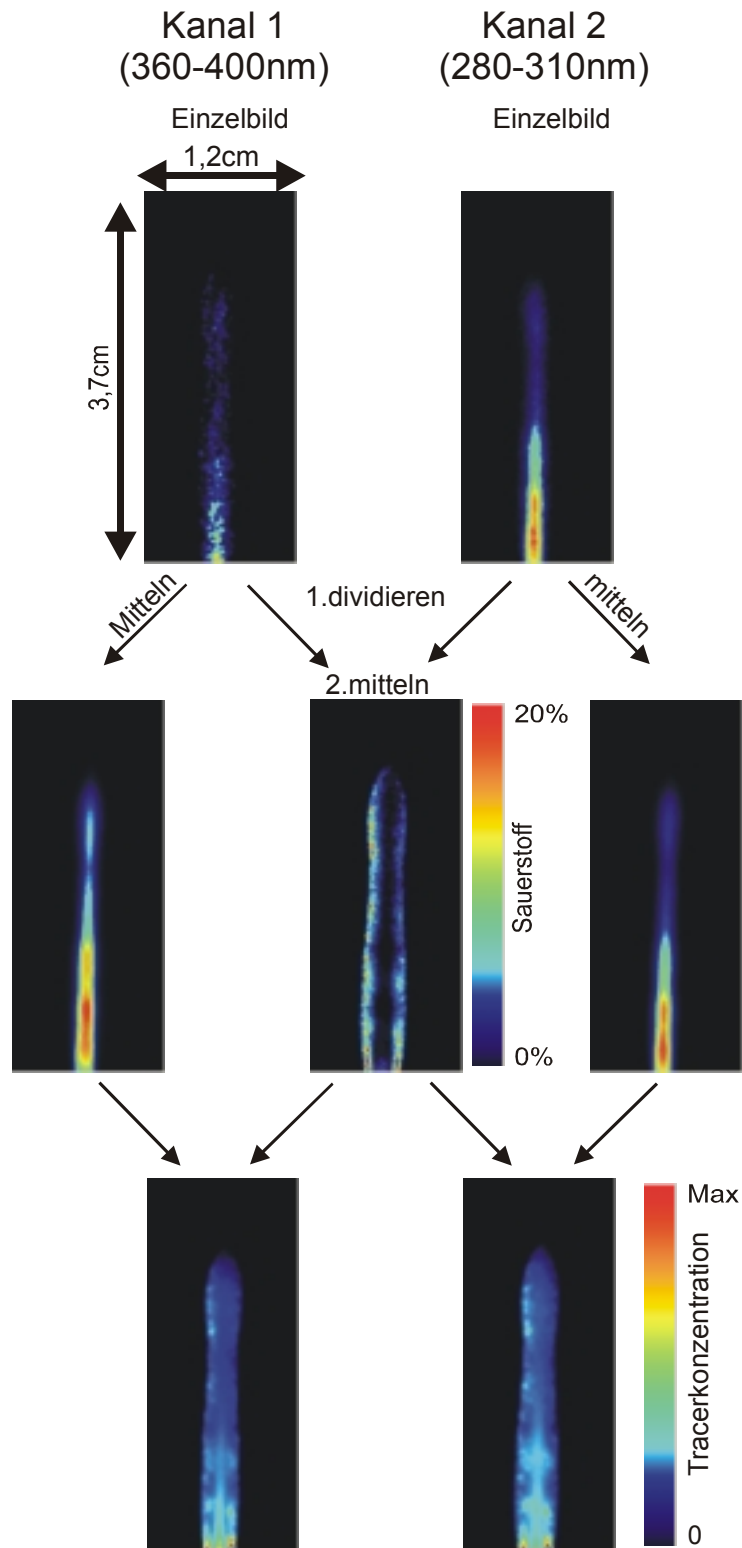


Abbildung 68: Mittelung über jeweils 100 Bildern für den kurzwelligen und den langwelligen Bereich sowie die sich daraus ergebende gemittelte lokale Sauerstoffkonzentration. Der Tracer wurde in reinem Stickstoff verdampft. Die Austrittsgeschwindigkeit des Stickstoffs betrug 0,97m/s. Unten sind die mit Hilfe der vorher bestimmten Sauerstoffkonzentration aus den Mittelbildern bestimmten Tracerkonzentrationen abgebildet.

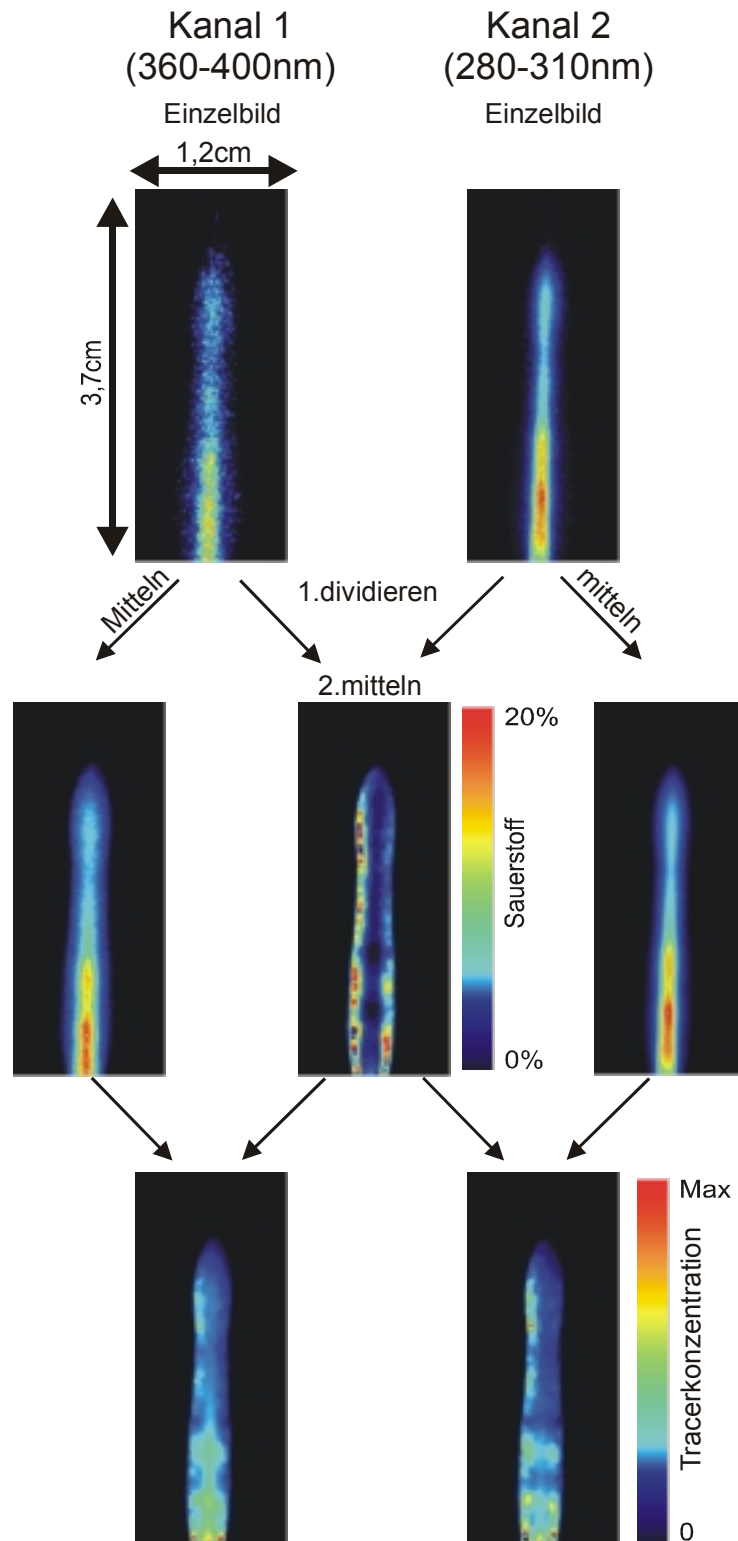


Abbildung 69: Mittelbilder aus jeweils 100 Bildern für den kurzwelligen und den langwelligen Bereich sowie die sich daraus ergebende gemittelte lokale Sauerstoffkonzentration. Der Tracer wurde in Stickstoff verdampft. Die Austrittsgeschwindigkeit der Luft lag bei 1,94 m/s. Unten sind die mit Hilfe der vorher bestimmten Sauerstoffkonzentration aus den Mittelbildern bestimmten Tracerkonzentrationen abgebildet.

2.3.4 Ergebnisse

Das hier vorgestellte Verfahren ermöglicht, durch ein neues Laser-Lichtschnittverfahren die simultane, zweidimensionale Bestimmung der lokalen Sauerstoffkonzentration und der lokalen Tracerkonzentration. Dabei wird das unterschiedlich starke Quenching des Toluol-Signals in Abhängigkeit von der Detektionswellenlänge genutzt. Aus dem Verhältnis zweier Signale, welche simultan, aber in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen detektiert wurden, kann man auf die Sauerstoffkonzentration schließen. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren, welche nur das Tracer-Sauerstoffverhältnis ermitteln konnten, ist hier ein Rückschluss auf die Tracerkonzentration möglich. Die Sauerstoff-Sensitivität des Verfahrens steigt zu kleineren Sauerstoffkonzentrationen an. Um auch bei höheren Sauerstoffkonzentrationen mit maximaler Genauigkeit zu detektieren, ist es nötig, die Parameter Filterwahl, Kameraverstärkung und Anzahl der Bilder, über die gemittelt wird, optimal auf das jeweilige Experiment abzustimmen. Dies wurde hier anhand eines Beispiels demonstriert.

Grundsätzlich ist eine maximale Laserenergie und eine möglichst hohe Tracer-Konzentration wünschenswert, da sie sich ausschließlich positiv auf das Ergebnis auswirken. Voraussetzung ist, dass das Signal nicht gesättigt wird und die Absorption des Anregungslasers nicht zu groß wird. Die Limits der beiden Faktoren wurden hier nicht erreicht, man kann also nur feststellen, dass eine Laserenergiedichte von 75mJ/cm^2 und eine Tracerkonzentration von $7,77\text{ Molekülen/cm}^3$ unkritisch sind.

Bei den übrigen Faktoren muss hingegen eine geeignete Kombination ermittelt werden, die für jeden experimentellen Aufbau anders aussehen kann.

Je kleiner das Signal wird, desto höher muss man die Kameraverstärkung einstellen. Der Fehler, der dadurch entsteht, wächst exponentiell an. Man sollte demnach einerseits versuchen die Detektion des langwelligen Bereiches schon bei möglichst kurzen Wellenlängen beginnen zu lassen, um ein großes Signal zu haben. Andererseits verliert der Verlauf des Signalverhältnisses stark an Dynamik, wenn man die Detektion des langwelligen Bereiches bei kürzeren

Wellenlängen beginnt. Dies hat wiederum eine größere Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Sauerstoffkonzentration zur Folge.

Zusammenfassung

Die Optimierung von Verbrennungssystemen durch empirische Methoden stößt immer wieder an ihre Grenzen. Um weitere Fortschritte in der Entwicklung effizienter Verbrennungssysteme zu gewährleisten, ist deshalb das Verständnis der dem Verbrennungsprozess zugrunde liegenden mikroskopischen Vorgänge unerlässlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden laserdiagnostische Untersuchungen in drei Teilgebieten der motorischen Verbrennungsforschung durchgeführt. Die verwendeten Methoden beruhen auf der Nutzung moderner leistungsfähiger Lasersysteme. Der entscheidende Vorteil von optischen Verfahren ist, dass sie berührungsfrei arbeiten und das zu untersuchende System daher nicht beeinflussen. Für die Messungen im Versuchsmotor und für das Experiment zur Messung der lokalen Sauerstoffkonzentration wurde der Laserstrahl zu einem Lichtblatt geformt, wodurch sich das jeweilige Messobjekt zweidimensional beleuchten ließ. Mittels bildverstärkender Kameras wurden in dieser Ebene freigesetzte Fluoreszenzsignale beobachtet. In einer Hochdruckzelle wurden die Kalibrationsdaten mittels einer Punktmessungen generiert.

Der erste Schwerpunkt, welcher in dieser Arbeit gesetzt wurde, waren Untersuchungen des Verbrennungsprozesses in einem HCCI-Motor (*homogeneous charge compression ignition*). Im Rahmen eines EU-Projektes (4-Space) konnten mittels zweidimensional aufgelöster laserinduzierter Fluoreszenz (2D-LIF) Messungen an einem HCCI-Versuchsmotor am *Institut Français du Pétrole* durchgeführt werden. Hauptziel war die Lokalisierung der Zündzonen sowie die Charakterisierung ihrer Struktur und deren Entwicklung. Beim HCCI-Motor waren zwei Möglichkeiten denkbar, wie die Mischung zünden könnte: Das Gemisch könnte aufgrund der hohen Temperatur im gesamten Brennraum simultan zünden oder aber bevorzugt in einzelnen Regionen, von denen aus sich die heiße Flamme dann ausbreitet. Es wurden 2D-LIF-Messungen an 3-Pentanon durchgeführt, welches dem Kraftstoff als Tracer beigemischt wurde. Diese Messungen dienten der Untersuchung der Vorgänge im frühen Kompressionszyklus. Weil 3-Pentanon in der *cool-flame-Phase* zerstört wird, musste für die Untersuchung der Zündung und der anschließenden Verbrennung ein anderer

Tracer gefunden werden. Hier bot sich das in der sogenannten kalten Flamme in großen Mengen gebildete Formaldehyd an, welches dann in der heißen Reaktionszone verbrennt, und das so als Marker für die Grenzschicht zu den Zonen der heißen Verbrennung dienen konnte. Es wurde gezeigt, dass die Zündung in diesem HCCI-Versuchsmotor nicht überall zugleich einsetzt, sondern dass sie an bestimmten Punkten beginnt. Die Startpunkte der Zündung wurden lokalisiert und ihre statistische Verteilung berechnet.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ergab sich durch eine Kooperation mit *General Motors*. Dort waren bereits 2D-LIF-Messungen an einem bis dahin noch nicht verwendeten Exciplex (excited complex)-System, bestehend aus Fluorbenzol und N,N-Diethylmethylamin in *n*-Hexan, durchgeführt worden. Mittels dieser Messungen wurden verschiedene Einspritzsysteme in einem DI-Motor untersucht. Die Verwendung von Tracer-Mischungen, welche einen Exciplex bilden, ermöglicht, Gas- und Flüssigphase getrennt voneinander zu detektieren, da der dominante Emitter in der Gasphase eines der Monomere ist, in diesem Fall Fluorbenzol. In der Flüssigphase bildet angeregtes Fluorbenzol mit dem anderen Monomer, N,N-Diethylmethylamin (DEMA), einen Exciplex. Dessen Signal ist relativ zum Fluorbenzol-Signal rotverschoben und kann so unter Verwendung geeigneter Filter getrennt vom Monomer-Signal detektiert werden. Des Weiteren sollen diese Messdaten zur Modellierung eines verdampfenden Treibstoff-Sprays dienen. Bei der Auswertung der Messdaten stellte sich das Problem, dass im Signal der Gasphase zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Einspritzung Fehlsignale auftreten, welche durch die Überlappung der Spektren von Exciplex- und Monomer-Signal entstehen. Um dieses Fehlsignal eliminieren zu können, wurden Kalibrationsdaten benötigt. Grundsätzlich muss also die Intensität und Temperaturabhängigkeit des Störsignals relativ zum Exciplex-Signal bekannt sein. Diese Parameter wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass auch das Exciplex-Signal stark temperaturabhängig ist und dies in die Korrektur der Messdaten mit eingehen muss. Diese Informationen sind ein wichtiger Beitrag zur Auswertung von Daten, welche mit diesem Exciplex-System aufgenommen werden.

Im letzten Teilgebiet dieser Arbeit wurde die Gemischbildung in Verbrennungssystemen untersucht. Zu deren Bestimmung in einem Treibstoff-Luftgemisch konnte in unserer Arbeitsgruppe bereits ein Zwei-Tracer-Verfahren entwickelt und angewendet werden. Es basiert darauf, dass die Fluoreszenz des einen Tracers effektiv von Sauerstoff gelöscht wird, die des anderen hingegen nur sehr schwach. Wenn man die Fluoreszenzsignale der beiden Tracer spektral getrennt voneinander detektiert, kann man aus dem Signalverhältnis die lokale Sauerstoffkonzentration ermitteln. Leider sind die Fluoreszenzsignale der verwendeten Tracer auch bei optimalem Mischungsverhältnis nicht gänzlich unabhängig voneinander, so wie es eigentlich erwünscht wäre. Dieser Effekt lässt sich zwar rechnerisch korrigieren, aber diese Korrektur ist sehr aufwändig. Es wurde deshalb in dieser Arbeit gezeigt, wie diese Methode auch unter Verwendung nur eines Tracers durchgeführt werden kann. Dies ist möglich, wenn die verschiedenen spektralen Bereiche des Fluoreszenzsignals dieses Tracers verschieden stark gelöscht werden. Eine weitere Bedingung ist die getrennte Detektion des Teils des Spektrums, der sehr stark durch Sauerstoff gelöscht wird und des Teils, der praktisch nicht gelöscht wird. Aus dem Signalverhältnis kann man die lokale Sauerstoffkonzentration bestimmen. Kennt man die lokale Sauerstoffkonzentration kann man die Tracerkonzentration bestimmen. Damit ist dieses Messverfahren den bisher verwendeten Verfahren, die nur einen Tracer verwenden überlegen. Diese konnten nur entweder die lokale Sauerstoffkonzentration oder die Tracerkonzentration bestimmen. In dieser Arbeit wurden die für diese Messmethode nötigen Kalibrationsdaten an der statischen Hochdruckzelle gemessen. Anschließend wurde die zweidimensionale Anwendung an einem Messobjekt erfolgreich durchgeführt. Mit dieser Methode steht für zukünftige Untersuchungen der Gemischbildung in Verbrennungsmotoren ein wertvolles Instrument zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

1. J. B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*, New York-St. Louis-San Francisco and others, 1988).
2. U. Lieberwirth, J. Arden-Jacob, K.-H. Drexhage, D. Herten, R. Müller, M. Neumann, A. Schulz, S. Siebert, G. Sagner, S. Klingel, M. Sauer, and J. Wolfrum, "Multiplex dye DNA sequencing in capillary gel electrophoresis by diode laser-based time-resolved fluorescence detection," *Anal. Chem.* **70**, 4771-4779 (1998).
3. U. C. Müller, *Reduzierte Reaktionsmechanismen für die Zündung von n-Heptan und iso-Oktan unter motorrelevanten Bedingungen*. 1993, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule: Aachen.
4. J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, *Verbrennung*, 3 ed (Springer Verlag, Heidelberg, 2001).
5. J. Warnatz and J. Wolfrum, "Umweltschutz mit Laserlicht," *Phys. Bl.* **47**, 193-200 (1991).
6. R. H. Thring, "Homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines," SAE technical paper **892068** (1989).
7. S. Onishi, S. Hong Jo, K. Shoda, P. Do, and S. Kato, "Active thermo-atmosphere combustion (ATAC) - a new combustion process for internal combustion engines," SAE technical paper **790501** (1979).
8. M. Richter, A. Franke, M. Aldén, A. Hultqvist, and M. Johansson, "Optical Diagnostics applied to a naturally aspirated homogeneous charge compression ignition engine," SAE (1999).
9. A. B. Gilbert, J., *Essentials of molecular photochemistry* (Blackwell, Oxford, 1991).
10. W. M. Nau and J. C. Scaiano, "Oxygen quenching of excited aliphatic ketones and diketones," *J. Phys. Chem.* **100**, 11360 (1996).
11. W. Demtröder, *Laserspektroskopie. Grundlagen und Techniken*, 3 ed (Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1993).
12. V. Ebert, C. Schulz, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, and P. Monkhouse, "Laser diagnostics of combustion processes: From chemical dynamics to technical devices," *Israel Journal of Chemistry* **39**, 1-24 (1999).
13. A. C. Eckbreth, *Laser diagnostics for combustion temperature and species*, 2 ed (Gordon and Breach, Amsterdam, 1996).
14. W. Koban, J. Schorr, and C. Schulz, "Oxygen distribution imaging with a novel two-tracer laser-induced fluorescence technique," *Appl. Phys. B* **74**, 111-114 (2002).

-
-
15. D. Frieden, V. Sick, J. Gronki, and C. Schulz, "Quantitative oxygen imaging in an engine," *Appl. Phys. B* **75**, 137-141 (2002).
 16. D. Rehm, *Z.Naturforsch.* **25a**, 1442 (1970).
 17. M. H. Hui, W. R. Ware, and J. Amer, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 4718 (1976).
 18. L. A. Melton, "Spectrally Separated Fluorescence Emissions for Diesel Fuel Droplets and Vapor," *Appl. Opt.* **22**, 2224 (1983).
 19. H. E. Gossage and L. A. Melton, "Fluorescence thermometers using intramolecular exciplexes," *Appl. Opt.* **26**, 2256 (1987).
 20. *Handbook of Chemistry and Physics*. Vol. 57th Edition (CRC Press, Cleveland, Ohio, 1976).
 21. N. Garland, "Assignment of formaldehyde laser-induced Fluorescence spectrum from the Sandia engine experiment," *SRI International MP* **84-033** (1984).
 22. P. J. Ashman and B. S. Haynes, "Formaldehyde Formation in Small Gas Burners," *Combust. Sci. and Tech.* **116-117**, 359-373 (1996).
 23. J. E. Harrington and K. C. Smyth, "Laser-induced fluorescence of formaldehyde in a methane/air diffusion flame," *Chem. Phys. Lett.* **202**, 196-202 (1993).
 24. P. H. Paul and H. N. Najm, "Planar laser-induced fluorescence imaging of flame heat release," *Proc. Combust. Inst.* **27**, 43-50 (1998).
 25. S. Böckle, J. Kazenwadel, T. Kunzelmann, D.-I. Shin, C. Schulz, and J. Wolfrum, "Simultaneous single-shot laser-based imaging of formaldehyde, OH and temperature in turbulent flames," *Proc. Combust. Inst.* **28**, 279-286 (2000).
 26. R. J. H. Klein-Douwel, J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith, and D. R. Crosley, "Laser-induced fluorescence of formaldehyde hot bands in flames," *Appl. Opt.* **39**, 3712 (2000).
 27. S. Böckle, J. Kazenwadel, T. Kunzelmann, D.-I. Shin, and C. Schulz, "Single-shot laser-induced fluorescence imaging of formaldehyde with XeF excimer excitation," *Appl. Phys. B* **70**, 733-735 (2000).
 28. G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*. Spectra of diatomic molecules. Vol. 1 (Robert E. Krieger Publishing Comp., Malabar, Florida, 1989).
 29. F. K. Kneubühl and M. W. Sigrist, *Laser*, 4 ed (Teubner, Stuttgart, 1995).
 30. J. Warnatz, U. Maas, and R. W. Dibble, *Verbrennung*, 2 ed (Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1997).
 31. B. Bäuerle, F. Hoffmann, F. Behrendt, and J. Warnatz, "Detection of hot spots in the endgas of an internal combustion engine using two-dimensional LIF of formaldehyde," *Proc. Combust. Inst.* **25**, 135-141 (1994).

-
-
32. R. Schießl, A. Dreizler, and U. Maas, "Double-pulse PLIF imaging of self-ignition centers in an SI engine," SAE (2001).
 33. M. Richter, A. Franke, M. Aldén, A. Hultqvist, and M. Johansson, "Optical Diagnostics applied to a naturally aspirated homogeneous charge compression ignition engine," SAE **1999-01-3649** (1999).
 34. D. J. Clouthier and D. A. Ramsay, "The spectroscopy of formaldehyde and thioformaldehyde," *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 31-58 (1983).
 35. H. Kosaka, V. H. Drewes, L. Catalfamo, A. A. Aradi, N. Iida, and T. Kamimoto, "Two-dimensional imaging of formaldehyde formed during the ignition process of a Diesel fuel spray," SAE technical paper series, 2000-01-0236 (2000).
 36. F. Grossmann, P. B. Monkhouse, M. Ridder, V. Sick, and J. Wolfrum, "Temperature and Pressure Dependences of the Laser-Induced Fluorescence of Gas-Phase Acetone and 3-Pentanone," *Applied Physics B-Lasers and Optics* **62**, 249-253 (1996).
 37. J. Koch and R. K. Hanson, "Ketone photophysics for quantitative PLIF imaging," AIAA paper **2001-0413** (2001).
 38. H. Krämer, *Dissertation*. 2001, Physikalisch-Chemisches-Institut, Universität Heidelberg: Heidelberg.
 39. M. Thurber, F. Grisch, B. Kirby, M. Votsmeier, and R. Hanson, "Measurements and modeling of acetone laser-induced fluorescence with implications for temperature-imaging diagnostics," *Appl. Opt.* **37**, 4963-4978 (1998).
 40. M. Richter, J. Engström, A. Franke, M. Aldén, B. Hultquist, and Johansson, "The influence of charge inhomogeneity on the HCCI combustion process," SAE **2000-01-2868** (2000).
 41. R. Schießl and U. Maas, "Analysis of endgas temperature fluctuations in an SI engine by laser-induced fluorescence," *Combustion and flame* **133**, 19-27 (2003).
 42. A. P. Fröba, F. Rabenstein, K. U. Münch, and A. Leipertz, "Mixture of triethylamine and benzene as a new seeding material for the quantitative two-dimensional laser-induced exciplex fluorescence imaging of vapor and liquid fuel inside SI engines," *Combustion and Flame* **112**, 199-209 (1998).
 43. M. Drake, *Personal Communication*. 2003.
 44. W. Bessler, *Dissertation, Quantitative Bestimmung von Stickoxid-Konzentrationen verteilungen und Temperaturen in Flammen in einem weiteren Druckbereich mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz* (Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches-Institut, Heidelberg, 2003).
-

Danksagungen

Die vorliegende Dissertation wäre nicht möglich gewesen ohne die Hilfe und Unterstützung von vielen anderen Menschen.

Ganz herzlich danke ich Herrn Prof. Jürgen Wolfrum für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und für die Vergabe des spannenden Themas,

Herrn Prof. Bernhard Schramm danke ich für die Zweitkorrektur dieser Arbeit.

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Schulz, für seine tatkräftige Betreuung, seine stete Diskussionsbereitschaft und seine unermüdliche Geduld bei der Durchsicht dieser Arbeit.

Der gesamten jetzigen und ehemaligen 2D-LIF Arbeitsgruppe danke ich für die stimmungsvolle Zeit und die viele Unterstützung! Dem Alphabet nach sind das: Christian Bechtel, Wolfgang Bessler, Stefan Böckle, Sören Doose, Isabell Düwel, Joachim Gronki, Frank Hildenbrand, Axel Hoffmann, Max Hofmann, Jan Kazenwadel, Jan Kristof, Vincent Lecas, Wieland Koban, *Dr.* Thomas Kunzelmann, Johann von Saldern, Jürgen Schorr, Dong-Il Shin, Claus Orlemann, Dr. Svenja Wirthle, Frank Zimmermann. Danke natürlich auch allen anderen MitarbeiterInnen im Arbeitskreis!

Den nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern aus den Werkstätten, Elektronik und Verwaltung gebührt herzlicher Dank für die Unterstützung – ohne Sie wäre Wissenschaft in dieser Form nicht möglich!

Für die Unterstützung während meines Studiums möchte ich mich bei Tanja Hartmüller, Gabriele Rehm und meinen Eltern bedanken!

Ganz besonders möchte ich meiner Freundin Christiane danken, für ihre Unterstützung, ihre unermüdliche Geduld beim Korrekturlesen und dass sie mich in der Endphase noch ausgehalten hat!

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich diese Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, 05.06.2003
