

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Physiker Jürgen Schorr
aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2003

**Entwicklung und Anwendung von Fluoreszenztracer-Verfahren für
die lasergestützte, abbildende Spraydiagnostik**

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wolfrum
Prof. Dr. Heinrich B. Weyer

Der Mensch darf nicht
aufgeben. Man kann vernichtet
werden, aber man darf nicht
aufgeben.

Ernest Hemingway

Entwicklung und Anwendung von Fluoreszenztracer-Verfahren für die lasergestützte, abbildende Spraydiagnostik

Zusammenfassung

Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge des Gemischbildungs- und Verbrennungsprozesses bei Brennverfahren mit Direkteinspritzung müssen zeitaufgelöste, berührungslose Messungen direkt im Brennraum unter möglichst realistischen Bedingungen erfolgen. Das im Rahmen dieser Arbeit angewandte zweidimensionale Verfahren zur Messung mittlerer Tropfengrößen, basierend auf unterschiedlichen Durchmesserabhängigkeiten von laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) und Mie-Streuung, kann im Gegensatz zu konventionellen Verfahren auch in Bereichen hoher Spraydichte eingesetzt werden.

Die Fluoreszenz stammt dabei von Farbstoffen, deren Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Sauerstoffkonzentration untersucht wurde. Um für die Anwendung in verdampfenden Systemen das dynamische Verhalten der Fluoreszenz relevanter Tracer in Abhängigkeit von der Temperatur detailliert untersuchen zu können, wurde das Fluoreszenzsignal an langsam verdampfenden Einzeltropfen beobachtet. Rhodamin 6G-dotierte Wassertropfen wurden mit einem CO₂-Laser geheizt. Der Farbstoff reichert sich während der Verdampfungsphase vollständig in der flüssigen Phase an.

Ein Tracerkonzept mit Anregung im roten Spektralbereich verwendet die Tracermoleküle Rhodamin 6G und Rhodamin 800 und nutzt den transparenten Spektralbereich von Realkraftstoffen für Anregung und Emission und ermöglicht somit die selektive Beobachtung auch in kommerziell erhältlichen Kraftstoffen. Mit Hexanol als Lösungsvermittler konnten die Tracer in unpolarem Dieselmotorkraftstoff gelöst, charakterisiert und unter Brennkammerbedingungen getestet werden. Für die Anregung im UV wurden die Tracer Fluoranthren und BBQ (4,4-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-querphenyl) gewählt, da sie eine simultane Anregung des OH-Radikals ermöglichen. Zur weiteren Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit und des Verdampfungseinflusses, auch bei Flüssigkeitstemperaturen über dem Siedepunkt des Kraftstoffs bei Atmosphärendruck, wurde in einem technisch relevanten Spray die Tracerfluoreszenz von BBQ und Fluoranthren in Hochtemperatur-Hochdruck-Umgebung unter Verwendung eines nichtfluoreszierenden Multikomponenten-Ersatzkraftstoffs für Kerosin untersucht.

Development and application of tracer fluorescence methods for laser-based imaging spraydiagnosics

Abstract

For a better understanding of the interactions of fuel mixing and combustion in direct-injection burners, time-resolved and non-intrusive measurements under realistic conditions are needed. The two-dimensional technique for measurement of mean droplet size distributions in this work, based on different dependencies of the laser-induced fluorescence and Mie-scattering signal, is, in contrast to conventional techniques, applicable even for dense regions of the spray. Fluorescence evolves from dyes for which the dependency of fluorescence intensity on dye concentration, temperature and oxygen concentration was investigated. For the detailed investigation of temperature dependence for the application in evaporating systems the dynamic behavior of dyes on the influence of temperature was observed on slow heating single droplets. Rhodamin 6G-doped water droplets were heated by a CO₂-Laser. Complete enrichment of the dye in the liquid phase was observed during evaporation.

A tracer concept with excitation in the red spectral range uses the tracer molecules rhodamin 6G and rhodamin 800. This concept uses the transparent range of commercial fuels for excitation and emission and also enables the selective detection of dyes in commercial fuels. With hexanol as an emulsifying agent it was possible to dissolve these tracers even in nonpolar diesel fuel and to characterize spectral properties under the conditions of a combustion chamber. For the excitation in the UV the tracers fluoranthene and BBQ (4,4-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-querphenyl) were chosen, since they enable the simultaneous excitation of OH-radicals. To characterize temperature dependence and influence of evaporation also in a system where the temperature of the liquid is above the boiling point of the respective fuel under atmospheric pressure the fluorescence of fluoranthene and BBQ in a technically relevant spray was investigated. This study has been carried out in a high-pressure high-temperature chamber using a non-fluorescent, multi-component replacement fuel for kerosene.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	ix
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Lichtschwächung beim Durchgang durch Materie	5
2.2 Elastische Streuprozesse	6
2.2.1 Rayleighstreuung	6
2.2.2 Miestreuung	7
2.3 Inelastische Streuung	8
2.3.1 Absorption.....	8
2.3.2 Molekülstruktur und Farbe.....	10
2.3.3 Energiezustände von Farbstoffmolekülen.....	10
2.3.4 Strahlungslose Deaktivierung	12
2.3.5 Phosphoreszenz.....	13
2.3.6 Laserinduzierte Fluoreszenz.....	13
2.3.7 Dimere.....	15
2.3.8 Photochemische Prozesse.....	16
2.4 Zerstäubung von Flüssigkeiten.....	17
2.4.1 Grundlagen der Sprayerzeugung.....	17
2.4.2 Spraycharakterisierung.....	19
2.4.3 Verdampfung von Tropfen und Sprays.....	21
3 Experimentelles	27
3.1 Lasersysteme	27
3.1.1 Excimerlaser.....	27
3.1.2 Neodym-YAG Laser	28
3.1.3 Farbstofflaser	30
3.1.4 CO ₂ -Laser.....	30
3.1.5 Argon-Ionen-Laser	32
3.1.6 Ramanshifter	32
3.2 Detektionssysteme.....	33
3.2.1 CCD-Kamera	33
3.2.2 ICCD-Kamera	34
3.2.3 Imaging-Spektrometer.....	36
3.2.4 Absorptionsspektrometer	37
3.2.5 Fluoreszenzspektrometer.....	37
3.3 Tropfen- und Sprayerzeugung.....	38
3.3.1 Der Schwingblendengenerator	38
3.3.2 Der Medikamenten-Vernebler	42

3.4 Phasen-Doppler-Anemometer (PDA)	42
3.5 Temperierbare Hochdruck-Durchflusszelle	46
4 Spektroskopische Untersuchungen	49
4.1 Kraftstoffe	49
4.1.1 Ethanol	49
4.1.2 n-Hexan	50
4.1.3 Dieseldieselkraftstoff.....	50
4.1.4 Kerosin Jet A-1.....	52
4.1.5 Exxsol D80.....	53
4.1.6 Cobersol B80.....	53
4.2 Tracer	54
4.2.1 Tracer für langsam verdampfende Sprays.....	55
4.2.2 Tracer für verdampfende Systeme	56
4.2.3 Spezielle Anforderungen an den spektralen Detektionsbereich.....	57
4.2.4 Tracereigenschaften	57
5 Monodisperse Sprays	79
5.1 Tropfenerzeugung mit dem Schwingblendengenerator.....	79
5.2 Messung an verdampfenden Einzeltropfen	81
5.2.1 Tropfenheizung mit CO ₂ -Laser	82
5.2.2 Tropfenheizung mit McKenna-Brenner	83
5.2.3 Aufheizung von räumlich fixierten Tropfen.....	85
6 Spray-Messung	89
6.1 Kalibration der LIF/Mie-Technik.....	89
6.1.1 Eichung mit der Tropfenkette.....	89
6.1.2 Separate Auswertung von Fluoreszenz und Streulicht der Tropfenkette	91
6.1.3 Eichkurven	95
6.2 Nichtverdampfendes Spray	98
6.2.1 Schwingblendengenerator	98
6.2.1.1 LIF/Mie-Messung.....	99
6.2.2 Medizinvernebler	106
6.3 Verdampfendes, nichtreagierendes Spray	107
6.3.1 Diesel-Spray	107
6.3.2 Quantifizierung von LIF-Intensitäten bei Hochtemperatur-Hochdruck-Bedingungen	112
7 Zusammenfassung	147
A Schwingblendengenerator.....	151
A 1 Betrieb mit Tropfenkette	151
A 2 Betrieb als Druckzerstäuber.....	154

B Fluoreszenztracer	157
B.1 Aromatische Verbindungen.....	157
B.3 Amine	160
C Strukturformeln	161
BBQ (4,4-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-quaterphenyl)	161
2-Butanon (Ethylmethylketon).....	161
DEMA (Diethylmethylamin)	161
Fluorbenzol	161
Fluoranthen	162
Hexafluorbenzol.....	162
POPOP (1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzol)	162
PPF (2,5-Diphenylfuran).....	162
Rhodamin 6G	163
Rhodamin 800	163
D PDA-Messungen im Hochtemperatur-Hochdruckkanal	166
D.1 Spraysymmetrie.....	166
D.2 Sprayentwicklung bei veränderten Umgebungsbedingungen	169
E Absorptionsmessung im Spray	175
E.1 Experiment und Datenauswertung.....	175
E.2 Ergebnisse.....	176
Literaturverzeichnis	179

1 Einleitung

Für viele Menschen beginnt der Tag mit dem unbewussten Einsatz eines Sprühverfahrens: sei es unter dem Brausekopf der Dusche oder bei der Benutzung von z.B. Haarspray oder Deodorant. In jedem Haushalt finden sich viele solcher Aerosolgeneratoren und auch die Anwendungsbereiche von Sprays in der Verfahrenstechnik sind vielfältig. Als Beispiele seien Verdunstungskühlung, Lackierverfahren und der Einsatz von Pestiziden in der Landwirtschaft genannt. Bei allen Sprühverfahren treten unterschiedliche Anforderungen an die Tropfengröße auf, die richtige Wahl der Tropfengröße entscheidet über die Effizienz des Verfahrens. Um Kühlung zu erreichen benötigt man schnellverdunstende Sprays mit Tropfendurchmessern kleiner $50\ \mu\text{m}$, beim Einsatz in der Landwirtschaft weit größere Partikel, die vom Wind nicht aus dem Zielgebiet abgetrieben werden.

Eine weitere bedeutsame technische Anwendung von Sprays findet sich heutzutage in vielen Haushalten der industrialisierten Welt, nämlich bei der Verbrennung von Flüssigkraftstoffen in der Heizungsanlage der Wohnung oder im Motor eines Fahrzeugs. Der Bedarf an Mobilität im täglichen Leben und die Menge des Warenaustauschs nehmen in der heutigen globalisierten, vernetzten Welt auch weiterhin zu. Gleichzeitig setzt sich langsam die Erkenntnis durch, dass die Verbrennung von fossilen Energieträgern und der damit verbundene Schadstoff- und CO_2 -Ausstoß eine Änderung der globalen Klimaverhältnisse bewirkt. Die folgerichtige Verschärfung gesetzlicher Grenzwerte für Schadstoffausstoß und klimarelevante Gase macht weitere Optimierungen des Verbrennungsprozesses notwendig.

Die Verbrennung von Flüssigtreibstoffen z.B. in Motoren, Fluggasturbinen und Industriefeuerungen hängt von einer effektiven Zerstäubung ab. Ziel ist es, die Oberfläche der Flüssigkeit zu vergrößern und damit hohe Durchmischungs- und Verdampfungsraten zu erzielen. In den meisten Verbrennungssystemen führt eine Verminderung des mittleren Tropfendurchmessers zu einer besseren Entflammbarkeit, gleichmäßigerer Verbrennung und geringerem Schadstoffausstoß. Die genauen Zusammenhänge sind oft noch nicht verstanden, erst im jüngsten Abschnitt der über hundertjährigen Geschichte des Otto- und Dieselmotors hat man begonnen, die chemischen und physikalischen Grundlagen des gesamten Verbrennungszyklus systematisch zu untersuchen.

Die Entwicklung laserdiagnostischer Verfahren sowie die Verfügbarkeit leistungsstarker Computer, die umfangreiche mathematische Modelle für die Sprayverdampfung in annehmbarer Zeit rechnen können, haben der Forschung in diesem Bereich zu einem großen Fortschritt verholfen. Der Vorteil optischer Verfahren liegt dabei in der berührungsfreien Messung, die in-situ erfolgen kann.

Sprays stellen komplexe Systeme dar, zu deren Charakterisierung eine Vielzahl von Techniken, auch nicht-optische, entwickelt wurden. Von einigen optischen Verfahren (*Laserbeugungs-Verfahren*, *Holografie*, *Particle Image Velocimetry (PIV)*) erhält man flächenbezogene Größen, andere (z.B. *Phasen-Doppler-Verfahren (PDA)*) liefern Größen, die nur ein kleines Raumelement erfassen. Flächenhafte Verfahren verwenden in der Regel einen ausgedehnten Beobachtungsraum, der kleine Strukturen nicht auflöst und weniger Information enthält als raumdiskrete Verfahren, zu deren Ermittlung bzw. globalen

Beschreibung allerdings sehr viele Messreihen notwendig sind. Weiterhin geht durch die statistische Auswertung die zeitliche Information verloren.

Vor allem für Messtechniken, die auf Interferenz-Effekten beruhen (PDA, Laserbeugung), ergeben sich beim Einsatz in sehr dichten, verdunstenden Sprays, wie sie in der motorischen Einspritzung vorkommen, Schwierigkeiten. Zum einen kann in der Gasphase der Brechungsindex beträchtlichen Schwankungen unterworfen sein und der Laserstrahl ist nicht mehr auf dem Detektor zentriert (beam steering), zum anderen ist ein Phasen-Doppler-Verfahren darauf angewiesen, dass nur *ein* Tropfen das Messvolumen passiert. Des Weiteren könnten die Glas-Luft-Übergänge zwischen Probevolumen und Detektor zusätzliche Interferenz-Signale erzeugen.

Der Vorteil der direkt bildgebenden zweidimensionalen Verfahren besteht in der simultanen Erfassung von Messwerten einer ausgedehnten Fläche. Gerade bei optisch zugänglichen Forschungsmotoren ist man auf wenige Messserien angewiesen. Die Betriebsdauer ist z.B. wegen Verschmutzung der Fenster limitiert und liegt hier im Bereich einiger Minuten. Zyklusbedingte Variationen, z.B. von Strömungsverhältnissen im Brennraum, können durch die Momentanaufnahmen erfasst werden. Bei entsprechender zeitlicher und räumlicher Auflösung ist es möglich, das Verhalten einzelner Tropfen direkt zu beobachten und daraus Daten, die zur Modellierung kleinskaliger Ereignisse wichtig sind, zu gewinnen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden grundlegende Untersuchungen zur Kalibrierung eines flächenhaften, optischen Tropfengrößenmessverfahrens unter Hochdruck- und Hochtemperatur-Bedingung durchgeführt. Das eingesetzte Messverfahren beruht auf der simultanen Detektion von laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) und Mie-Streulicht; die unterschiedliche Durchmesserabhängigkeit der beiden Signale lässt nach einer Kalibrierung auf den lokalen, mittleren Durchmesser der Tropfen schließen.

Zur Quantifizierung der Messtechnik werden definierte, reproduzierbare Signale benötigt. Das Fluoreszenzsignal stammt dabei von hocheffizienten Markersubstanzen, die in geringen Konzentrationen dem Kraftstoff zugesetzt werden und daher die Kraftstoffeigenschaften nicht beeinflussen. Die Auswahl der Tracer erfolgt nach ihren für das Spray-Experiment relevanten Eigenschaften. Dies sind unter anderem Absorptionsbereich, Verdampfungsverhalten und Löslichkeit im Kraftstoff. Zudem muss noch das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten des Kraftstoffs berücksichtigt werden, um Interferenzen mit dem Tracersignal zu vermeiden. Kommerzielle Kraftstoffe zeigen nur im sichtbaren Spektralbereich ausreichende Transparenz.

Das LIF-Signal der Flüssigphase wird von Farbstoff-Konzentration, Sauerstoffgehalt und Temperatur beeinflusst. Im Laufe eines Verdampfungsvorgangs ändern sich diese Größen. Ihre Auswirkung auf das Fluoreszenzlicht muss bekannt sein, um auch unter den realen Betriebsbedingungen eines Brennraums quantitative Aussagen erzielen zu können.

Im ersten Teil der Arbeit werden verschiedene Tracer auf der Basis von Absorptions- und Emissionsbereich, Löslichkeit und Siedepunkt für die Kraftstoffe Ethanol, Kerosin und Diesel ausgewählt und in Laborversuchen ihre spektralen Eigenschaften charakterisiert. Effiziente Farbstoffe, die sich im sichtbaren Spektralbereich zur Fluoreszenz anregen lassen, sind meist nur in polaren Flüssigkeiten löslich. Ein Konzept zur Verwendung polarer Tracermoleküle in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Diesel-Kraftstoff wird vorgestellt und in einem kommerziellen Common-Rail-Einspritzsystem unter motorischen Bedingungen getestet.

Die ausgewählten Tracer müssen dann in einer Kalibration der LIF/Mie-Streulichttechnik an monodispersen Sprays eingehender untersucht werden. Die optimalen Werte für Konzentrationen und

Laserenergiedichte werden benötigt, um die Linearität zwischen LIF-Signal und Tracermenge auch bei verdampfenden Systemen zu gewährleisten. Zum Einsatz der Messtechnik an einem isothermen, atmosphärischen Spray werden vergleichende Messungen mit einem Phasen-Doppler-Anemometer durchgeführt. Der Einsatz der LIF/Mie-Technik in verdampfenden Systemen erfordert Kenntnisse des Temperaturverhaltens der Fluoreszenz bis nahe an den Siedepunkt. In Motoren und Turbinen erfolgt die Kraftstoffeindüsung und Verbrennung unter Hochdruck-Bedingungen, infolge von Siedepunktserhöhung kann die Flüssigkeitstemperatur noch weiter ansteigen. Um diesen Temperaturanstieg zu erfassen, wird ein Experiment in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Durchflusszelle an einem Kerosin-Spray durchgeführt.

2 Grundlagen

2.1 Lichtschwächung beim Durchgang durch Materie

Breiten sich Lichtwellen in einem Medium aus, so findet auch immer eine Wechselwirkung von Licht mit der umgebenden Materie statt. Daran können sowohl elastische als auch inelastische Streuprozesse beteiligt sein.

Die gesamte Lichtschwächung in einer Probe wird mit Extinktion¹ E bezeichnet und ist über den Anteil der transmittierten Lichtmenge T definiert:

$$E(\lambda) = -\log T(\lambda) = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

I_0 einfallende Intensität

I Intensität nach dem Durchgang durch die Probe

Wird die Lichtschwächung nur durch Absorption verursacht, dann ist das Transmissionsvermögen einer Probe proportional zur Schichtdicke dx und zur eingestrahnten Intensität I . Dieser Zusammenhang wird Bouguer-Lambert-Gesetz genannt.

$$dI = \alpha(\lambda) \cdot I \cdot dx \quad (2.2)$$

$\alpha(\lambda)$ Absorptionskoeffizient

Für die Gültigkeit von Gl. 2.2 müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

1. es wird kollimiertes, monochromatisches Licht verwendet,
2. die Absorber sind in der Lösung gleichmäßig verteilt,
3. es findet keine Streuung und Reflexion an der Oberfläche der Probe statt.

In den meisten verdünnten Lösungen ist der Absorptionskoeffizient proportional zur Konzentration der Absorber. Ersetzt man $\alpha(\lambda)$ in Gl. 2.2 entsprechend und integriert, erhält man das Lambert-Beer'sche Gesetz, das die Lichtabsorption von Molekülen in verdünnten Lösungen beschreibt.

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda) C x} \quad (2.3)$$

C Konzentration

$\alpha(\lambda)$ Absorptionskoeffizient

x Länge des Absorptionspfades

Die Intensität nimmt dabei exponentiell mit der Schichtdicke ab. Das Lambert-Beer'sche Gesetz beschreibt den Wirkungsquerschnitt der Lichtabsorption durch Moleküle.

¹ Im Gegensatz dazu bezeichnet der Begriff Extinktionskoeffizient aber nur die Lichtschwächung durch reine Absorption.

Der molare Absorptionskoeffizient $\varepsilon(\lambda)$ ist definiert durch die Absorption A bzw. die Optische Dichte OD :

$$-\log T(\lambda) = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon(\lambda)Cx = A(\lambda) = OD \quad (2.4)$$

$\varepsilon(\lambda)$ molarer Extinktionskoeffizient (= molarer Absorptionskoeffizient) [$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]

und hängt somit mit α über

$$\varepsilon = \frac{\alpha}{\ln 10} \quad (2.5)$$

zusammen. Das Produkt aus molarem Extinktionskoeffizient, Konzentration und Schichtdicke bezeichnet man auch als Optische Dichte (OD). Die Optische Dichte bzw. Absorption ist im Gegensatz zur Transmission proportional zur Konzentration der Absorber und wird zur schnellen optischen Bestimmung von Konzentrationen in Lösungen benutzt. Der Extinktionskoeffizient ε ist materialspezifisch und von der Frequenz des absorbierten Lichts abhängig.

2.2 Elastische Streuprozesse

Bei einem elastischen Streuvorgang findet kein Energietransfer zwischen den Lichtquanten und der streuenden Materie statt. Die Frequenz bzw. Wellenlänge des einfallenden und gestreuten Lichts ist also gleich.

2.2.1 Rayleighstreuung

Befinden sich streuende Teilchen in einem elektromagnetischen Wechselfeld, so wird das elektronische System der Moleküle zu Schwingungen gleicher Frequenz angeregt. Jedes Molekül kann dabei als Hertz'scher Dipol² aufgefasst werden, der seinerseits elektromagnetische Wellen aussendet und die aufgenommene Energie abgibt.

Wenn ein Streupartikel nur aus wenigen Molekülen besteht, und für die Anregungswellenlänge λ

$$d \ll \lambda \quad (2.6)$$

² Die schnell bewegliche Elektronenwolke und die langsamen Kerne bilden die negativen und positiven Ladungen des Dipols. Unter dem Einfluss eines elektromagnetischen Wechselfeldes kommt es zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte, die mit dem Dipolmoment verknüpft ist:

$$\vec{p} = \int_V \vec{r} \rho(\vec{r}) d^3r$$

r Ortsvektor
 ρ Ladungsverteilung im Streuteilchen
 V Volumen des Streuteilchens

In der Folge schwingt das Dipolmoment entsprechend der Erregerfrequenz der Lichtwelle (erzwungene Schwingung) und strahlt dabei Licht derselben Wellenlänge ab.

gilt, sind die Elementarwellen von allen Dipolstrahlern des Streupartikels in Phase und interferieren konstruktiv. Der Streuquerschnitt nimmt mit der vierten Potenz der Frequenz des einfallenden Lichts zu.

2.2.2 Miestreuung

Steigt die Ausdehnung der Streuer in die Dimension der Wellenlänge an, so werden nicht mehr alle Bereiche in Phase angeregt und folglich emittieren die beteiligten Atome nicht mehr notwendigerweise in Phase.

$$d/\lambda \approx 1 \quad (2.7)$$

Von Gustav Mie wurde zuerst für die Streuung an dielektrischen Kugeln eine umfassende Theorie entwickelt. Danach lässt sich die Winkelverteilung allgemein aus Beiträgen einer Reihe von elektrischen und magnetischen Multipolen additiv zusammensetzen [Born 1972]. Diese Tatsache macht die theoretische Beschreibung wesentlich schwieriger als bei der verwandten Rayleigh-Streuung, die die gleichen physikalischen Grundlagen hat und als Grenzfall für kleine Partikelgrößen gilt.

In Teilbereichen des Streuers sind die Atome noch in Phase und stellen daher eine Anzahl von punktförmigen Streuern dar, die kohärent angeregt werden. Sie senden dann auch kohärente Wellen aus, die zur Interferenz fähig sind. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung lassen sich nun immer zwei Streuzentren finden, die sich im Abstand $\lambda/2$ voneinander befinden. Deren emittierte Elementarwellen interferieren destruktiv, und je nach Beobachtungsrichtung ergeben sich in der Gesamtheit Maxima und Minima. Die Intensität der Miestreuung wird von Größe und Form des streuenden Teilchens bestimmt. Auch bei kleinen Variationen des Durchmessers treten daher Intensitätsschwankungen auf. Abb. 2.1 gibt eine Übersicht der Intensitäts-Abhängigkeit von Rayleigh- und Miestreuung vom Durchmesser der Streupartikel.

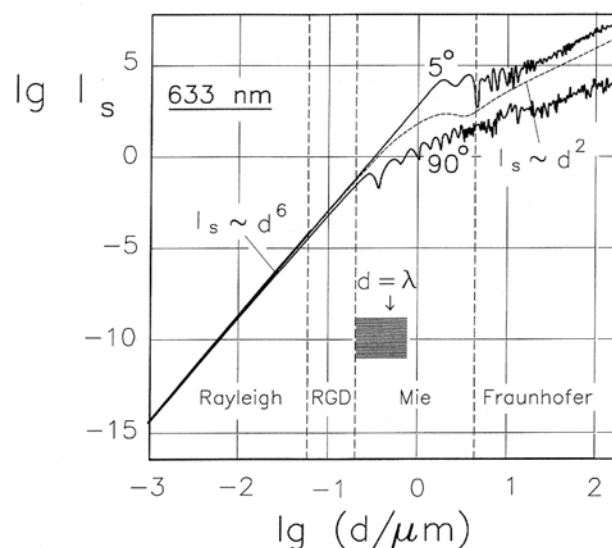


Abb. 2.1. Streuleistung in Abhängigkeit von der Partikelgröße bei monochromatischem Licht mit 633 nm. Die Durchmesserbereiche sind entsprechend der unterschiedlichen theoretischen Behandlung unterteilt (RGD = Rayleigh-Gans-Debye-Näherung). Der hier mit Fraunhofer bezeichnete Bereich wird oft auch als Bereich der geometrischen Optik bezeichnet und wird in dieser Arbeit zum Mie-Bereich gezählt. Deutlich zu sehen ist die Abhängigkeit der Miestreuung von Beobachtungswinkel (5° und 90°) und die großen Intensitätsschwankungen bei steigendem Tropfendurchmesser [Schmidt 2000].

Im Diagramm ist die Mie-Streuintensität für vertikale Polarisation aufgetragen. Die Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwelle ist dabei senkrecht zu der Ebene ausgerichtet, die aus einfallendem und gestreutem Wellenvektor aufgespannt wird. In diesem Fall steigt die mittlere Intensität proportional zum Quadrat des Durchmessers an. Ist das Licht horizontal zur Streuebene polarisiert, so steigt die Intensität im Mittel nur noch linear mit dem Durchmesser an, das Signal fluktuiert aber weiterhin bei Variation des Durchmesser.

Zudem findet man noch eine Abhängigkeit vom relativen Brechungsindex der Grenzfläche zwischen Streuteilchen und Umgebung. Steigt der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex infolge von Absorbieren, so findet eine Dämpfung der Signalfuktuation statt. Mie-Streuung hängt nur schwach von der Wellenlänge ab und wird von ihr unabhängig, wenn der Partikeldurchmesser die Wellenlänge übertrifft. Die Streuleistung ist sehr viel größer als bei Rayleigh-Streuung [Van de Houlst 1981] und laserinduzierter Fluoreszenz. Die Signalstärke der Mie-Streuung in Vorwärtsrichtung hängt charakteristisch vom Partikeldurchmesser ab (Abb. 2.2).

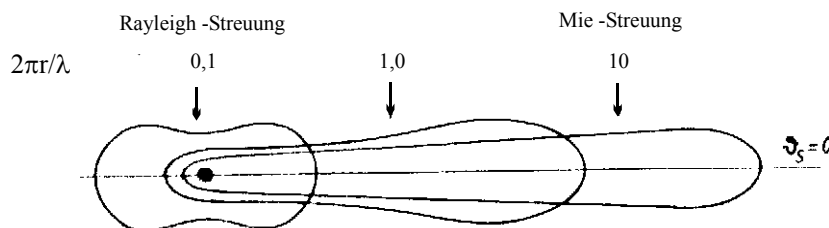


Abb. 2.2. Abstrahlungskeule bei Mie-Streuung (Polardiagramm): Abhängigkeit der Streuwinkel und Leistung vom Verhältnis Partikelgröße zu Wellenlänge. Bei Rayleigh-Streuung kann man noch die Abstrahlcharakteristik eines Dipols erkennen, mit steigendem Teilchendurchmesser wächst die Abstrahlung in Vorwärtsrichtung immer stärker an [Perkampus 1993].

2.3 Inelastische Streuung

Bei inelastischer Streuung von Licht wird vom beteiligten Molekül zunächst Energie absorbiert und dann in Form eines Lichtquants anderer Energie wieder abgestrahlt. Die abgestrahlte Lichtwelle hat dabei eine andere Wellenlänge als die anregende. Auf die beteiligten Prozesse Absorption, Energieumwandlung im Molekül und Emission wird im Folgenden näher eingegangen.

2.3.1 Absorption

Damit elektromagnetische Wellen und Moleküle in Wechselwirkung treten können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Energie $h\nu$ des absorbierten Photons muss genau der Energiedifferenz ΔE zwischen Grund- und angeregtem Zustand des beteiligten Elektrons entsprechen (Resonanzbedingung):

$$h\nu = \Delta E \quad (2.8)$$

- Es darf sich nicht um einen verbotenen Übergang handeln, d.h. das Übergangsmoment muss ungleich Null sein

Neben der Energiedifferenz als notwendiger Bedingung ist noch die Wahrscheinlichkeit, mit der Absorption stattfindet, entscheidend. In Molekülen gibt es je nach Größe und Struktur alle Zwischenstufen zwischen stark verbotenen und stark erlaubten Übergängen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind durch die elektronische Struktur von Anregungs- und Endzustand bestimmt und können quantentheoretisch berechnet werden. Experimentell kann man diese aus der Stärke der Absorption bestimmen.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im angeregten Zustand zu finden, ist für geringe eingestrahle Intensitäten proportional zur Intensität, zum Quadrat des Übergangsmomentes und zur Einstrahlzeit [Otter 1993]. Bei Fluoreszenz stellt sich durch die schnelle Emission (Abb. 2.3) ein stationärer Zustand bezüglich der Besetzung des angeregten Zustandes ein.

Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld

In einem einfachen Modell beschreibt man die Materie im Strahlungsfeld mit einem 2-Niveau-System. Das untere Energieniveau repräsentiert den Gleichgewichtszustand, das obere, energiereichere stellt den angeregten Zustand dar. Im Folgenden sind die verschiedenen Wechselwirkungsprozesse schematisch dargestellt:

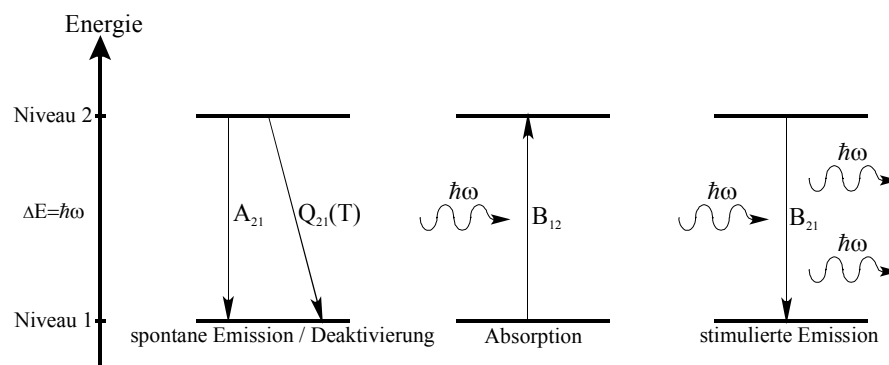


Abb. 2.3. Wechselwirkung von Strahlung mit Materie. A , B , Q sind die Einsteinkoeffizienten (Proportionalitätsfaktoren) für den jeweiligen Prozess.

Es gibt vier grundlegende Prozesse:

- **Induzierte Absorption:** Ist die Resonanzbedingung (Gl. 2.8) erfüllt, so führt Absorption eines Photons zur Anregung des Systems in den energiereicheren Zustand E_2 . Die Wahrscheinlichkeit, dass eine induzierte Absorption pro Zeiteinheit stattfindet, ist proportional zur Zahl der Photonen am Ort des Molekül oder anders ausgedrückt, zur spektralen Energiedichte.
- **Spontane Emission:** Spontane Emission findet unabhängig vom Strahlungsfeld statt. Das emittierte Photon der Energie $\Delta E = E_2 - E_1$ hat eine beliebige Richtung. Die mittlere Verweilzeit τ im oberen Energieniveau bezeichnet man als Lebensdauer des Zustandes. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist für das Molekül und den speziellen Übergang charakteristisch und beträgt τ^{-1} . Da die Emission statistisch erfolgt, liefert dieser Prozess nur inkohärente Strahlung.
- **Stimulierte Emission:** Sie tritt auf, wenn Licht geeigneter Energie $h\nu$ auf ein angeregtes Molekül trifft. Dabei wird ein Elektron im angeregten Zustand veranlasst, in den Grundzustand überzugehen. Die Energiedifferenz wird dann in Form eines Photons abgegeben, wodurch eine Verstärkung erreicht wird. Die erzeugte Lichtwelle hat gleiche Phasenlage und Richtung wie die eingestrahle. Beide Wellen sind

kohärent. Dieser Effekt wird im Laser ausgenutzt. Die Wahrscheinlichkeit ist wie bei der induzierten Absorption proportional zur Photonendicht am Ort.

- **Strahlungslose Deaktivierung:** Hierin sind verschiedene Effekte zusammengefasst, die jeweils die Anzahl der Moleküle verringern, die zur Lichtemission fähig sind. Es sind dies im Wesentlichen

stoßinduzierte Prozesse, eine genauere Beschreibung folgt in Kap. 2.3.4 und 2.3.5.2

2.3.2 Molekülstruktur und Farbe

Eine Substanz erscheint dann farbig, wenn ihre Elektronenhülle durch sichtbares Licht angeregt werden kann. Befinden sich alle Elektronen in gefüllten Schalen oder in stabilen chemischen Bindungen, so reicht die Energie des eingestrahnten Lichtes nicht aus, um die Elektronen auf ein höheres Energieniveau zu heben, der betreffende Stoff ist farblos (Alkane, NaCl). Die Farbigkeit beruht also auf der selektiven Absorption eines spektralen Anteils, während der Rest reflektiert und als Farbe empfunden wird (Komplementärfarbe). Die aufgenommene Energie wird dabei als Wärme wieder abgegeben.

Im Bereich der organischen Chemie tritt Farbe stets dann auf, wenn ausgedehnte π -Elektronensysteme vorhanden sind. So sind Polyene mit acht oder mehr lokalisierten Doppelbindungen farbig. Fortschritte im Verständnis der Farbigkeit organischer Moleküle brachte die Anwendung des freien Elektronengas-Modells, wie es von Sommerfeld für Metalle entwickelt wurde, auf Farbstoffmoleküle [Kuhn 1948]. Dabei wird das π -Elektronensystem als eindimensionales, freies Elektronengas aufgefasst, welches sich entlang der Kohlenstoff-Kette erstreckt. Damit konnte die Absorptionswellenlänge von Carbocyanin-Farbstoffen berechnet werden.

Eine andere Art der Farbigkeit beruht auf der Emission der zuvor aufgenommenen Energie in Form von Lichtquanten. Diese Erscheinung nennt man Phosphoreszenz oder Fluoreszenz und soll in Kap. 2.3.5 und 2.3.6 näher erläutert werden.

2.3.3 Energiezustände von Farbstoffmolekülen

Die von einem Molekül absorbierte Energie kann auf verschiedene Arten strahlungslos und unter Aussendung von Licht abgegeben werden. Photochemische Prozesse, bei denen das Molekül verändert oder zerstört wird, sollen hier nicht berücksichtigt werden. Das sog. Jablonski-Diagramm in Abb. 2.4 gibt vereinfacht die Energieniveaus eines organischen Farbstoffes wieder.

Klassische organische Farbstoffe zeichnen sich durch starkes Absorptionsvermögen im sichtbaren Spektralbereich aus. Es existieren daneben auch Farbstoffe mit Absorption im ultravioletten und nahinfraroten Spektralbereich, z.B. für die Verwendung als Laserfarbstoff [Brackmann 1997]. Befinden sie sich in einem elektromagnetischen Feld, so kann das Molekül ein Lichtquant absorbieren, die aufgenommene Energie führt zu einer Anregung vom Grundzustand S_0 in den ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 . Das Übergangsmoment dieses Prozesses ist üblicherweise sehr groß im Bereich von 1. Die Energiedifferenz dieses Übergangs – z.B. 2,29 eV für Rhodamin 6G – liegt so hoch, dass sie

nicht thermisch³ aufgebracht werden kann, aber andererseits leicht durch Lichteinstrahlung zu überwinden ist.

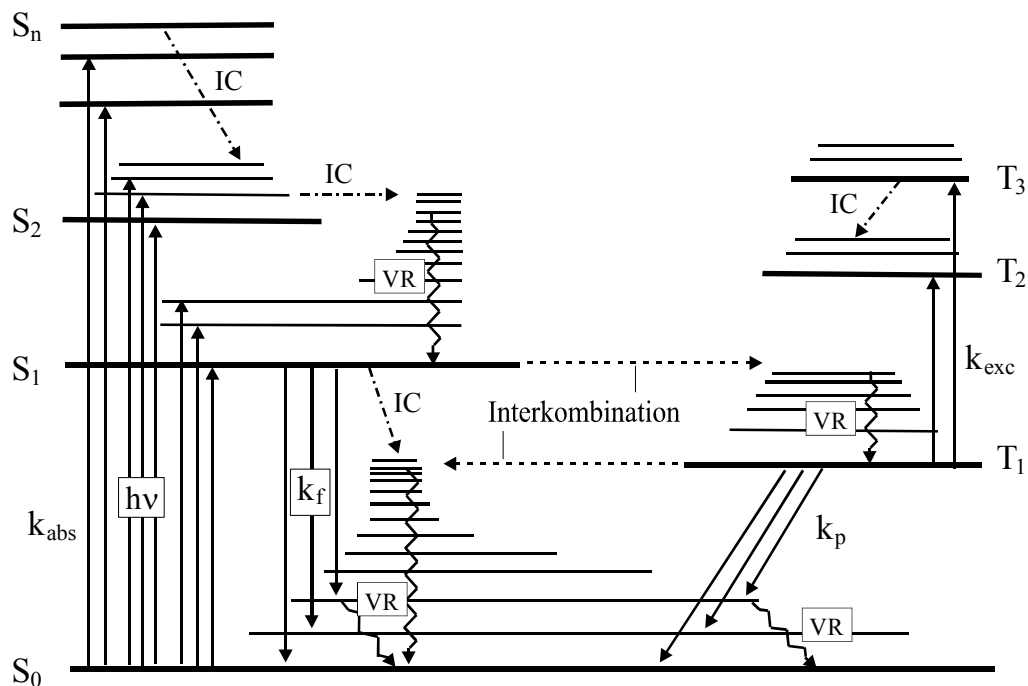


Abb. 2.4. Energieniveauschema eines organischen Farbstoffes (Jablonski-Diagramm). Zur Vereinfachung wurden keine Rotationsenergieniveaus eingezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstanten k sind die Reziprokwerte der Lebensdauern. S_i Singulett-Zustand, T_i Triplett-Zustand, IC Innere Umwandlung, VR Schwingungsrelaxation, k_f Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz (10^8 – 10^9 s⁻¹), k_p Geschwindigkeitskonstante der Phosphoreszenz (10^6 – 1 s⁻¹), k_{exc} Geschwindigkeitskonstante der Triplett-Triplett Absorption, k_{IC} Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Deaktivierung (10^{11} – 10^{13} s⁻¹), k_{abs} Geschwindigkeitskonstante der elektronischen Anregung (10^{15} s⁻¹), k_{VR} Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsrelaxation (10^{12} s⁻¹).

Im Gegensatz zu Atomen und kleinen Molekülen zeigen organische Farbstoffe keine definierten Absorptionslinien, sondern vielmehr eine breite Absorptionsbande, die sich über 100 nm und mehr erstrecken kann.

Farbstoffe sind große Moleküle, die aus vielen Atomen aufgebaut sind. Daher besitzt das Molekül eine große Anzahl von Freiheitsgraden, und es ist nicht verwunderlich, dass die elektronische Anregung mit einer Vielzahl von vibronischen und rotatorischen Übergängen verbunden ist, die ebenfalls die Resonanzbedingung (Gl. 2.8) erfüllen können. Durch die Anwesenheit eines Lösungsmittels (Kap. 2.3.6.1) kommt es schließlich zu einer Linienverbreiterung und folglich zur Überlagerung der ohnehin dicht liegenden Übergänge.

³ Die Boltzmann-Verteilung ergibt für das Besetzungsverhältnis (Rhodamin 6G) zwischen S_1 - und S_0 -Zustand bei 300 K :

$$\frac{N(S_1)}{N(S_0)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = 4,6 \times 10^{-36}$$

Erst bei extrem hohen Temperaturen von 5770 K würden sich 1% der Moleküle im angeregten Zustand befinden. Thermische Zersetzung findet aber schon bei weitaus geringeren Temperaturen (≈ 600 K) statt.

2.3.4 Strahlungslose Deaktivierung

Schwingungsrelaxation (vibrational relaxation, VR)

Durch Wechselwirkungen mit benachbarten Lösungsmittelmolekülen verliert das Molekül Schwingungs- und Rotationsenergie und relaxiert innerhalb von 10^{-12} s in Zustände, die sich im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden. Die Wahrscheinlichkeit der Zustände wird dabei durch die Boltzmann-Verteilung des jeweiligen elektronischen Zustandes S_n beschrieben. Die sogenannte Kasha-Regel beruht hierauf; sie besagt, dass ein Molekül in kondensierter Phase nur aus dem tiefsten elektronischen Anregungszustand heraus Licht emittiert.

Interkombination (Intersystem crossing, ISC)

Als Interkombination bezeichnet man einen Übergang, bei dem sich die Gesamtspin-Quantenzahl ändert. Bei einer gegebenen Elektronenkonfiguration liegt der Triplett-Zustand immer energetisch tiefer als der jeweilige Singulett-Zustand (Pauli-Prinzip). Der Übergang ist also energetisch erlaubt, allerdings durch Spin-Auswahlregeln verboten. Die Spin-Bahn-Kopplung begünstigt aber die Interkombination zwischen Singulett- und Triplett-System, und zwar um so stärker, je mehr Atome mit hoher Kernladungszahl zum Molekül gehören.

Die ISC-Rate liegt in vielen Fällen in der Größenordnung von k_f , kann aber stark durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Rhodaminfarbstoffen liegt die Interkombinationsrate k_{ISC} ca. 2 Zehnerpotenzen tiefer als die Fluoreszenzrate und kann vernachlässigt werden [Drexhage 1973]. Gerade bei der Entwicklung von Laserfarbstoffen wird eine möglichst geringe ISC-Rate angestrebt. Denn befindet sich ein Fluoreszenz-Molekül einmal in einem Triplett-Zustand, so fällt es wegen der langen Lebensdauer für weitere Emission während der Dauer des Pumpulaser-Pulses aus und der Farbstoff-Laser wird nicht effizient arbeiten.

Innere Umwandlung (Internal conversion, IC)

Es erfolgt ein Übergang vom S_1 -Zustand in ein Rotations-Schwingungsniveau gleicher Energie des Grundzustandes S_0 in typischerweise 10^{-11} – 10^{-13} s. Dieses ist seinerseits wiederum hochangeregt, die Energie wird im folgenden an benachbarte Lösungsmittelmoleküle abgegeben. Über Einfachbindungen angelagerte, frei drehbare funktionelle Gruppen begünstigen die Innere Umwandlung. So findet man z.B. bei Rhodamin B, das 2 drehbare Diethylamino-Gruppen enthält, eine von der Lösungsmitteltemperatur abhängige Fluoreszenzausbeute [Drexhage 1973]. Die Übergangsrates k_{IC} setzt sich additiv aus den Einzelbeiträgen der isoenergetischen Übergänge zusammen.

Triplett-Triplett Absorption

Jeder Farbstoff hat sein spezifisches T_1 – T_n -Absorptionsspektrum. Wegen der Langlebigkeit der Zustände kann es hier zur Absorption aus dem angeregten Zustand heraus bis zur Ionisation kommen, was Möglichkeiten zu chemischen Reaktionen eröffnet und zur irreversiblen Zerstörung des Farbstoffes führen kann. Auch ohne zerstörende Reaktionen wird die Fluoreszenzintensität drastisch verringert.

2.3.5 Phosphoreszenz

Als Phosphoreszenz bezeichnet man den Übergang $T_1 \rightarrow S_1$, bei dem ein Lichtquant $h\nu$ emittiert wird. Dieser eigentlich Spin-verbotene Übergang wird wieder durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Der Triplett-Zustand T_1 ist daher außerordentlich langlebig, die Lebensdauern liegen im Bereich von Mikrosekunden bis Sekunden. Allerdings dominiert in Lösungen eher die Stoßrelaxation mit Umgebungsmolekülen, sodass Phosphoreszenz fast ausschließlich in Festkörpern zu beobachten ist.

2.3.6 Laserinduzierte Fluoreszenz

Der S_1 -Grundzustand geht unter Aussendung eines Photons innerhalb von 10^{-8} - 10^{-9} s in einen Rotations-Schwingungszustand von S_0 über. Sofern damit noch nicht ein durch die S_0 -Boltzmann-Verteilung gegebener Zustand des thermischen Gleichgewichts erreicht ist, erfolgt die weitere Energieabgabe strahlungslos. Im allgemeinen ist daher die Energiedifferenz, d.h. die Energie der emittierten Strahlung, im Falle der Fluoreszenz höchstens gleich der absorbierten Energie $h\nu$. Das Maximum der Fluoreszenzintensität ist also gegenüber der Anregungswellenlänge rotverschoben (Stokes-Verschiebung). Das Emissionsspektrum kann aber durchaus auch Anteile enthalten, die kurzwelliger als die Anregung sind, wenn zusätzlich zur absorbierten Strahlung noch eine thermische Anregung in ein höheres Rotations-Schwingungsniveau stattfindet, bevor es zur Emission kommt (Anti-Stokes-Verschiebung). Bei entsprechender Länge eines Laserimpulses kann der Anregungs-Fluoreszenz-Kreislauf mehrfach durchlaufen werden.

Fluoreszenzquantenausbeute

Nicht jedes absorbierte Photon wird auch wieder in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert, eine Reihe von Prozessen führt dazu, dass die absorbierte Energie nicht mehr für die Fluoreszenzemission zur Verfügung steht. Für das Verhältnis von emittierter Energie in Form von Fluoreszenzlicht und absorbierten Energie der Begriff der Quantenausbeute Φ_F eingeführt:

$$\Phi_F = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}} = \frac{N_F}{N_A} \quad (2.9)$$

Der Wert von Φ_F gibt ein Maß für die Stärke der Fluoreszenz und wird weitgehend durch die individuelle Molekülstruktur bestimmt.

2.3.6.1 Beeinflussung durch das Lösungsmittel

Linienerweiterung

Wegen der Vielzahl der Atome in einem Farbstoffmolekül würde man ein ausgeprägtes und evtl. überlappendes Schwingungsspektrum erwarten. Allerdings hat die Solvathülle eines jeden Moleküls eine etwas unterschiedliche Struktur, die Wechselwirkungen Farbstoff-Lösungsmittel sind daher nicht einheitlich. Da man spektroskopisch immer eine Gesamtheit von Molekülen beobachtet, setzt sich das Spektrum aus allen Einzelbeiträgen zusammen und die Schwingungsübergänge sind stark verbreitert. Ein Linienspektrum kann man nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachten, wenn sich die umgebenden Hüllenmoleküle nicht mehr umorientieren können.

Lösungsmittelrelaxation

Durch elektronische Anregung dehnt sich die Elektronenwolke aus, vergrößert i.a. ihre Polarisierbarkeit und erniedrigt damit ihre Anregungsenergie. Das nun geänderte Dipolmoment führt zu einer Umorientierung der umgebenden Moleküle und Reorientierung der Kerne. Dies benötigt typischerweise 10^{-10} s und ist bis zur Emission abgeschlossen, so dass nun andere Potentialverhältnisse als bei der Absorption herrschen. Diese Lösungsmittelrelaxation senkt die Energie des angeregten Zustandes ab. Der Fluoreszenzübergang erfolgt entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip in einen S_0 -Zustand mit gleichen Kernkoordinaten wie beim S_1 -Zustand und auch gleicher Orientierung der Lösungsmittelmoleküle. Der neue Zustand befindet sich noch nicht im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung und ist daher gegenüber dem relaxierten Grundzustand energetisch angehoben. Damit hängt die Lage des Emissionsmaximums immer auch von Lösungsmittleigenschaften wie Viskosität und Polarität ab.

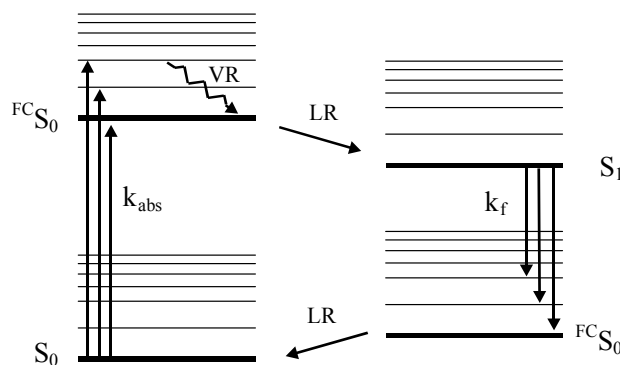


Abb. 2.5. Vereinfachtes Energieniveauschema mit Lösungsmittelrelaxation (LR). Der Index *FC* bezeichnet Zustände deren Kernstruktur entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip noch nicht relaxiert ist.

Solvatochromie

Da sich beim Übergang in den angeregten Zustand das Dipolmoment ändert, verändern sich auch je nach Polarität des Lösungsmittels die Emissions-/Absorptionsbanden. Diese Solvatochromie spielt bei Rhodaminfarbstoffen keine Rolle, da sie sich durch eine nur geringe Dipolmomentänderung auszeichnen [Sauer 1995].

2.3.5.2 Fluoreszenzlöschung (Quenching)

Neben den oben beschriebenen Prozessen können auch molekulare Interaktionen mit der Umgebung zu einer Entvölkerung des S_1 -Zustandes führen. In Frage kommen hierbei Energietransfer, Stoßlöschung und chemische Reaktionen.

Energietransfer kann stattfinden, wenn das Quench-Molekül sich in einem vergleichbaren oder niedrigeren Energiezustand befindet als jener, der gelöscht werden soll. Dazu ist kein direkter Kontakt der beiden Partner nötig (Dipol-Dipol-Transfer, [Förster 1948]). Das Akzeptormolekül befindet sich danach im elektronisch angeregten Zustand. Da sich in Lösungen die einzelnen Moleküle sehr nahe kommen, kann der Energietransfer sehr effizient sein, vorausgesetzt die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist größer als die Zeit, die zur Diffusion benötigt wird.



Nach [Förster 1948] ist eine weitere Voraussetzung, dass sich das Fluoreszenzspektrum des angeregten Moleküls und das Absorptionsspektrum des Akzeptormoleküls überlappen. Bei den hier untersuchten Systemen trifft dies nicht zu.

Löschung durch Sauerstoff: Molekularer Sauerstoff besitzt einen Triplett-Grundzustand. Kommt es zu einer Verbindung mit einem Farbstoffmolekül, so wird zunächst ein Komplex (Kap. 2.3.8) gebildet, der sich in einem angeregten Triplett-Zustand befindet.



Zerfällt dieser Komplex, befinden sich beide Monomere im Triplett-Zustand, sodass effektiv beim Monomer eine Singulett-Triplett-Umwandlung stattgefunden hat. Dabei hat Sauerstoff die Rolle eines Katalysators gespielt, die Anregungsenergie befindet sich nun in einem langlebigen Triplett-Zustand und ist für die Fluoreszenz verloren.

Hat **Stoßlöschung** stattgefunden, so sind beide Stoßpartner im elektronischen Grundzustand, lediglich die Translations-, Rotations- oder Vibrationsanregung hat sich verändert.



Zu den **chemischen Löschprozessen** gehören Komplex-Bildung, Protonen- und Elektronentransfer. Bilden Farbstoffmoleküle mit geeigneten Partnern einen Komplex, so stehen sie für eine Fluoreszenzanregung nicht mehr zur Verfügung. Der Komplex selbst lässt sich ebenfalls nicht anregen. Ebenso sind Elektronen- und Protonentransferreaktionen, die nur wegen veränderten elektronischen Eigenschaften nach Lichtabsorption stattfinden können.

2.3.7 Dimere

Ein weiterer Effekt, der die Fluoreszenz von Farbstoffen beeinflusst, ist die Bildung von Dimeren. Mit steigender Konzentration der Farbstoffmoleküle zeigen diese die Tendenz, sich zu Dimeren zusammenzulagern. Größere Ansammlungen sind prinzipiell möglich, jedoch wurden z.B. für Rhodamin B keine Trimere gefunden [Arbeloa 1982]. Das Absorptionsspektrum von Dimeren weist meist zusätzliche, starke Absorption bei kürzeren Wellenlängen als der eigentliche Farbstoff auf sowie eine schwächere Absorptionsbande bei längeren Wellenlängen. Die Fluoreszenz ist nur schwach oder gar nicht ausgeprägt. Das Monomer/Dimer-Gleichgewicht verlagert sich mit steigender Konzentration und abnehmender Temperatur zu den Dimeren. Der genaue Mechanismus der Dimer-Bildung hängt von den beteiligten Molekülen ab und ist noch nicht exakt geklärt. Elektrostatische Wechselwirkung zwischen den polarisierbaren Chromophoren oder den ionischen Molekülgruppen sowie Wasserstoffbrückenbindung wurde vorgeschlagen. Dimerisierung tritt bevorzugt in wässrigen Lösungen auf, organische Lösungsmittel sind dagegen auch bei hohen Konzentrationen wenig anfällig [Drexhage 1973].

Auswahlkriterien für Fluoreszenzfarbstoffe

Für die Anwendung von Fluoreszenzfarbstoffen als Laserfarbstoff oder als Tracer ist es wichtig, dass Energie effizient absorbiert und dann wieder möglichst vollständig in Strahlung umgesetzt wird. Um die

Verluste, die durch strahlungslose Deaktivierung entstehen, möglichst klein zu halten, stellen sich folgende Anforderungen:

- Die Struktur sollte starr sein, damit rotierende bzw. sich bewegende Molekülgruppen nicht zur inneren Umwandlung beitragen.
- Die Interkombinationsrate muss klein sein. Es darf also keine wirksame Spin-Bahn-Kopplung, etwa durch Einbau von Schweratomen entstehen.
- Kurze Fluoreszenzlebensdauern ermöglichen Mehrfachanregung innerhalb eines Laserpulses und reduzieren den Einfluss von Fluoreszenzlöschung (Quenching).

2.3.8 Photochemische Prozesse

Photochemische Reaktionen können erst dadurch stattfinden, dass sich ein beteiligter Reaktionspartner in einem elektronisch angeregten Zustand befindet. Die veränderte Struktur der Elektronenhülle mit anderen chemischen Eigenschaften macht die Verbindung möglich. Die in dieser Arbeit verwendeten Exciplexe gehören zu dieser Klasse und werden im Folgenden besprochen.

2.3.8.1 Exciplexe

Ein Exciplex⁴ ist ein Komplex, der nur mit einem elektronisch angeregten Molekül gebildet werden kann. Im Gegensatz zu Excimeren⁵ sind an der Verbindung zwei unterschiedliche Molekülsorten beteiligt. Die Verbindung ist nur im angeregten Zustand chemisch stabil.



Die Grundzustandkomponente Q löscht die Fluoreszenz des angeregten Monomers M^* durch die Bildung des Exciplexes, bevor das Monomer selbst emittiert. Daher wird der Grundzustandpartner auch als Quencher bezeichnet.

In Abb. 3.1 ist die potenzielle Energie von Excimer-Komponenten über dem Kernabstand aufgetragen, das gleiche Schema gilt auch für einen Exciplex. Nähern sich die zwei Moleküle im Grundzustand einander an, ist die schwache van der Waals-Anziehung die einzige Kraft, die zwischen ihnen wirkt. Bei zu geringem Abstand nimmt die repulsive Kraft zu.

Die Energie des gebundenen Exciplexes liegt unterhalb der Summenenergie der getrennt angeregten Komponenten, die Differenz entspricht der Bindungsenergie. Die dadurch geringere Energiedifferenz zum Grundzustand erklärt die gegenüber den Monomeren rotverschobene Fluoreszenz. Das Fluoreszenzspektrum eines Exciplexes ist breit und strukturlos, da die untere Potentialfläche des repulsive Grundzustands keine diskreten Niveaus besitzt.

Da der Komplex elektronisch angeregt ist, kann er die oben beschriebenen Prozesse wie Fluoreszenz, Phosphoreszenz und strahlungslose Deaktivierung durchlaufen, mit dem Unterschied, dass nach erfolgter Deaktivierung immer eine Dissoziation des Komplexes folgt.

⁴ excited complex

⁵ excited dimer

Die Bildung von Exciplexen unterliegt einer Gleichgewichtsreaktion. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich aus den Konzentrationen der Monomere und des Exciplexes nach Gl. 2.13 zu

$$K_A = \frac{[(MQ)^*]}{[M^*] \cdot [Q]} \quad (2.14)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante ist in folgender Beziehung enthalten:

$$K = \exp \frac{[\Delta S]}{R} \cdot \exp \frac{[-\Delta H]}{RT} \quad (2.15)$$

ΔS Änderung der Entropie
 ΔH Änderung der Enthalpie
 R Gaskonstante
 T Temperatur

Diese Temperaturabhängigkeit der Exciplexbildung und damit auch der Fluoreszenz eröffnen die Möglichkeit, mit dem Signalverhältnis von Exciplex/Monomer eine Temperaturmessung in Flüssigkeiten durchzuführen [Murray 1985, Parigger 1998].

2.4 Zerstäubung von Flüssigkeiten

2.4.1 Grundlagen der Sprayerzeugung

Sprays können auf unterschiedliche Weise gebildet werden. Je nach Anwendungsbereich wurden dafür spezielle Systeme entwickelt. Bei den einfachsten Systemen, den *Druckzerstäubern* tritt ein verdichtetes Fluid durch eine Düse aus. Am Düsenaustritt entstehen hohe Strömungsgeschwindigkeiten; aerodynamische und viskose Kräfte sorgen dann für die Tropfenbildung. Zur Anwendung kommen solche Zerstäubertypen in Motoren, Turbinen und beim Materialauftrag. Bei *Rotationszerstäubern* bringt man die Flüssigkeit in die Mitte einer rotierenden Scheibe oder Schale. Reibungs- und Zentrifugalkräfte beschleunigen das Medium und formen einen dünnen Film, der am Rand abreißt und Tropfen bildet. Dies wird z.B. für Verdunstungskühlung oder Sprühtrocknung verwendet. Bei *luftunterstützten Zerstäubern* wird die langsame Flüssigkeit von Luft hoher Strömungsgeschwindigkeit mitgerissen. Mit diesem Typ können z.B. in Industriefeuerungen auch hochviskose Medien zerstäubt werden. Bringt man in die unter Druck stehende Flüssigkeit noch zusätzlich Luft ein, wie dies beim *Effervescent-Zerstäuber* geschieht, so entspannt sie sich am Düsenaustritt schlagartig und fördert das Aufbrechen der Flüssigkeit in Tropfen.

Nicht nur das Design des Zerstäubers nimmt Einfluss auf das entstehende Spray, sondern auch andere Faktoren wie Viskosität und Druck des zu zerstäubenden Mediums sowie Dichte, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des umgebenden Gases.

2.4.1.1 Strahlzerfall

Der Mechanismus der Tropfenbildung ist bei den verschiedenen Zerstäubertypen etwas unterschiedlich, deshalb soll hier nur exemplarisch auf die in den Experimenten verwendeten Druckzerstäuber eingegangen werden. Der einfachste Zerstäubertyp ist die Rundlochdüse, wie sie z.B. für Dieseleinspritzungen

verwendet wird. Dort wird zunächst ein Flüssigkeitsstrahl erzeugt, dessen Durchmesser abhängig von der Bohrung der Düse ist. Entscheidend bei der Tropfenbildung ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Luft und Flüssigkeit. Die zur Zerstäubung notwendige Energie wird einzig aus der Druckenergie der Flüssigkeit gewonnen.

Man unterscheidet 4 Bereiche:

- **Rayleigh-Zerfall:** Bei vernachlässigbaren Relativgeschwindigkeiten tritt ein Flüssigkeitsstrahl aus der Düse aus, danach bildet die Oberflächenspannung achsensymmetrische Oszillationen der Strahloberfläche. Einzelne Bereiche zwischen Einschnürungen trennen sich ab und bilden polydisperse Tropfen, deren Durchmesser größer als der des Strahls ist (Abb. 2.6.a). Prägt man dem Strahl von außen eine periodische Störung auf, so kann man monodisperse Tropfen erzeugen. Dies ist das Funktionsprinzip eines Schwingblendengenerators (Kap. 3.3.1).
- **Kleine Geschwindigkeiten:** Effekte der Oberflächenspannung werden vergrößert, weil aerodynamische Kräfte der umgebenden Luft eine Druckverteilung aufbauen, die den Strahl wellenförmig einschnürt. Die Tropfendurchmesser sind im Bereich des Strahldurchmessers (Abb. 2.6.b).
- **Instabiler Zerfall:** Mit zunehmender Geschwindigkeit gewinnen die aerodynamischen Kräfte an Bedeutung, der Strahl wird sinuswellenartig verformt. Zunächst bilden sich Flüssigkeitsligamente, die dann in einzelne Tropfen zerfallen. Die Tropfendurchmesser sind kleiner als der Strahldurchmesser (Abb. 2.6.c).
- **Zerstäubung** (hohe Relativgeschwindigkeit): Der Strahl reißt unmittelbar am Düsenaustritt auf. Der Zerfallsprozess ist bereits in Düsennähe abgeschlossen. Die resultierenden Tropfen sind erheblich kleiner als der Strahl. Dies ist der normale Betriebszustand eines Druckzerstäubers.

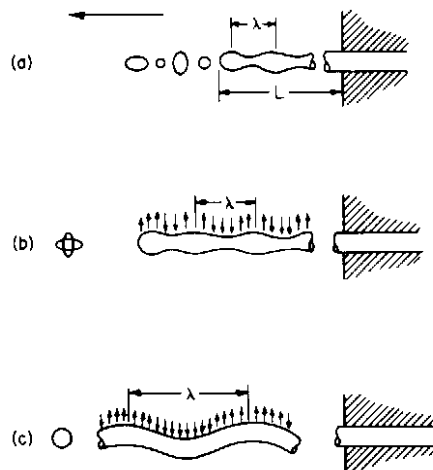


Abb. 2.6. Mechanismen der Tropfenbildung. (a) Rayleigh-Zerfall: Oszillationen der Strahloberfläche. Die Länge L bis zur Tropfenablösung ist von Viskosität und Geschwindigkeit abhängig. (b) Oszillationen unter Einfluss von Luftreibung. (c) Wellenförmiger Zerfall infolge aerodynamischer Kräfte. Nach [Lefebvre 1989]

2.4.1.2 Tropfenzerfall

Sofern zwischen den Tropfen und der umgebenden Luft noch ein genügend großer Geschwindigkeitsunterschied besteht, können diese sich infolge aerodynamischer Kräfte weiter zerteilen (*Sekundärer Tropfenzerfall*). Dies geschieht z.B. im Ansaugrohr eines Motors.

Entscheidend für einen Tropfenzerfall ist das Verhältnis der aerodynamischen Kräfte und der Oberflächenspannung. Viskose Kräfte können für Flüssigkeiten niedriger Viskosität wie Ethanol oder Kerosin vernachlässigt werden [Lefebvre 1989]. Je größer die aerodynamischen Kräfte, desto mehr wird der Tropfen verformt. Der Tropfen plattet sich ab und nimmt dabei fast Scheibenform an. In der Mitte kann sich in der Folge eine Blase bilden, während am Rand ein Flüssigkeitsring bleibt. Anschließend zerfallen Ring und Flüssigkeitsblase in kleinere Fragmente und Tropfen.

Die Bedingung für sekundären Tropfenzerfall ist erfüllt, wenn die Oberflächenspannung gerade so groß wie die am Tropfen angreifende aerodynamische Kraft ist:

$$\pi d_T \cdot \sigma = 0,5 \cdot C_T \cdot A \cdot \rho_L u_r^2 \quad (2.16)$$

d_T	Tropfendurchmesser
σ	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
C_T	Widerstandsbeiwert des Tropfens
A	Querschnittsfläche des Tropfens
ρ_L	Luftdichte
u_r	Relativgeschwindigkeit Tropfen – Luft

Formt man die Gleichung zu einer dimensionslosen Größe um, so erhält man die Weber-Zahl We :

$$We_{crit} = \frac{8}{C_T} = \left(\frac{\rho_L u_r^2 d_T}{\sigma} \right) \quad (2.17)$$

Die Weberzahl ist ein Maß dafür, ob in einem Spray ein sekundärer Tropfenzerfall aufgrund der am Tropfen angreifenden äußeren Kräfte möglich ist. Unterhalb der kritischen Weberzahl dominiert die Oberflächenspannung und der Tropfen ist stabil. Die kritische Weberzahl wird je nach äußeren Bedingungen unterschiedlich angegeben. In [Lefebvre 1989] findet sich für einen Tropfen, der sich im freien Fall in Luft befindet, eine Weberzahl von 22 und für einen plötzlich beschleunigten Tropfen eine kritische Weberzahl von 13.

2.4.2 Spraycharakterisierung

Sprays sind komplexe Systeme. Bedingt durch die Mechanismen der Sprayerzeugung erhält man ein Spektrum von Tropfengrößen, das um einen Mittelwert verteilt ist. Zu ihrer Beschreibung versucht man die Datenfülle auf wenige Parameter zu reduzieren. Einfache einparametrische Beschreibungsgrößen sind mittlere und repräsentative Durchmesser, Verteilungsdichtefunktionen benötigen mindestens zwei Parameter.

2.4.2.1 Verteilungsfunktionen

Eine Anzahlverteilung kann einen ersten Aufschluss über die Sprayeigenschaften geben. Da diskrete Tropfenereignisse beobachtet werden, fasst man die Tropfen mit Durchmesser d , die in einem Intervall der Breite $[d_i + \Delta d/2; d_i - \Delta d/2]$ liegen, zu einer Durchmesserklasse zusammen. Die Messwerte werden so in einem Histogramm repräsentiert. Der Übergang zu stetigen Funktionen, sogenannten Verteilungsdichtefunktionen, ergibt sich, wenn im Grenzfall die Klassenbreite gegen Null strebt.

Welcher Parameter über dem Tropfendurchmesser aufgetragen wird, entscheidet über das Aussehen der Verteilung. Geht man von einer Anzahlverteilung zur Volumen- bzw. Massenverteilung über, so verlagert sich das Maximum und die Fläche unter der Kurve zu größeren Tropfen hin, da diese wegen der d^3 -Abhängigkeit des Volumens den Hauptteil zur Masse beitragen. So hat z.B. ein einziger Tropfen von $100\ \mu\text{m}$ das gleiche Volumen wie 1000 Tropfen mit $10\ \mu\text{m}$. Eine weitergehende Behandlung der Verteilungsdichtefunktionen findet sich bei [Lefebvre 1989, Schäfer 1998].

2.4.2.2 Mittlere Durchmesser

Eine allgemeine Definition mittlerer Durchmesser lautet:

$$D_{ab} = \left[\frac{\int_{D_0}^{D_{\max}} D^a \left(\frac{dn}{dD} \right) dD}{\int_{D_0}^{D_{\max}} D^b \left(\frac{dn}{dD} \right) dD} \right]^{\frac{1}{a-b}} \quad (2.18)$$

D_{\max} obere Integrationsgrenze

D_0 untere Integrationsgrenze

Anschauliche Bedeutung haben z.B. :

- D_{10} Ergibt sich, wenn man alle Tropfendurchmesser mit ihrer jeweiligen Anzahl multipliziert und durch die Gesamtanzahl der Probe teilt. Dies ist gerade das arithmetische Mittel der Größenverteilung oder anders betrachtet so etwas wie ein „Schwerpunkt“ der Durchmesserverteilung. Eine Anwendung findet sich in der Tropfenverdampfung.
- D_{30} Analog zu D_{10} ist dieser das arithmetische Mittel der Volumenverteilung.
- D_{32} Auch Sauterdurchmesser (SMD) genannt. Ein Tropfen mit einem Durchmesser von D_{32} hat das gleiche Verhältnis von Volumen zu Oberfläche wie die gesamte Probe.

2.4.2.3 Repräsentative Durchmesser

Sie beziehen sich auf die Volumendichtefunktion und geben den Flächenanteil darunter bis zu dem jeweiligen Durchmesser an. Z.B. bedeutet $D_{0,5}$, dass 50% der gesamten Flüssigkeitsmenge des Sprays in Tropfen enthalten sind, die kleiner sind als der Durchmesser, der durch $D_{0,5}$ gegeben ist. Entsprechendes gilt für andere repräsentative Durchmesser wie $D_{0,1}$, $D_{0,9}$ usw. $D_{0,5}$ wird auch als *mass median diameter (MMD)* bezeichnet, hat aber eine völlig andere Bedeutung als der mittlere Durchmesser, der sich auf die Tropfenmasse und damit Volumen bezieht ($MMD \neq D_{30}$).

Mittlere und repräsentative Durchmesser reichen zur Charakterisierung eines Sprays nicht aus. So können Sprays mit unterschiedlicher Tropfenverteilung den selben repräsentativen Durchmesser haben. Daher sind weitere Beschreibungsgrößen nötig, die die Streubreite der Verteilung wiedergeben.

Welche Durchmesserkonvention gewählt wird, hängt letztendlich von der speziellen Anwendung ab. Zur Charakterisierung von Sprays in Verbrennungssystemen, in denen Stoffaustausch und chemische Reaktionen stattfinden, hat sich der Sauterdurchmesser als geeignet erwiesen. Nur er kann die Güte eines Sprays für Anwendungen mit Verbrennung wiedergeben. Dies sei an zwei Beispielen belegt:

- So kann etwa der MMD sinken, aber wenn sich gleichzeitig auch die Verteilungsbreite des Sprays ändert, kann der Sauterdurchmesser sogar steigen. Das Spray ist nicht notwendigerweise feiner zerstäubt, obwohl der charakteristische Durchmesser $D_{0,5}$ eine größere Menge von kleinen Tropfen vorgibt.
- Nun könnte auch die Verteilungsbreite sinken, d.h. dass die Verteilungsdichtefunktion mehr um $D_{0,5}$ konzentriert ist, das Spray also eher einem idealen, monodispersen System gleicht. Für eine Verbrennung von Tropfen ist es aber günstiger, wenn kleine Tropfen stärker repräsentiert sind. Der SMD steigt in diesem Beispiel, während der MMD keine Auskunft über diese Veränderung gibt.

2.4.3 Verdampfung von Tropfen und Sprays

Die Tropfenverdunstung von Kraftstoffen hat entscheidenden Einfluss auf Stabilität und Schadstoffbildung im Verbrennungsprozess. Die Verdampfung eines Tropfens im Spray beinhaltet Wärme- und Stoffaustausch-Prozesse, bei denen Energie durch Wärmeleitung oder Konvektion (Strömungen aufgrund Temperatur- bzw. Dichteunterschieden) zur Tropfenoberfläche gebracht wird und umgekehrt Dampf in den Gasstrom diffundiert oder durch Konvektion weggetragen wird. Die Verdampfungsrate hängt von Druck, Temperatur und Transporteigenschaften des Gases ab, sowie von Temperatur, Dampfdruck, Durchmesser und Relativgeschwindigkeit der Tropfen. Bei der Beschreibung der Verdampfungseigenschaften, bei denen der Stoffaustausch durch molekulare Diffusion dominiert wird, macht man normalerweise folgende Vereinfachungen:

1. Die Tropfen sind ideal sphärisch
2. Sie bestehen nur aus einem Stoff mit definiertem Siedepunkt
3. Wärmestrahlung ist vernachlässigbar

Nach der Einspritzung ist die Dampfphase um den Tropfen zunächst gering, der Tropfen heizt sich wie jeder andere kalte Gegenstand auf. Wegen der endlichen Wärmeleitfähigkeit in der Flüssigkeit herrscht im Innern eine niedrigere Temperatur als im Randbereich. Wenn die Tropfentemperatur steigt, so bildet sich nach und nach eine Dampfphase um den Tropfen heraus. Dies hat zwei Effekte:

1. Verdunstungswärme wird der Oberfläche entzogen
2. der ausströmende Dampf erschwert die Wärmezufuhr. Folglich sinkt die Aufheizungsrate und die Temperaturverteilung im Innern wird einheitlicher.

Während zunächst also nur ein Wärmetransfer in Richtung des Tropfens stattfindet, beginnt dann allmählich der Stoffaustausch vorzugsweise von der flüssigen in die gasförmige Phase. Nach einer gewissen Zeit (t_{hu} in Abb. 2.7) stellt sich ein konstanter Wert für die beiden Austauschraten ein. Dies wird als Gleichgewicht bezeichnet und bedeutet, dass die Oberflächentemperatur gleich der Siedetemperatur ist und weitere Wärmezufuhr in latente Verdampfungswärme umgewandelt werden kann.

Für leichtflüchtige Stoffe und geringe Umgebungstemperaturen trifft dieser Zustand für den größten Teil der Tropfenlebensdauer zu, für viele Kraftstoffe in Umgebungen hoher Temperatur und hohen Druckes kann allerdings die Aufheizphase nicht vernachlässigt werden.

2.4.3.1 Einstoffmodelle

D²-Modell

Ein einfache Verdampfungsmodell ist das D^2 -Modell. Es geht von der Annahme aus, dass die Flüssigkeit des gesamten Tropfens zunächst auf die Siedetemperatur aufgeheizt wird. In dieser Aufheizphase findet nur geringer Stoffaustausch mit der Umgebung statt. Im Anschluss daran wird alle weitere zugeführte Energie in latente Verdampfungswärme umgesetzt. In dieser stationären Phase der Tropfenverdampfung kann über die Verdampfungskonstante λ der momentane Durchmesser eines verdampfenden Tropfens mit seinem ursprünglichen verknüpft werden [Lefebvre 1989]:

$$D_0^2 - D^2 = \lambda_{st} t \quad (2.19)$$

mit der Verdampfungskonstante der Gleichgewichtszustandes

$$\lambda_{st} = \frac{d(D)^2}{dt}. \quad (2.20)$$

λ_{st} Verdampfungskonstante im quasistationären Zustand

D_0 ursprünglicher Durchmesser

Dies ist auch als das D^2 -Gesetz bekannt. Der Kurvenverlauf ist in Abb. 2.7 aufgetragen.

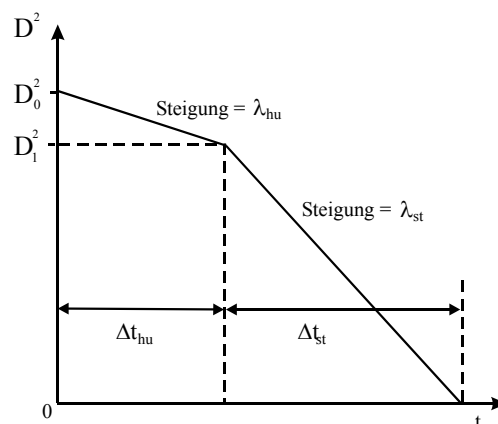


Abb. 2.7. Schema der zeitlichen Variation der Tropfendurchmesser während Aufheizphase (hu = „heat up“) und Gleichgewichtsphase (st = „steady state“).

Der λ -Wert steigt, wie in Abb. 2.8 ersichtlich, mit steigendem Umgebungsdruck, sofern die Umgebungstemperatur hoch genug ist (>800 K). Bei Temperaturen unterhalb 600 K sinkt die Verdampfungsrate mit steigendem Druck, da hier die vergrößerte Teilchendichte der Gasphase den Austritt weiterer Moleküle aus der Flüssigphase verhindert. Zwischen 600 K und 800 K ist λ nahezu druckunabhängig. Außerdem wird die Verdampfungsrate umso geringer, je höher der Siedepunkt einer Flüssigkeit liegt.

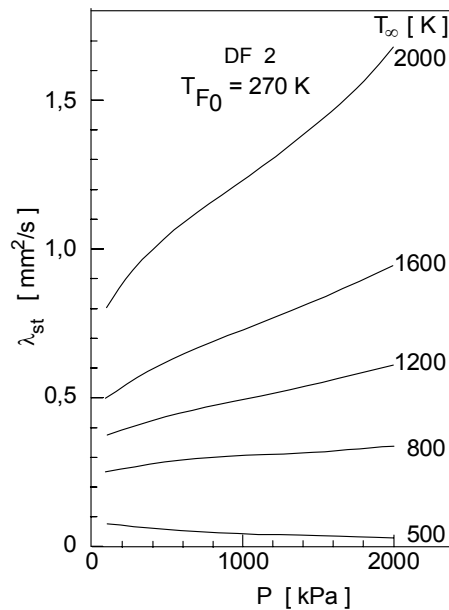


Abb. 2.8. Einfluss von Temperatur und Umgebungsdruck auf die Verdampfungskonstante (Gleichgewichtsphase). Dieselmotorkraftstoff, 270 K bei Einspritzbeginn [Lefebvre 1989].

Setzt man λ als konstant, d.h. bei fester Gastemperatur und Druck, und integriert Gl. 2.20 so erhält man

$$t_i = \frac{D_0^2}{\lambda} \quad (2.21)$$

Muss man die Aufheizperiode mitberücksichtigen, so setzt sich die Lebensdauer aus der Aufheizzeit und der Verdampfungszeit zusammen.

$$t_i = \frac{D_0^2 - D_1^2}{\lambda_{hu}} + \frac{D_1^2}{\lambda_{st}} \quad (2.22)$$

D_0 Anfangsdurchmesser

D_1 Durchmesser am Ende des Aufheizens

λ_{hu} Verdampfungskonstante während des Aufheizens

Das D^2 -Modell wird wegen seiner einfachen Implementierung oft benutzt, ist aber nur zur Beschreibung niedrig siedender Flüssigkeiten in hoher Umgebungstemperatur gut geeignet. Es versagt völlig, wenn die Tropfenverdunstung in einer Umgebungstemperatur unterhalb der Siedetemperatur berechnet werden soll. Da der Tropfen nie seine Siedetemperatur erreicht, findet im D^2 -Modell keine Volumenabnahme statt. Dazu benötigt man eine Beschreibung, die die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur der Tropfen berücksichtigt.

Uniform-Temperature-Modell

Beim diesem Modell wird die gleichzeitige Tropfenaufheizung und -verdunstung berücksichtigt. Aufgrund der Abhängigkeit der beiden Prozesse muss die Tropfentemperatur iterativ bestimmt werden. Die Wärmeleitfähigkeit des Tropfens wird als unendlich angenommen, Temperaturgradienten im Tropfen existieren nicht. Dieses Modell wird bei sehr kleinen Tropfen mit einer sehr hohen Wärmeleitfähigkeit in einer sehr heißen Umgebung verwendet.

Thin-Skin-Modell

Im Gegensatz dazu nimmt das Thin-Skin-Modell an, dass die Wärme im Tropfen überhaupt nicht transportiert wird. Es wird also nur die äußerste Schicht aufgeheizt und sogleich verdunstet, während das restliche Tropfenvolumen auf der Anfangstemperatur verbleibt. Die Annahmen dieses Modells sind nur dann annähernd erfüllt, wenn der Tropfen bei Beginn der Verdampfung bereits anfängt zu sieden. Daher wird das Modell für niedrigsiedende Flüssigkeiten bei moderaten Gastemperaturen eingesetzt [Prommersberger 1998].

2.4.3.2 Mehrkomponenten-Kraftstoffe

Mehrkomponenten-Kraftstoffe, das sind insbesondere reale Kraftstoffe, besitzen aufgrund ihrer Zusammensetzung keine einheitliche Siedetemperatur. Daher sind sie nur schwer numerisch zu beschreiben. Da die leichtflüchtigen Substanzen im Anschluss an die Aufheizperiode als erste verdunsten, findet im Tropfen eine ständige Veränderung der Zusammensetzung statt. Damit ändern sich auch die physikalischen Eigenschaften, was z.B. die Verdampfungsrate und die Stoffaustauschrate beeinflusst. Befindet sich nämlich die Umgebungstemperatur im Bereich der Siede- bzw. Oberflächentemperatur der Tropfen, so hat deren Veränderung einen weitaus höheren Einfluss auf den Stoffaustausch zwischen Tropfen und Umgebung als bei hohen Umgebungstemperaturen.

Das D^2 -Gesetz ist dann nicht mehr gültig, Messungen von [Roth 1997] zeigten ein nichtlineares Verhalten der Verdampfungskonstante λ , das sich im weiteren Verlauf der Rate der schwerflüchtigen Substanz annähert.

Mehrkomponentenmodelle

Hier wird eine Mischung aus mehreren Reinstoffen verwendet, um besonders bei langsamen Verdampfungsvorgängen in niedriger Umgebungstemperatur den Siedeverlauf des Kraftstoffs anzunähern.

Rapid-Mixing-Modell

Das Rapid-Mixing-Modell nimmt, wie der Name schon sagt, eine unendlich schnelle Vermischung der Komponenten an. Im Modell existieren weder Temperatur- noch Konzentrationsgradienten und es kann als eine Verallgemeinerung des Uniform-Temperature-Modells angesehen werden. Die Konzentration der leichtest flüchtigen Komponente an der Oberfläche besitzt während der kompletten Verdampfung den gleichen Wert wie im Tropfeninneren. Nach der vollständigen Verdunstung dieser Komponente wird der Verdampfungsprozess von der Komponente mit der nächsthöheren Flüchtigkeit bestimmt. Da die Transportprozesse innerhalb des Tropfens in der Realität keine unendliche Geschwindigkeit aufweisen, liefert dieses Modell eine obere Grenze für die tropfeninternen Transportgeschwindigkeiten.

Diffusion-Limit-Modell

Dieses Modell berücksichtigt die endliche Geschwindigkeit von Wärme- und Stofftransport, betrachtet aber Wärme- und Stofftransport als reinen Diffusionsprozess. Da im allgemeinen noch ein konvektiver Transportprozess vorhanden ist, liefert das Diffusion-Limit-Modell eine untere Grenze für die Geschwindigkeit des Transportes innerhalb der Tropfen. Nachteil des Modells ist der hohe Rechenaufwand für die Berechnung der tropfeninternen Gradienten [Prommersberger 1998].

Siedekurvenmodell

Das Siedekurvenmodell gehört zu den Realstoffmodellen und simuliert die Verdampfung von Tropfen mit experimentell ermittelten Stoffdaten. Dabei wird nur eine Flüssigkeitskomponente benötigt, deren Siedetemperatur im zeitlichen Verlauf der Verdampfung variiert, ähnlich einem Destillationsprozess. Das Modell nimmt eine einheitlichen Tropfentemperatur sowie einen diffusionsgesteuerten Stofftransport zur Tropfenoberfläche an. Bei schnellen Verdampfungsgeschwindigkeiten kann sich der Tropfen wegen der begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit nicht entmischen, die Zusammensetzung der Bestandteile bleibt konstant. Das Modell kann durch die Verbindung der thermophysikalischen Eigenschaften des Kraftstoffs mit der jeweiligen Siedetemperatur mit einer einheitlichen Tropfentemperatur rechnen. Das Siedekurvenmodell benötigt daher nur einen mittleren Rechenaufwand kann gut zur Berechnung von technischen Anwendungen, z.B. Kerosinverdampfung, eingesetzt werden.

3 Experimentelles

3.1 Lasersysteme

Lasers (*light amplification by stimulated emission of radiation*) sind leistungsstarke Lichtquellen, die aus der Spektroskopie nicht mehr wegzudenken sind. Besonderes Kennzeichen des Lasers ist ein kohärentes, monochromatisches Licht mit geringer Strahldivergenz. Ein Laser besteht immer aus einem Resonator, einem darin befindlichen laseraktiven Medium und einer Pumpquelle. Das Laserprinzip beruht auf der Erzeugung einer Besetzungsinversion im optisch aktiven Medium (z.B. Gasmoleküle). Dazu muss ein metastabiles Energieniveau existieren, das mit der Pumpquelle (z.B. Blitzlampe) angeregt werden kann. Emittierte Photonen werden an den Endspiegeln des Resonators reflektiert und können an weiteren angeregten Molekülen die Emission eines Photons induzieren. Dieses so emittierte Photon ist zum anregenden in Phase und kann wiederum selbst die Emission weitere Photonen induzieren. Es tritt also lawinenartige Verstärkung ein. Durch fortgesetztes Pumpen kann die Besetzungsinversion im Lasermedium aufrecht erhalten werden, die Lasertätigkeit setzt ein.

3.1.1 Excimerlaser

Die prinzipielle Funktionsweise eines Excimerlasers beruht darauf, durch eine elektrische Hochspannungsentladung aus einem Edelgas (Ar, Xe, Kr) und einem Halogen (F, Cl) Edelgashalogenidmoleküle zu erzeugen, die man als Excimere⁶ bezeichnet. Die gebräuchlichsten Systeme sind: ArF^* (193 nm), KrF^* (248 nm), XeCl^* (308 nm) und XeF^* (351 nm). Im Grundzustand können die Moleküle keine Bindung eingehen, der elektronisch angeregte Zustand des angeregten Edelgasatoms hat nun ein ungepaartes Elektron in seiner äußersten Schale und kann eine ionische Verbindung mit einem Halogenatom eingehen. Diese Moleküle haben nur eine geringe Lebensdauer ($\text{KrF}^* \sim 7$ ns), denn ein bindender Zustand existiert nur im elektronisch angeregten Niveau. Beim Übergang in den Grundzustand dissoziiert das Molekül und somit ist die Besetzungsinversion bereits durch die Erzeugung des Mediums hergestellt. Es kommt lediglich darauf an, durch die Entladung eine hinreichende Menge an Excimermolekülen zu erzeugen, um eine hohe Verstärkung des Laserlichts zu erlangen und so eine hohe Pulsenergie zu erreichen. Die Pulsdauer des Lasers wird durch die Dauer der Gasentladung bestimmt und beträgt 20 ns. Die Strahlung eines Excimerlasers zeigt nur geringe zeitliche und räumliche Kohärenz, da die Besetzungsinversion wegen der geringen Lebensdauer der Excimere nicht lange genug anhält, um mehrere Umläufe im Resonator zu erlauben.

⁶ „Excimer“ ist von „Excited Dimer“ abgeleitet, obwohl man unter einem Dimer eigentlich ein aus zwei identischen Atomen aufgebautes Molekül versteht. Ein heterogenes Molekül wie KrF^* würde eigentlich als „Excited Complex“ (Exciplex) bezeichnet.

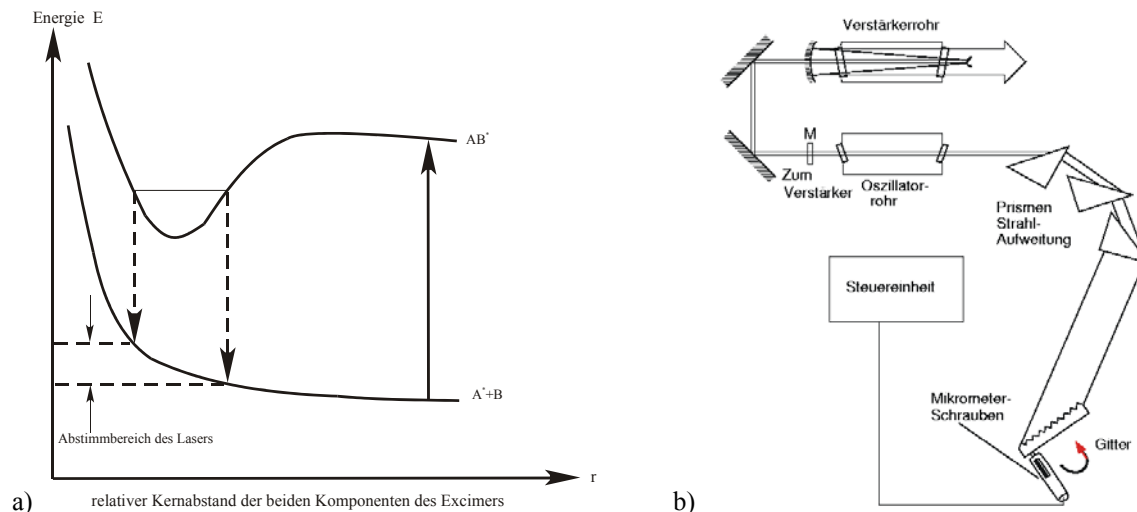


Abb. 3.1. (a) Potentialdiagramm des Excimers. (b) Aufbau des EMG 150 MSC mit Oszillator, Verstärker mit instabilem Resonator und abstimmbarem Gitter.

Der repulsive Grundzustand besitzt keine diskreten Energieniveaus, da quantenmechanisch ein freies Teilchen jede Energie annehmen kann. Dadurch lässt sich der Excimerlaser in einem (allerdings schmalen) Bereich von ca. 1nm kontinuierlich abstimmen (Abb. 3.1.a). Um Schmalbandigkeit der Laserstrahlung zu erreichen, muss man ein Gitter als wellenlängenselektives Element am Resonator anbringen. Dieses wird in der Praxis in hoher Ordnung (11) betrieben. Da man damit nur noch schwache Ausgangsleistungen erreicht, wird der Laserstrahl nun in einer zweiten Resonatorstufe nachverstärkt. Ist die Gasentladung in der Verstärkerstufe zeitlich auf den eintretenden Strahl abgestimmt, findet dort eine stimulierte Emission statt und der schmalbandige Strahl wird verstärkt. Es lassen sich Pulsenergien bis zu 250 mJ erreichen. Um die Weglänge im Verstärker noch zu erhöhen, verwendet man eine sogenannte instabile Resonatoroptik (Abb. 3.1.b). Dabei wird der vom Oszillator kommende Strahl, der einen kleinen Durchmesser besitzt, von einer kleinen Spiegelfläche auf dem Auskoppelspiegel zurückreflektiert und verlässt erst nach erneuter Reflektion und zwei zusätzlichen Durchläufen den Verstärker.

Im Experiment wird ein *EMG 150 MSC* von *Lambda Physik* mit KrF-Füllung ($\lambda = 248$ nm) und nachgeschalteter Ramanzelle verwendet (Kap. 3.1.). Deren Emission bei 276 nm wurde zu Voruntersuchungen an Fluoreszenztracern eingesetzt, die in Kap.6.3.2 in einem verdampfenden Kerosin-Spray verwendet werden.

3.1.2 Neodym-YAG Laser

Nd:YAG-Laser werden aufgrund ihres robusten Baus und wartungsarmen Betriebs zunehmend als Pumplaser oder für die Spektroskopie eingesetzt. Als Lasermedium dient ein mit Neodym dotierter Aluminiumgranat-Stab (Yttrium- Al_2O_3), bei dem etwa 1% der Y^{3+} -Ionen durch Nd^{3+} -Ionen ersetzt sind [Kneubühl 1995]. Als Pumpquelle dienen breitbandige Blitzlampen und in zunehmendem Maße Diodenlaser, die den Vorteil haben, die gesamte optische Pumpleistung in einem der oberen Energiebänder, die für das optische Pumpen benutzt werden, zu deponieren. Der energiereichste Übergang des Lasers emittiert im infraroten Spektralbereich bei einer Wellenlänge von 1064 nm (Abb. 3.2). Die Repetitionsrate blitzlampengepumpter Lasersysteme ist bauartbedingt auf weniger als 100 Hertz limitiert

(ein optimales Verhältnis von Ausgangsleistung zu Stabilität liegt typischerweise bei 10 Hz), diodengepumpte Systeme lassen sich mit Wiederholraten bis zu einigen Kilohertz betreiben.

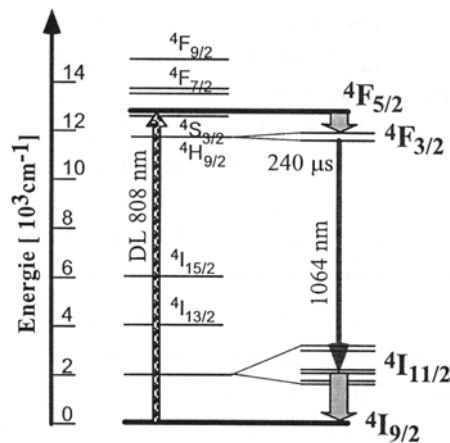


Abb. 3.2. Laserübergänge im Nd:YAG Kristall [Meschede]. Dargestellt ist die Anregung mit Diodenlaser (DL) bei 808 nm.

Beim optischen Pumpen mit einer Blitzlampe werden eine Reihe von Bändern mit Energien oberhalb der in Abb. 3.2 dargestellten angeregt, welche schnell in das obere Laserniveau (${}^4F_{3/2}$) relaxieren. Dieser metastabile Zustand hat eine Lebensdauer von $\tau = 240 \mu\text{s}$, da der Übergang zu den nächstniedrigeren Zuständen dipolverboden ist [Kneubühl 1995]. Mit Laserdioden lässt sich der Übergang ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ direkt anregen. Weil das untere Laserniveau ${}^4I_{11/2}$ durch einen schnellen strahlungslosen Übergang in das Grundniveau ${}^4I_{9/2}$ entvölkert wird, ist die Besetzungsinversion für die Lasertätigkeit hergestellt. Es handelt sich um einen Vierniveau-Laser.

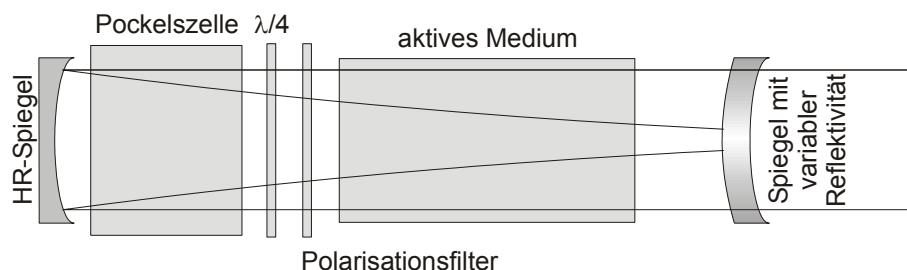


Abb. 3.3. Schematischer Aufbau des Q-Switch im Resonator des Nd:YAG-Lasers.

Des Weiteren befindet sich im Resonator ein Güteschalter (Q-Switch), der die Resonatoreigenschaften so lange abschaltet (niedrige Güte), bis die maximale Besetzungsinversion erreicht ist. Wird dann auf hohe Güte (hohe Verstärkung) geschaltet, kommt der Laserprozess in Gang und die gesamte optische Energie kann dann in einem kurzen Puls abgegeben werden. Ein solcher Schalter wird mit einer Kombination von Polarisator, $\lambda/4$ -Platte und Pockelszelle innerhalb des Laserresonators realisiert (Abb. 3.3). Die Pockelszelle ist ein doppelbrechender Kristall, der bei Anlegen einer Hochspannung ebenfalls wie ein $\lambda/4$ -Plättchen wirkt, ansonsten jedoch ein neutrales optisches Element darstellt. Nach Verlassen des Nd:YAG-Stabes wird der Strahl zunächst linear polarisiert und nach dem $\lambda/4$ -Plättchen in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt und zurückreflektiert. Die Pockelszelle ist dabei ausgeschaltet. Nach der $\lambda/4$ -Platte ist das Licht wieder linear polarisiert, aber die Polarisationssebene um 90° gedreht und wird am Polarisator

geblockt. Erst mit angelegter Spannung verhält sich die Pockelszelle wie ein $\lambda/4$ -Plättchen und das nun um zweimal 90° gedrehte Licht kann den Polarisationsfilter wieder passieren, der Q-Switch ist geöffnet.

Mit einem nachgeschalteten Verdoppler-Kristall (SHG, second harmonic generator) kann man die fundamentale Wellenlänge des Laserlichts von 1064 nm auf 532 nm halbieren. Um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten sind diese Kristalle temperaturstabilisiert, die Effizienz der Frequenzkonversion liegt bei etwa 50%. Durch Frequenzmischung dieses grünen Strahls mit der Fundamentalen in einem weiteren Kristall (THG, third harmonic generator) kann man eine Wellenlänge von 355 nm erzeugen, mit erneuter Kombination eines SHG lassen sich auch die 4. (266 nm) und 5. Harmonische (152 nm) erreichen.

In den Experimenten wurden verschiedene Nd:YAG-Systeme zur Fluoreszenzanregung von Rhodamin-Farbstoffen benutzt. Es wurde ein blitzlampengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (*B.M.Industries, Model 5013 COMP 10*) verwendet, der bei 532 nm vertikal polarisiertes Licht mit einer Pulsdauer von 5–7 ns bei einer maximalen Pulsenergie von 260 mJ erzeugt. Weiterhin kam ein *Quanta Ray GCR 180190-10 (Spectra Physics)* mit 500 mJ Pulsenergie bei 532 nm und ein *Powerlite 7000 (Continuum)* zum Einsatz.

3.1.3 Farbstofflaser

Farbstofflaser sind optisch gepumpte Laser, die sich durch einen großen Abstimmbereich auszeichnen. Obwohl die Fluoreszenzemission eines einzelnen Farbstoffs nur eine Lasertätigkeit im Bereich von einigen zehn Nanometern zulässt, kann durch die Anzahl der kommerziell erhältlichen Farbstoffe fast jede Wellenlänge im Bereich zwischen 300 und 1200 nm erreicht werden [Kneubühl 1995]. Der Wirkungsgrad ist allerdings im Vergleich zu anderen Lasertypen eher niedrig (10-20 %).

Der in dieser Arbeit benutzte *LDL 20515 (Laser Analytical Systems)* gehört zu den transversal gepumpten Farbstofflasern, d.h. der Pumplaserstrahl wird zu einer Linie fokussiert in die Farbstoffküvetten eingestrahlt. Damit entsteht Besetzungsinversion in einer dünnen Schicht direkt hinter dem Küvettenfenster und erzeugt zunächst einen schwachen Laserstrahl in der Oszillatorküvette. Die durch Beugung an einem verstellbaren Gitter (2400/mm) ausgefilterte gewünschte Wellenlänge wird dann bei einem zweiten Durchgang in der Oszillatorküvette vorverstärkt, durch ein Galileiteleskop aufgeweitet und schließlich im Hauptverstärker auf maximale Ausgangsleistung gebracht. Als Farbstoff wurde Rhodamin 6G in Methanol gelöst verwendet. Der Abstimmbereich dieser Anordnung geht von 550 bis 580 nm. Anschließend wird in dem verwendeten Lasersystem noch mittels eines Frequenz-Verdopplerkristalls die vom Farbstofflaser erzeugte Wellenlänge halbiert, sodass die Emissionswellenlänge im Experiment (Kap6.3.2) schließlich 284 nm bei einer Pulsdauer von 5 ns betrug. Dabei können Pulsenergien von etwa 20 mJ mit einer Pumpenergie des Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 532$ nm) von 200 mJ erreicht werden.

3.1.4 CO₂-Laser

Diese leistungsstarken Infrarotlaser werden vor allem in der Materialbearbeitung eingesetzt. Der CO₂-Laser ist ein Gaslaser, dessen Strahlung durch Schwingungsübergänge erzeugt wird. Das Lasermedium besteht aus Kohlendioxid (7%), Stickstoff (18%) und Helium (78%). Die Besetzungsinversion wird dabei durch direkte Anregung der CO₂-Moleküle oder durch Stoßanregung mit ebenfalls angeregten N₂-

Molekülen erreicht. Da der Unterschied der Energieniveaus beider Moleküle gering ist (Abb. 3.4), ist dieser Energietransfer sehr effizient. Außerdem ist das angeregte Stickstoff-Molekül metastabil und somit langlebig, da ein strahlender Übergang in den Grundzustand verboten ist (der angeregte Zustand befindet sich im Triplett-System).

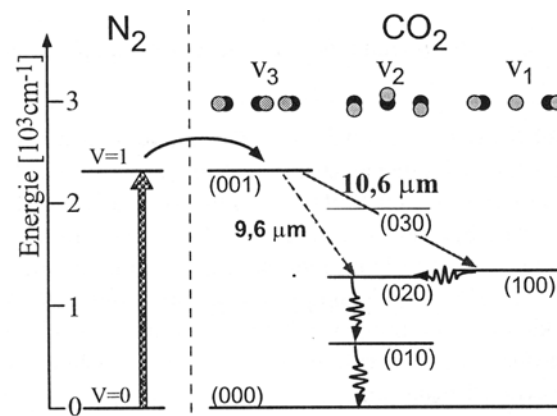


Abb. 3.4. Einige Schwingungsniveaus von CO_2 und N_2 , die beim Laserprozess benutzt werden. Zusätzlich sind die zugehörigen Normalschwingungen⁷ des CO_2 -Moleküls gezeigt: symmetrische (ν_1), antisymmetrische (ν_3) Streckschwingung und zweifach entartete Deformationsschwingung (ν_2). Nach [Meschede 1999].

Die zusätzlich vorhandenen Rotationsniveaus führen zu einer Vielzahl dicht beieinander liegender Übergänge, die sich mittels eines Gitters selektieren lassen. Übergänge, bei denen sich die Rotationsquantenzahl J um 1 erhöht, sind Übergänge des P-Zweigs, jene, bei denen J um 1 erniedrigt wird, gehören zum R-Zweig.

Die Kennzeichnung der Quantenzustände erfolgt mit drei ganzen Zahlen: die erste Zahl ist die Quantenzahl der symmetrischen Streckschwingung, die zweite die der Biegeschwingung, die dritte gibt das Anregungsniveau der antisymmetrischen Streckschwingung an. Das (020) und (100) Niveau liegen energetisch sehr dicht beieinander und koppeln (Fermi-Resonanz). Dies ist günstig für die schnelle Einstellung des thermischen Gleichgewichts (durch Stöße) mit dem (010) und (000) Niveau und sorgt damit für eine schnelle Entvölkerung des unteren lasergekoppelten Niveaus. Der strahlende Zerfall der (020) und (001) Niveaus würde bei einer Lebensdauer von einigen Millisekunden den Aufbau einer Besetzungsinversion nicht zulassen.

Eine Erhöhung der CO_2 -Gastemperatur hat eine verstärkte Besetzung der unteren Laserniveaus und damit eine Verringerung der Besetzungsinversion zur Folge. Um die Wärmeleitung zur Wand zu verbessern, wird dem Lasermedium Helium zugegeben. Außerdem trägt Helium als Stoßpartner dazu bei, die unteren Energieniveaus (010) und (000) zu entvölkern ohne das obere Laserniveau (001) zu beeinflussen. Somit wird die Besetzungsinversion erhalten.

Der benutzte Laser der Firma *Edinburgh Instruments, Modell PL6* wird mit einem kontinuierlichen Gasfluss betrieben, der Druck im Laserrohr sollte für optimalen Betrieb dabei ca. 25 mbar betragen. Die Wellenlängenabstimmung erfolgt mit einem Gitter (90 Linien/mm, Blazing für 10 μm), der Strahl hat einen Durchmesser von 10 mm und ist vertikal polarisiert. Die stärkste Linie erreicht 180 W

⁷ Normalschwingungen (Normalmoden) eines Moleküls sind von allen anderen Molekülschwingungen entkoppelt, d.h. sie beeinflussen sich gegenseitig nicht.

(Herstellerangabe) bei kontinuierlichem Betrieb, es sind insgesamt etwa 100 Linien in beiden Zweigen zugänglich.

Zur Überprüfung der emittierten Wellenlänge wurde ein Spektrum-Analysator (*Optical Engineering, Modell 16-A*) eingesetzt. Der von einem variablen Eintrittspalt begrenzte Laserstrahl wird von einem sphärischen Spiegel auf ein Gitter geleitet, das so angeordnet ist, dass nur Interferenzen 1. Ordnung auf den Spiegel zurücktreffen, von dort aus aber auf einen wärmeempfindlichen Bildschirm reflektiert werden. Um die infrarote Strahlung sichtbar zu machen, muss das Material mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden.

3.1.5 Argon-Ionen-Laser

Im Argon-Ionen-Laser werden mit einer Bogenentladung bei einem Druck von etwa 1 mbar einfach ionisierte Argonatome (Ar^+) erzeugt. Laserübergänge finden zwischen den angeregten Energieniveaus des Ar^+ -Spektrums statt (Abb. 3.5). Bei der Rückkehr in den Grundzustand wird schließlich UV-Strahlung emittiert und nach der Regeneration der Ionen an einer Elektrode stehen die Atome für den nächsten Laserprozess zur Verfügung. Die wichtigste Argonlaserlinie liegt bei 514 nm, es werden aber noch weitere im blauen und grünen Spektralbereich emittiert. Die Effizienz der Bogenentladung ist bedingt durch die hohe Ionisierungsenergie der Atome begrenzt, aber es lassen sich im kontinuierlichen Laserbetrieb hohe Verstärkung und Leistungen bis zu einigen Watt erreichen.

Vom hier benutzten Ar^+ -Laser (*Coherent, Innova 90*) wurden zwei Wellenlängen (514 nm und 488 nm) in die Sendeoptik des Phasen-Doppler-Anemometers (Kap. 3.4) eingekoppelt.

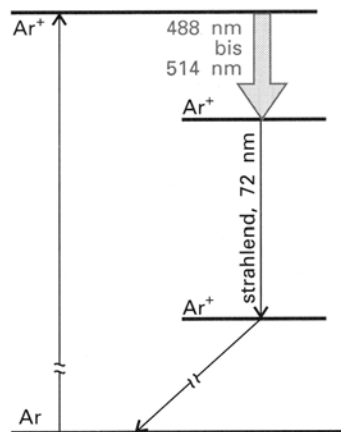


Abb. 3.5. Einfaches Termschema des Argon-Ionen-Lasers. Nach [Atkins 1990].

3.1.6 Ramanshifter

Hierunter versteht man eine mit einem Raman-aktiven Medium gefüllte Zelle, die eine für das Medium typische Frequenzverschiebung sowohl zu kürzeren als auch längeren Wellenlängen des eingestrahnten Lichts bewirkt, d.h. letztlich wird ein Gemisch mehrerer Frequenzen emittiert.

Moleküle mit anisotroper Polarisierbarkeit sind Raman-aktiv und die Wechselwirkung mit einem Photon führt zu inelastischer (Raman-) Streuung. Das Molekül kann einen Teil der Energie des Photons aufnehmen (Stokes-Prozess) oder dem gestreuten Photon einen Teil der Energie mitgeben (Anti-Stokes-Prozess). Die Intensität dieser spontanen Raman-Streuung ist um einige Größenordnungen kleiner als die

des anregenden Lasers. Überschreitet aber die anregende Laserenergie einen Schwellwert, so tritt stimulierte Raman-Streuung auf, deren Intensität in der Größenordnung des anregenden Lichts ist. Dies wird zur Erzeugung des frequenzverschobenen Lichts ausgenutzt. Der stimulierte Ramanprozess ist nichtlinear, da aus Gründen der Energie- und Impulserhaltung mindestens zwei Laser-Photonen beteiligt sind. Beeinflussende Faktoren sind der Ramanstreuquerschnitt, die Dichte der Moleküle in der Raman-Zelle sowie die Energiedichte des anregenden Feldes. Das gestreute Licht ist kohärent, die Polarisation wird nach dem Durchgang durch die Raman-Zelle um 90° gedreht. Die Konversionseffizienz für die 1. Anti-Stokes-Linie ist bei 3 bar Wasserstoff-Druck am höchsten [Bessler 2000].

Das erzeugte Frequenzgemisch der verschiedenen Stokes- und Anti-Stokes-Ordnungen wird mit einem Pelin-Broca-Prisma getrennt und die gewünschte Wellenlänge mit einer Blende separiert.

Die Frequenzverschiebung beim hier benutzten Raman-Medium Wasserstoff beträgt 4155 cm^{-1} , für die LIF Experimente wurde die 1. Antistokes-Linie benutzt. Mit der Pumpwellenlänge von 248 nm lag die 1. AS dann bei 276 nm. Das Licht wird mit einer Linse der Brennweite $f=700 \text{ mm}$ in die 900 mm lange Zelle fokussiert, um ausreichend hohe Energiedichten für den Ramanprozess zu erreichen. Das Austrittsfenster der Zelle war als Kollimationslinse mit $f=300 \text{ mm}$ ausgelegt. Brennweiten, Zellenlänge und Brechungsindex des Wasserstoffs bei Drücken von 2–5 bar sind damit zwar nicht optimal aufeinander abgestimmt, haben aber nur eine leichte Divergenz des Strahls zur Folge.

3.2 Detektionssysteme

3.2.1 CCD-Kamera

CCD ist die englische Abkürzung für charge-coupled device (zu deutsch etwa: ladungsgekoppeltes Bauelement). Es handelt sich dabei um ein (meist zweidimensionales) Halbleiterbauelement, das in jedem Bildpunkt (Pixel) eintreffendes Licht in ein analoges elektrisches Signal verwandelt. Damit erlaubt es die quantitative Detektion von Lichtintensitäten. Dieses Signal wird anschließend von einem Analog-Digital-Wandler in digitale Daten konvertiert. Dieser Prozess vollzieht sich in drei Stufen: Sammeln der Ladung während der Belichtung, Ladungstransport und die Umwandlung der Ladung in eine Spannung. Ein eintreffendes Photon erzeugt in der Halbleiterschicht des jeweiligen Pixels ein Elektron-Loch-Paar, das bei einem anliegenden elektrischen Feld getrennt wird, die Elektronen werden angesammelt. Da Elektron-Loch-Paare auch immer thermisch erzeugt werden, betreibt man CCD-Chips im allgemeinen gekühlt, um den Dunkelstrom, das sogenannte thermische Rauschen, zu minimieren. Das Schieberegister transportiert die angesammelten Ladungen, in dem durch Potenzialänderungen an Elektroden die Elektronen von Elektrode zu Elektrode weitergereicht werden. (Man kann sich das wie das Transportieren von Wasser mit einer Eimerkette vorstellen). An das Schieberegister ist ein Verstärker angeschlossen, der eine der Ladungsmenge proportionale Ausgangsspannung erzeugt. Diese Spannung enthält das Bildsignal und wird vom A/D-Wandler der Bildaufnahmekarte digitalisiert.

Die für die hochauflösenden Tropfenmessungen verwendete Kamera (*FlowMaster*, *LaVision*) ist für schnelle Doppelbelichtungen ausgelegt. Der CCD-Chip ist dabei so aufgebaut, dass jedes Pixel seinen eigenen Speicherbereich hat. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes erfolgt schneller, paralleler

Transport (~200 ns) der Ladungen. Erst nach der zweiten Belichtung erfolgt das Auslesen des gesamten Chips. Der Chip wird bei dieser Kamera auf -12°C gekühlt.

Tabelle 3.1. Technische Daten der benutzten Kamerasysteme [LaVision 2000]

Kamera	Detektierbarer Spektralbereich [nm]	CCD-Format [Pixel]	Pixel-Größe [μm]	Minimale Belichtungszeit [ns]	A/D-Wandler
CCD:					
FlowMaster	290 – 900	1280 x 1024	6,7 x 6,7	100	12 bit
ICCD:					
FlameStar 2F	190 – 900	576 x 384	36 x 36	5	14 bit
FlameStar 3	190 – 900	770 x 576	23 x 23	5	12 bit
StreakStar 2	190 – 900 370 – 900	384 x 278 ^a	52 x 52	100	14 bit

^a maximale Bildgröße, kann in einzelne Teilbereiche (Frames) unterteilt werden (s. auch Gl. 3.2)

Die in 3.2.2 beschriebenen bildverstärkten Kameras arbeiten nach dem Frame Transfer Prinzip. Dort dient ein vom einfallenden Licht abgeschirmter Bereich des Chips als vorübergehender Speicher. So kann das Bild während des langsamen Auslesevorgangs vor weiterem einfallenden Licht geschützt werden. Die Bildinformation würde durch zusätzliche Ladungen an falschen Stellen unschärfer werden. Andererseits lässt sich der Frame-Transfer, sofern er vor der Belichtung geschieht, ausnutzen, um die angesammelte Ladung (thermisches Rauschen) des Chips zu entfernen. Die in 3.2.2 besprochenen Kameras arbeiten mit dieser Technik.

3.2.2 ICCD-Kamera

Die flächenhafte Detektion von Fluoreszenz- und Streulichtsignalen wurde in den Experimenten mit einer bildverstärkten, digitalen Kamera durchgeführt, die den Nachweis kleinster Lichtmengen ermöglicht. Die Funktion der hier verwendeten Kameras (*StreakStar S*, *FlameStar II* und *FlameStar III*, *LaVision*) wird im Folgenden beschrieben und die wichtigsten Bauteile des Bildverstärkers sind in Abb. 3.6 dargestellt.

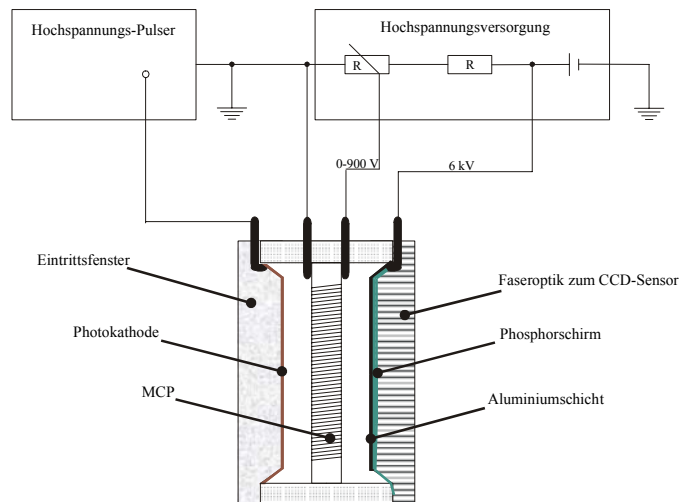


Abb. 3.6. Einstufiger Bildverstärker: Photoelektronen werden zur MCP (micro channel plate) hin beschleunigt, dort vervielfältigt und nach Passieren einer zweiten Beschleunigungsstufe auf dem Phosphorschirm wieder in Licht umgewandelt. Nach [Böckle 1998].

Zunächst wird das vom Beobachtungsvolumen ausgehende Licht durch eine geeignete Abbildungsoptik auf das Eintrittsfenster der Kamera projiziert. Als Eintrittsfenster dient eine auf Hochspannung gelegte Photokathode, aus der beim Auftreffen von Lichtquanten aufgrund des Photoeffekts Elektronen freigesetzt werden. Die Kathode ist zwischen 190 und 900 nm lichtempfindlich, die maximale Empfindlichkeit liegt bei etwa 400 nm. Die Elektronen werden für die Funktion des nachgeschalteten Bildverstärkers benötigt. Während der Belichtungszeit wechselt die Spannung von +50 auf -180 V, so dass Elektronen, welche aus der Kathode austreten, nur zu diesem Zeitpunkt den eigentlichen Bildverstärker erreichen können, während zur übrigen Zeit die Kamera „geschlossen“ ist. Da dieser erste Teil des Bildverstärkers nur bei angelegter Hochspannung durchlässig ist, wird die Dauer der Belichtung durch die Pulslänge der Spannung bestimmt. Es lassen sich minimale Belichtungszeiten von 5 ns erreichen. Damit kann man eine Beeinflussung des Signals durch Raumlicht oder spontane Leuchtprozesse (z.B. Flammen) weitgehend ausschließen, sofern man mit intensiven und kurzen Laserpulsen arbeiten kann.

Die Verstärkungseinheit ist als eine Vielkanalplatte („micro channel plate“, MCP) realisiert, die aus einer Matrix von 0,5 mm langen Bleikristallröhrchen mit einem Durchmesser von jeweils $10\ \mu\text{m}$ besteht. Die Kanäle sind leicht gegen ihre Längsachse verkippt, um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, dass ein Elektron auf der Kanalwand auftrifft. Das Funktionsprinzip jedes Einzelkanals ist das gleiche wie bei einem Photomultiplier: Ein eintreffendes Elektron wird entsprechend der eingeregelter Hochspannung (0-900 V) beschleunigt, durch weitere Kollisionen mit der Wand werden Sekundärelektronen erzeugt. Der Verstärkungsfaktor kann bis 1000 betragen.

Die in der MCP erzeugte „Elektronenlawine“ wird durch die angelegte Potentialdifferenz von ca. 6 kV erneut beschleunigt und trifft dann auf einen Phosphor-Schirm (P46) mit kurzer Abklingzeit (< 300 ns). Ein Glasfaserbündel (*Flamestar 2F*) bildet das entstehende grüne Licht des Phosphors auf den CCD-Chip ab, dessen Empfindlichkeit in diesem Wellenlängenbereich besonders hoch ist. Das Glasfaserbündel arbeitet dabei als „Inverter“, d.h. die Bilddiagonale der MCP wird auf die Diagonale der CCD abgebildet. Beim Phosphorschirm ist auf der innenliegenden Seite ein Aluminiumspiegel angebracht, der zum einen Phosphoreszenzlicht in Richtung der Faseroptik reflektiert und zum anderen Restlicht, das durch Photokathode und MCP gedrungen ist, zurückspiegelt. Bei der *Streakstar*-Kamera ist zwischen der MCP-

Verstärkereinheit und dem CCD-Chip noch eine zweite Verstärkerstufe enthalten, die sogenannte „inverter tube“. Dies ist eine Vakuum-Röhre mit Photokathode und Phosphorschirm am Ende, die mit einer konstanten Beschleunigungsspannung (24V) arbeitet. Gleichzeitig werden die Elektronen in dem inhomogenen Hochspannungsfeld fokussiert und man erreicht damit einen zusätzlichen Verstärkungsfaktor von ungefähr 35. Dies ist nötig, da bei Mehrfachbelichtung die Ladung, die der MCP von der Elektronenlawine entzogen wird, bei hoher Verstärkung nicht schnell genug aufgefüllt werden kann. Mit dem Nachverstärker ist es möglich, die MCP in niedriger Verstärkung zu betreiben, sodass die Signallinearität (counts/Photoelektron) in den Teilbildern gewahrt bleibt.

Die Digitalisierung der vom Chip gelieferten Spannungsinformation übernimmt die A/D-Wandlertarte des Steuerrechners (Pentium-PC), der auch die gesamte Triggerung tätigt. Das Auslesen erfolgt mit einer Digitalisierungstiefe von 14 bit (16384 Graustufen) bzw. 12 bit (4096 Graustufen, FlameStar III). Die digitalisierten Bilder können mit der Steuerungssoftware automatisch abgespeichert und auch bearbeitet werden.

Um Ladungsansammlung im Chip durch thermisches Elektronenrauschen zu unterdrücken, wird der CCD-Chip mit einem Peltierelement gekühlt und dessen Abwärme mittels eines Durchlaufkühlers abgeführt. In der Praxis arbeitet man mit Temperaturen um 5°C.

Eine Besonderheit bietet die *StreakStar*-Kamera: Dort kann der Belichtungsbereich des CCD-Chips (384x574 Pixel) zwischen 1 und 287 Zeilen variiert werden, indem mit einer beweglichen Blende („shutter“) zwischen Glasfaser und Chip der aktive Bereich verkleinert wird. Belichtete Bildbereiche („frames“) werden vor dem eigentlichen Auslesen zunächst auf dem Chip in den nicht aktiven Teil verschoben. Das nächste Teilbild kann unmittelbar danach aufgenommen werden. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Belichtungen hängt nur davon ab, wieviel Zeit für das Verschieben benötigt wird. Dies wird durch die Anzahl n der Zeilen bestimmt:

$$\Delta t = n \cdot 0,3 \mu\text{s} \quad (3.1)$$

Die Zahl der möglichen Teilbilder ist folglich auch eine Funktion der Zeilenzahl:

$$N_{\max} = \left[\frac{574}{n} \right]_{\text{ganzzahlig}} \quad (3.2)$$

Ist der gesamte Chip belichtet, erfolgt das Auslesen aller Zeilen. Dies geschieht systembedingt nur zu bestimmten Zeitpunkten (Videotakt, 50 Hz), wodurch die maximale Repetitionsrate für Bilderserien bzw. den Einzelbildmodus gegeben ist.

3.2.3 Imaging-Spektrometer

Das durch einen variablen Eintrittspalt einfallende Licht wird in dem verwendeten Spektrometer (*Acton Research, ARC 150, f=150 mm*) an einem Gitter (600/mm und 300/mm, Blaze-Wellenlänge 300 nm) gebeugt und auf einen externen Detektor gespiegelt. Senkrecht zur Wellenlängenachse (entlang des Spaltes) bleibt die Ortsauflösung erhalten. Als Detektor dient eine ICCD-Kamera. Die Zentralwellenlänge des Gitters lässt sich über einen Schrittmotor verstellen.

Bei Verwendung des 600/mm Gitters mit der eingesetzten ICCD-Kamera (*FlameStar II*) lag die Breite des abgebildeten Spektralbereichs im Experiment bei 280 nm.

3.2.4 Absorptionsspektrometer

Alle Absorptionsmessungen wurden an einem Zweistrahl-Photospektrometer (*Cary WinUV 100*) der Firma *Varian* durchgeführt. Dabei wird das von einer Deuteriumlampe und einem Monochromator erzeugte Licht in einem Strahlteiler geteilt, eine Referenz- und die Probenküvette werden gleichzeitig durchstrahlt. Die Detektion erfolgt mit zwei Photomultipliern, deren Abgleich mit der Messung einer Nulllinie (leere oder nur mit Lösungsmittel gefüllte Küvette) geschieht.

Um die Temperaturabhängigkeit von Spektren zu untersuchen wurden die Standard-Küvettenhalterungen gegen temperierbare ausgetauscht. Über einen Dreivegehahn war jeweils ein Heiz- und Kühlkreislauf angeschlossen, was einen schnellen Temperaturwechsel in beide Richtungen gewährleistete. Für Temperaturen unterhalb 15°C wurde zusätzlich noch der Probenraum mit Stickstoff gespült, um ein Beschlagen der Küvetten zu verhindern.

3.2.5 Fluoreszenzspektrometer

Die Fluoreszenzspektren wurden auf einem *LS-100* Fluoreszenzspektrometer der Firma *Photon Technologie International* aufgenommen. Die Strahlführung der Emissions- und Detektionsseite ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die aufgenommenen Spektren unterliegen noch der apparateeigenen Dispersion, die sich aus den Wellenlängenabhängigkeiten der Lampenintensität, der beiden Monochromatoren und des Detektionsphotomultipliers zusammensetzt. Das Gerät führt Korrekturen der Anregungs- und Emissionsseite durch.

Zur Normierung der Anregungsintensität wird mit einem Strahlteiler ein geringer Teil des Anregungslichts nach Passieren des Monochromators auf einen Referenzphotomultiplier gelenkt. Das auf der Emissionsseite detektierte Signal kann so auf Schwankungen der einzelnen Lampenblitze untereinander korrigiert werden. Die Software korrigiert zusätzlich noch das Spektrum der Xenon-Blitzlampe mit einer abgespeicherten Eichmessung. Die Korrektur der Emissionsseite (Monochromator und Photomultiplier) erledigt ebenfalls die Software mit einer in den Systemdateien vorhandenen Eichmessung.

Die Ein- und Ausgangsschlitze der Monochromatoren lassen sich zwischen 0 und 6 mm öffnen; mit einer Schlitzweite von 1 mm ergibt sich ein Bandpass von 4 nm. Für optimale Auflösung sollten der Ein- und Ausgangsschlitz gleich weit geöffnet sein. Zur besseren Auflösung der Spektren ist eine Integrationseinrichtung vorhanden, die eine bestimmte Anzahl von Lampenblitzen zu einer Monochromatorstellung aufsummiert und dann mittelt. Die Anzahl kann im Software-Menü eingestellt werden. Nach jedem Blitzlampentrigger findet eine 10 μ s lange Signalintegration statt und im Anschluss startet eine gleich lange Integrationsphase ohne die Lampe zu triggern. Mit dem so gemessenen Dunkelstrom wird die Untergrundkorrektur simultan durchgeführt.

Ein drehbarer 4-fach-Probenhalter kann über einen externen Umlaufkühler bzw. -heizer temperiert werden, die Probenkammer hat einen Anschluss für ein Spülgas, um das Beschlagen der Küvetten bei tiefen Temperaturen zu vermeiden.

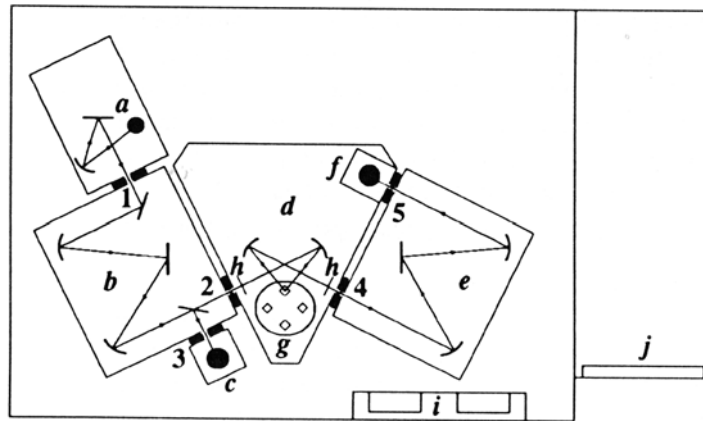


Abb. 3.7. Das *LS-100* Fluoreszenzspektrometer besteht aus Blitzlampe (a), Monochromator (b), Referenz-Photomultiplier (c), Probenkammer (d), Monochromator (e), Detektions-Photomultiplier (f). Die variablen Schlitze 2, 4 und 5 lassen sich zur Justage der Lichtmenge und Wellenlängenauflösung vom Anwender einstellen. (i) und (j) bezeichnen Schalter für verschiedene Betriebsmoden [PTI 1992].

3.3 Tropfen- und Sprayerzeugung

3.3.1 Der Schwingblendengenerator

Der eingesetzte Schwingblendengenerator (SBG) der Firma *Palas Aerosoltechnologie*, Typ *SBG 2000* ist ein Partikelgenerator, der es erlaubt, monodisperse Partikelgrößenverteilungen über einen weiten Größenbereich ($10 - >200 \mu\text{m}$) zu erzeugen. Aerosolgeneratoren mit dem hier zugrundeliegenden Funktionsprinzip der schwingenden Austrittsöffnung werden nach ihren Entwicklern auch Berglund-Liu-Generatoren genannt. Eine Prinzipskizze des Generatorkopfs zeigt Abb. 3.8. Zum Gesamtsystem gehören noch ein Frequenzgenerator sowie die Versorgungseinheit bestehend aus Flüssigkeitstank, zwei Feindruckreglern, Feinfilter und einem Spül- bzw. Rücklaufgefäß.

Das Funktionsprinzip des Tropfengenerators wird im Folgenden erklärt. Die zu dispergierende Flüssigkeit wird unter Druck durch eine Lochblende gepresst, wodurch ein feiner Flüssigkeitsstrahl entsteht. Dieser zunächst laminare Flüssigkeitsstrahl ist jedoch instabil und zerfällt in einem Abstand von der Austrittsöffnung in Tropfen unterschiedlicher Größe. Der Grund hierfür liegt in der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, denn ab einem bestimmten Tropfendurchmesser ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Tropfens günstiger als das des Zylinders (gleichen Volumens). Dies ist der Fall, wenn

$$d_T > \frac{3}{2} d_S \quad (3.3)$$

d_T : Tropfendurchmesser

d_S : Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls

Dem liegt zugrunde, dass die Flüssigkeitsmoleküle in der Umgebung von anderen Molekülen eine geringere potenzielle Energie als an der Oberfläche haben. Gleichzeitig beinhaltet Gl. 3.3, dass es einen Mindesttropfendurchmesser gibt, die Tropfen immer größer als der Durchmesser des Flüssigkeitsstrahls sind.

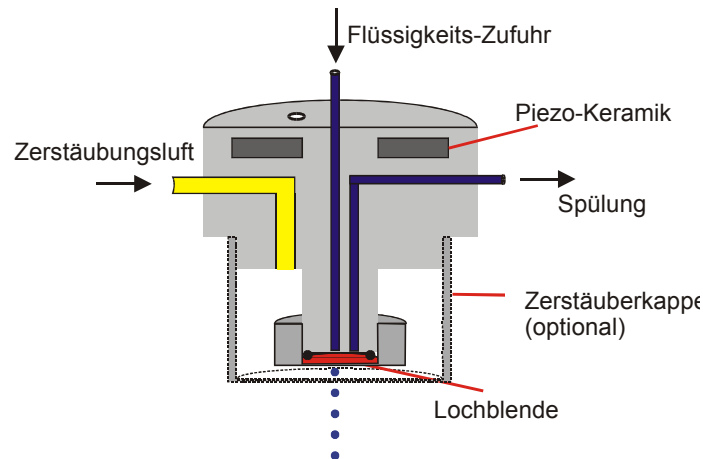


Abb. 3.8. Skizze des Schwingblendengenerators.

Um Tropfen gleichen Durchmessers zu erhalten, werden dem austretenden Flüssigkeitsstrahl nun von außen periodische Störungen aufgeprägt. Die Austrittsblende wird durch eine Piezo-Keramik in Schwingungen versetzt, dies erzeugt in äquidistanten Abständen Einschnürungen, zwischen denen sich die Tropfen bilden. Eine Momentaufnahme des Tropfenaufbruchs sieht man in Abb. 3.9.a.

Nicht alle Störwellenlängen führen zu einer monodispersen Tropfenkette. Der theoretisch maximal zugängliche Größenbereich [Esen 1997] liegt im Intervall

$$1,68 d_S \dots 2,19 d_S \quad (3.4)$$

Dies gilt streng genommen nur für niedrigviskose Flüssigkeiten wie z.B. Wasser oder Ethanol. Liegen stabile Betriebsbedingungen vor, kann man den Durchmesser über die Massenerhaltung aus dem Volumenstrom berechnen [König 1986]:

$$d_T = \sqrt[3]{\frac{6\dot{V}}{\pi f}} \quad (3.5)$$

\dot{V} Volumenfluss

f Frequenz der Störamplitude

Der Volumenstrom \dot{V} ergibt sich durch Betriebsdruck und Lochblenden-Durchmesser. Bei konstantem Druck wird die Tropfengröße also nur über die Anregungsfrequenz verändert. Dabei gibt die Lochblende den nach Gl. 3.3. möglichen, durch Frequenzvariation zugänglichen Bereich vor. Allerdings ist der Durchmesserbereich nicht kontinuierlich durchstimmbare, es existieren dazwischen immer Frequenzbereiche instabiler Zustände, die aus Schwingungseigenfrequenzen des Generatorsystems herrühren. So macht es bezüglich des nutzbaren Frequenzintervalls einen Unterschied, ob der Generatorkopf frei auf einer Halterung aufliegt oder fest montiert ist. Im zweiten Fall wird das Eigenschwingungsspektrum durch die nun größere Masse des Gesamtsystems, nun bestehend aus Generator und Halterung, verschoben sein.

Die Frequenzbereiche müssen für jede Blenden-Vordruck-Kombination und für jede Flüssigkeit einmal bestimmt werden, vor jeder Messung sollte aber immer noch eine Kontrolle stehen, da sich die Frequenzen durchaus um einige kHz verschieben können. Eine Tabelle mit Frequenzbereichen und zugehörigen Tropfendurchmessern findet sich im Anhang A.

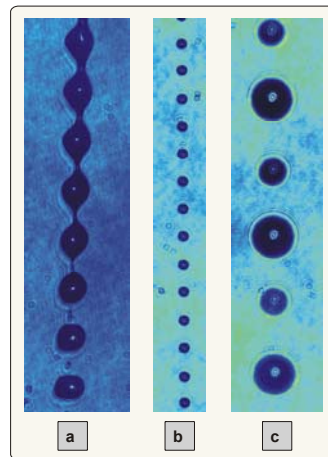


Abb. 3.9. (a) Periodische Einschnürungen des Flüssigkeitsstrahls führen infolge der Oberflächenspannung der Flüssigkeit zur Entstehung der Einzeltröpfchen. (b) Stabiler Betriebszustand, die Tröpfchen fliegen in einer Spur in konstantem Abstand. (c) Bei einigen (theoretisch möglichen) Frequenzen treten Resonanzen auf, so dass der Generator in einem instabilen Zustand läuft; es entstehen Tröpfchen verschiedener Größe, sog. Satellitentröpfchen.

Im Betrieb des SBG findet man nach dem Austritt der Flüssigkeit zunächst einen Bereich, in dem der Flüssigkeitsstrahl noch zusammenhängend ist, aber schon Einschnürungen auftreten. Man nennt die Wegstrecke, nach der der Zerfall des Flüssigkeitsstrahls in Tröpfchen abgeschlossen ist, *Zerfallslänge*. Im Anschluss daran liegt ein Bereich, innerhalb dessen die Tröpfchenkette eine regelmäßige Struktur aufweist (Abstand der Tröpfchen, Ausbreitungsrichtung). Nur innerhalb dieser *Kohärenzlänge* machen Messungen an der Tröpfchenkette Sinn. Die Kohärenzlänge wird durch Tropfengeschwindigkeit (Betriebsdruck) und Anregungsfrequenz beeinflusst. Im Anschluss an die Kohärenzlänge beginnt ein Bereich, in dem einige Tröpfchen koagulieren, d.h. langsame Tröpfchen werden von schnelleren eingeholt und bilden zusammen ein größeres, zunächst nicht sphärisches Partikel. Geschwindigkeitsunterschiede der Tröpfchen entstehen durch kleine Auslenkungen aus der Tröpfchenbahn, dort herrschen andere aerodynamische Verhältnisse als im Windschatten des vorausfliegenden Tröpfchens was schließlich zur weiteren Verlangsamung führt.

Neben instabilen Betriebszuständen, die polydisperse Tröpfchen erzeugen, gibt es auch solche, die zwar stabil sind, aber durch sogenannte „Satellitentröpfchen“ (Abb. 3.9.c) eine bidisperse Verteilung erzeugen. Die Kontrolle der Monodispersität kann über eine direkte, hochaufgelöste, stroboskopische Abbildung erfolgen oder mittels des Beugungsmusters einer monochromatischen Lichtquelle an der Tröpfchenkette [König 1986, Moon 1995]. Liegen am Kreuzungspunkt von Laserlicht und Kette monodisperse Tröpfchen vor, so ist auf einem Schirm, welcher die Vorwärtsstreuung an der Kette auffängt, ein ringförmiges Interferenzmuster zu erkennen (Abb. 3.10). Verantwortlich hierfür ist Fraunhofer-Beugung an den Tröpfchen, die für große (etwa $d > 5\lambda$), kugelförmige Teilchen und unpolarisiertes Licht eine Folge von Beugungsringen erzeugt. Dabei lenken kleine Tröpfchen zu größeren Winkeln hin ab, der Abstand der Ringe verringert sich also mit zunehmender Tröpfchengröße. Sind außerdem die Tröpfchen äquidistant verteilt, so ist zusätzlich ein Streifenmuster erkennbar, da die Tröpfchen in regelmäßigen Abständen ein Strichgitter bilden. Über den Abstand der Beugungsstreifen ist der Tröpfchenabstand

$$\Delta x = \frac{L\lambda}{\Delta s} \quad (3.6)$$

L	Abstand Tropfen – Schirm
Δs	Abstand Interferenzstreifen
Δx	Tropfenabstand
λ	Wellenlänge des Lichts

zugänglich und mit der Erzeugungsfrequenz lässt sich die Tropfengeschwindigkeit $v = f\Delta x$ berechnen.



Abb. 3.10. Fotografie des Interferenzmusters der monodispersen Tropfenkette. Das Licht eines Helium-Neon-Lasers wurde auf die Kette fokussiert ($f = 300$ mm) und auf einem Schirm in 3,5 m Entfernung beobachtet. Das ringförmige Muster entsteht durch Streuung an (sphärischen) Tropfen, das überlagerte Streifenmuster durch Interferenzen, da die äquidistanten Tropfen wie ein Beugungsgitter wirken.

Mit der optional einsetzbaren Zerstäuberkeappe kann die Tropfenkette verwirbelt werden, es entsteht ein Spray. Der SBG arbeitet dann nach dem Prinzip eines Druckzerstäubers. Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Flüssig- und Gasphase und die damit verbundenen Scherkräfte bewerkstelligen die Zerstäubung. Obwohl das Spray polydispers ist, lässt sich über die Regelung des Zerstäubungsluftdrucks und damit der ausströmenden Luftmenge bzw. der Luftgeschwindigkeit eine reproduzierbare, variable Tropfengrößen-Verteilung erzeugen.

Wann ein stabiler Betriebszustand vorliegt und in welchem Bereich der Tropfenkette man letztendlich monodisperse, äquidistante Tropfen vorfindet, hängt von vielen Einflussgrößen ab. Bei [Moritz 1999] finden sich einige Untersuchungen bezüglich der Änderung einiger Betriebsparameter.

- Vordruck: ein höherer Druck bedeutet auch eine größere Geschwindigkeit der Tropfen. Der Bereich der möglichen Störwellenlängen verschiebt sich zu kleineren Werten, die Generatorfrequenz somit zu höheren Werten. Die Bereiche der Störwellenlänge bzw. -frequenz liegen um einen optimalen Wert herum. Die Geschwindigkeit steigt linear mit dem Druck an.
- Generatorfrequenz: eine größere Frequenz bedeutet mehr Störungen pro Zeiteinheit, die sich in kleinerem räumlichen Abstand auf dem Flüssigkeitsstrahl befinden. Es entstehen kleinere Tropfen. Eine Frequenzänderung hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Tropfengeschwindigkeit.
- Blendendurchmesser: kleinere Blendenöffnungen bedeuten kleinere Tropfen sowie geringere Austritts-Geschwindigkeiten. Der Zerfall der Tropfenkette beginnt näher am Düsenaustritt.
- Flüssigkeitsmedium: mit abnehmender Dichte findet man kleinere Tropfengeschwindigkeiten. Bei gleichem Volumen nimmt der Impuls der Partikel ab, die relative Größe der Reibungskräfte steigt, die Teilchen werden schneller gebremst.

□ Störampplitude: Eine höhere Spannung der Störampplitude bewirkt eine größere Störung, der Tropfenaufbruch geht schneller vonstatten und die Zerfallslänge verkürzt sich.

Auch die Form der angelegten Spannung kann den Tropfenaufbruch beeinflussen. Nach [Moritz 1999] bewirkt eine Rechteckspannung einen besseren Zerfall als eine Sinusspannung. Im Falle der benutzten Flüssigkeiten (Ethanol, Cobersol) war kein signifikanter Unterschied festzustellen. Mit welcher Spannungsform bei den jeweiligen Betriebsbedingungen die besten Ergebnisse erzielt werden können, muss von Fall zu Fall ermittelt werden.

Neben der Dichte des Tropfenmediums spielen auch noch die Viskosität, Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit eine Rolle. Wie diese Eigenschaften die Qualität der Tropfenerzeugung beeinflussen, ist nicht genau bekannt. So gibt es z.B. große Probleme bei der Tropfenerzeugung mit Styrol, das bis auf die elektrische Leitfähigkeit in etwa ähnliche Stoffeigenschaften wie Ethanol hat [Esen 1999].

3.3.2 Der Medikamenten-Vernebler

Mit diesen Strahlverneblern werden normalerweise Arzneimittellösungen in feine Sprühnebel verwandelt, sodass der Patient das Medikament direkt in die Lunge einatmen kann. Die von Medikamentenverneblern erzeugten Tropfendurchmesser betragen nur einige Mikrometer: 0,5–2 μm für eine Platzierung des Aerosols in den Alveolen⁸, 5 bis etwa 10 μm für eine Behandlung der oberen Atemwege [Beatmungsprodukte 1998].

Die Aerosolerzeugung im Zerstäuber funktioniert folgendermaßen: Die Zerstäuberdüse ragt in einen Luftstrom hinein, dessen statischer Druck kleiner ist als der Druck, unter dem die Flüssigkeit steht. Daher wird Flüssigkeit in den Luftstrom hineingesaugt und dabei zerstäubt. Dabei handelt es sich um ein sehr einfaches System mit einem Druckanschluss und einer Austrittsöffnung für das Aerosol.

Die Einfachheit der Bedienung sowie die Dichte des Aerosols machen Vernebler zum idealen Testobjekt für Testmessungen bezüglich Farbstoffkonzentrationen, Laserenergie und Eigenschaften der optischen Filter. Es wurde ein *Inspiron 002305 Nebulizer* von *Intertech Resources* verwendet.

3.4 Phasen-Doppler-Anemometer (PDA)

Ein PDA-System kann in Echtzeit Geschwindigkeit und Größe von Einzelpartikeln (Tropfen) messen. Es handelt sich um eine optische Messtechnik, die nicht kalibriert werden muss und sphärische Partikel von 1 μm bis zu einigen Millimetern Größe messen kann. Weitere Größen wie repräsentative und mittlere Durchmesser und Volumenfluss werden aus den Rohdaten errechnet. Die Technik stellt eine Punktmessung dar. Durch die Wahl des Messgitters kann man Felder mit hoher räumlicher Auflösung erfassen. Das Messvolumen wird dabei von zwei gekreuzten Laserstrahlen gebildet, die sich unter einem Winkel schneiden. Im Kreuzungsbereich entsteht ein streifenförmiges Interferenzmuster, d.h. die Intensitätsverteilung verläuft periodisch. Durchquert ein Partikel das Messvolumen, so ist dem gestreuten Licht die gleiche Intensitätsverteilung aufgeprägt (Abb. 3.12). Im einfachsten Fall detektiert man mit 2 Detektoren (Photomultiplier). Im angeschlossenen Signalprozessor kann aus der Phasenverschiebung der

⁸ In den Alveolen findet der Gasaustausch in der Lunge statt

beiden Detektorsignale der Durchmesser der Partikel bestimmt werden, aus dem zeitlichen Abstand der „bursts“ eines Streueignisses ergibt sich die Geschwindigkeit.

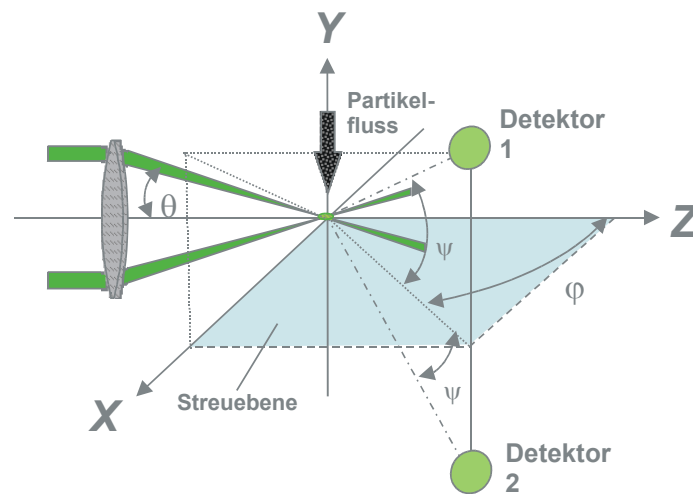


Abb. 3.11. Prinzip des PDA-Aufbaus mit zwei Detektoren. Die Streuebene wird von den optischen Achsen von Sender und Empfänger aufgespannt und ist senkrecht zum Partikelfluss. Die beiden Detektoren sind um den Winkel Ψ aus der Ebene nach oben bzw. unten ausgelenkt, die optische Achse des Detektors ist um den Winkel Φ gegen den Sendestrahle gedreht [Dantec 2002].

Zum Einsatz kam ein *Dantec* PDA-System (57X10 mit Signalprozessor 56N10). Als Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser (Kap. 3.1.). Zwei Wellenlängen (514 und 488 nm) werden separiert und in jeweils zwei Strahlenpaare aufgespalten. Die Strahlenpaare sind um 90° gegeneinander gedreht und erzeugen im Messvolumen zwei unterschiedlich orientierte Interferenzmuster entsprechend den beiden Wellenlängen. Die vom System primär gemessenen Größen eines Einzelereignisses sind der Partikeldurchmesser (bei sphärischen Partikeln, allgemein: der Krümmungsradius der Oberfläche) und zwei Geschwindigkeitskomponenten (v_y und v_x entsprechend Abb. 3.11). Weitere Größen, wie z.B. repräsentative Durchmesser, werden nach statistischer Auswertung aller validierten Ereignisse gewonnen.

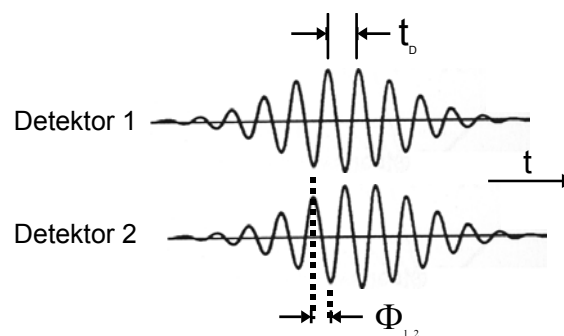


Abb. 3.12. Dopplersignal einer Partikel. Wegen der gaußförmigen Intensitätsverteilung der interferierenden Laserstrahlen nimmt die Intensität zum Rand hin ab. Aus dem Abstand zweier „bursts“ eines Detektorsignals ergibt sich mit dem bekannten Streifenabstand im Messvolumen die Geschwindigkeit, aus dem zeitlichen Abstand $\Phi_{1,2}$, in dem das Signal die beiden Detektoren erreicht, der Durchmesser.

Bei einem stationären Interferenzmuster wäre die Dopplerverschiebung der Frequenz des gestreuten Lichts für Partikelgeschwindigkeiten gleichen Betrags, aber unterschiedlicher Richtung nicht eindeutig. Deshalb wird jeweils ein Teilstrahl der beiden Wellenlängen in einer Bragg-Zelle frequenzverschoben, sodass das Interferenzmuster „wandert“, d.h. ein ruhendes Streuteilchen bereits einen Signal-Burst mit der

Shiftfrequenz erzeugt. Die Differenz der gemessenen und verschobenen Frequenz macht dann die Geschwindigkeit eindeutig.

Die vier Teilstrahlen werden in eine Lichtleiter eingekoppelt und zur Sendeoptik transportiert. Die Sendeoptik besteht im Prinzip aus einer Linse ($f = 310$ mm) und einer Justiereinheit, um die Strahlen in einem Punkt zu überlagern. Mit der Effizienz der Einkopplung lässt sich problemlos die Energie der Teilstrahlen aufeinander abgleichen, typischerweise wurde mit 20 mW gearbeitet. Diese Justage muss vor jeder Messung wiederholt werden.

Die Empfangsoptik besteht ebenfalls aus einer Linse ($f = 310$ mm), einer Schlitzblende zur Begrenzung des Messvolumens und den Photomultipliern mit vorgeschalteten Linienfiltern zur Signaltrennung. Das System arbeitet mit drei Detektoren (514 nm), die Größe und Geschwindigkeit messen, sowie einem Detektor (488 nm), der die dazu senkrechte Geschwindigkeitskomponente misst. Damit stehen drei Phasendifferenzen zur Verfügung, zum einen lässt sich der messbare Größenbereich erhöhen und zum anderen kann man durch Vergleich der aus der Phasendifferenz gemessenen Krümmungsradien die Kugelform der Partikel überprüfen und Ereignisse gegebenenfalls verwerfen. Dies findet im angeschlossenen Signalprozessor statt.

Sende- und Empfangsoptik sind auf einem 3-Achsen-Traversiertisch montiert, der von der Software des PDA-Systems angesteuert wird. Das Anfahren von Messpunkten kann damit automatisiert stattfinden.

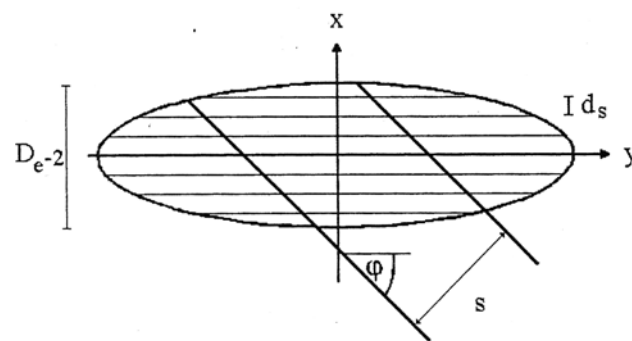


Abb. 3.13. Messvolumen bei Begrenzung durch die Schlitzblende der Empfangsoptik. Die Überlagerung zweier Gaußförmiger Laserstrahlen mit Durchmesser D_{e-2} formt ein Rotationsellipsoid mit Interferenzstreifenabstand d_s . Die Beobachtung erfolgt unter dem Winkel φ . Ein der Schlitzweite s entsprechender Teil bildet das Messvolumen.

Im Kreuzungsbereich der beiden Teilstrahlen gleicher Wellenlänge entsteht ein linienförmiges Interferenzmuster, dessen Intensität wegen des Gauß-Profiles der Laserstrahlen zum Rand hin abnimmt und im Raum die Form eines Ellipsoids annimmt. Die Schlitzblenden der Empfangsoptik begrenzen das Rotationsellipsoid seitlich, nur der aus der Mitte „herausgeschnittene“ Teil stellt das Messvolumen dar. Im Falle transparenter Medien wirkt ein Partikel wie eine Linse. Bei einem ruhenden Streuteilchen könnte man z.B. das abgebildete Streifenmuster auf einem Schirm sichtbar machen und aus dem Abstand der Interferenzstreifen die Krümmung der Oberfläche (bei Kugeln den Radius) bestimmen: je kleiner der Krümmungsradius, desto größer der abgebildete Streifenabstand. Beobachtet man ein bewegtes Objekt in Vorwärtsstreuung sodass Brechung dominiert) wandert das gebeugte Streifenmuster in der gleichen Richtung wie das Objekt. Zwei räumlich voneinander getrennte Detektoren empfangen nun das Signal mit einem zeitlichen Versatz. Aus dieser Phasendifferenz lässt sich der Krümmungsradius bestimmen (Abb. 3.14). Die Phasendifferenz muss für eindeutige Messungen kleiner 2π bleiben. Deshalb wird zur Größenbestimmung ein weiteres Detektorpaar eingesetzt, dessen Phasensprung aufgrund des größeren

Abstands der Detektoren erst bei größeren Krümmungsradien eintritt, das allerdings nur eine geringe Durchmesserauflösung bietet. Der Vergleich der Messungen macht dann die Phasenlage des hochauflösenden Detektorpaares eindeutig.

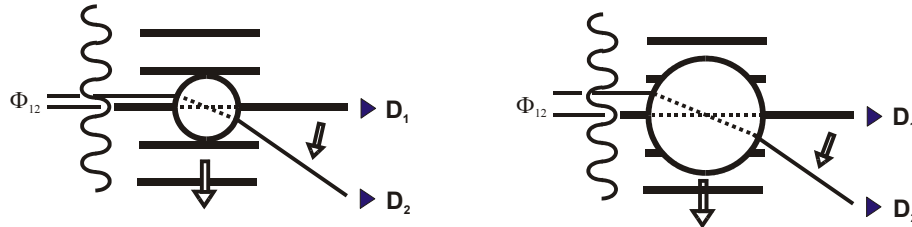


Abb. 3.14. Bestimmung des Krümmungsradius (hier Streuung an transparenten Tropfen): Der Tropfen bewegt sich nach unten, das gebrochene Interferenzmuster ebenfalls. Die beiden Detektoren (D_1 und D_2) messen das gleiche Signal (Abb. 3.12), jedoch bei größeren Tropfen mit zunehmendem Phasenunterschied Φ_{12} .

Unter der Annahme, dass die Partikel sphärisch sind, denn nur dann ist der Krümmungsradius gleich dem Kugelradius, kann man die Bestimmungsgleichung für den Teilchendurchmesser d nach der Streulichttheorie herleiten [Bauckhage 1990]:

$$d = \frac{\Phi_{12} \cdot \lambda}{2\pi \cdot n} \cdot \frac{1}{b} \quad (3.7)$$

Φ_{12} : Phasenunterschied zwischen Detektor 1 und 2

λ : Laserwellenlänge

n : Brechungsindex

Dabei wird der Faktor b vom Schnittwinkel der Laserstrahlen, von der Auslenkung der Empfangsoptik, von der Strahlrichtung und der Auslenkung der Detektoren aus der Streuebene beeinflusst. Der Vollständigkeit halber sei der Faktor b_b für den Fall der durch Beugung dominierten Streuung angegeben:

$$b_b = \frac{n \cdot \sin \Theta \sin \Psi}{\sqrt[2]{2(1 + \cos \Theta \cos \Phi \cos \Psi)(1 + n^2 - n)} \sqrt[2]{2(1 + \cos \Theta \cos \Phi \cos \Psi)}} \quad (3.8)$$

Θ : Schnittwinkel der Laserstrahlen

Φ : Winkel zwischen Sende- und Empfangsoptik

Ψ : Auslenkung des Detektors aus der Streuebene

Hier zeigt sich noch einmal, dass der Durchmesser direkt aus der Messung ohne zusätzliche Kalibration gewonnen werden kann.

Die Geschwindigkeit der Partikel v_p ergibt sich aus der Dopplerfrequenz (d.h. dem Zeitabstand, mit denen die gebeugten Interferenzstreifen an einem Detektor vorbeiziehen) und dem Abstand der Interferenzstreifen:

$$v_p = x_s f_D \quad (3.9)$$

f_D : Dopplerfrequenz

x_s : Streifenabstand

Dabei ist der Streifenabstand eine Funktion des Schnittwinkels Θ und der Laserwellenlänge λ :

$$x_s = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\Theta}{2}} \quad (3.10)$$

3.5 Temperierbare Hochdruck-Durchflusszelle

Die Durchflusszelle befindet sich im LPP-Teststand des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.) am Standort Köln-Porz. LPP steht für „Lean Premixed Prevaporized“ und bezieht sich auf die dort sonst stattfindenden Versuche zur mageren Vormischverbrennung zum Antrieb von Flugzeugturbinen. In der Zelle können Drücke von 3 – 20 bar bei Temperaturen von bis zu 750 K erreicht werden.

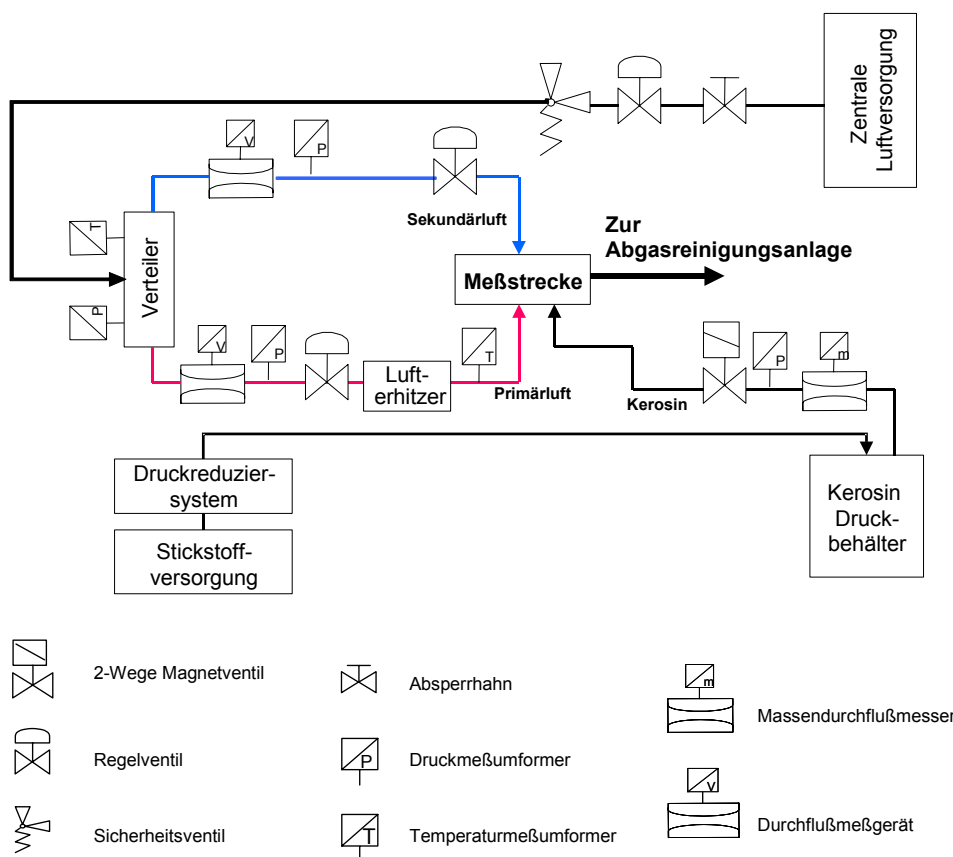


Abb. 3.1. Prinzipskizze des LPP-Teststandes.

Der Teststand besteht aus der Luftversorgung, die aus großen Drucktanks der Verdichterzentrale des Standorts gespeist wird, dem Lufterhitzer, Kerosinversorgung, dem optisch zugänglichen Kanal und einer angeschlossenen Abgasreinigungsanlage (Abb. 3.1).

Die Luftzufuhr wird zunächst von einem Regelventil mit Sicherheitsventil vom Kesseldruck auf 24 bar gedrosselt, danach wird der Hauptluftstrom in zwei getrennt regelbare Luftströme geteilt: der eine geht durch den Lufterhitzer und den inneren Kanal, der andere beträgt etwa 30% des Hauptluftstroms wird als Kühlluft zwischen die inneren und äußeren Glasscheiben des Kanals geleitet. Der jeweilige Zerstäuber erhält den Kraftstoff (normalerweise Kerosin) aus einem mit Stickstoff beaufschlagten Druckgefäß. In der

Kraftstoffleitung befinden sich weiterhin ein Massendurchflussmesser und ein Magnetschalter, der die Kraftstoffzufuhr unterbricht, wenn der Flammenwächter eine Entzündung des Sprays feststellt. Der Druck im Tank wird mit einem Druckregler von Hand so eingestellt, dass der Massenfluss dem gewünschten Wert entspricht. Eine Messwerterfassung (MWE) zeichnet alle 3 Sekunden die Daten von Druck- und Temperaturfühlern in den Zuleitungen sowie im Kanal und die Daten des Kraftstoffmassenstroms.

Der Lufterhitzer besteht im Wesentlichen aus elektrisch betriebenen Heizspiralen. Da der Teststand nicht für reagierende (brennende) Sprays ausgelegt ist, macht dies den Betrieb einer Abgasreinigungsanlage notwendig. Dort wird das verdampfte Kerosin katalytisch verbrannt, eine erdgasbetriebene Heizung hält den Katalysator auf der notwendigen Temperatur. Unverdampftes Kerosin scheidet sich schon vor dem Katalysator ab.

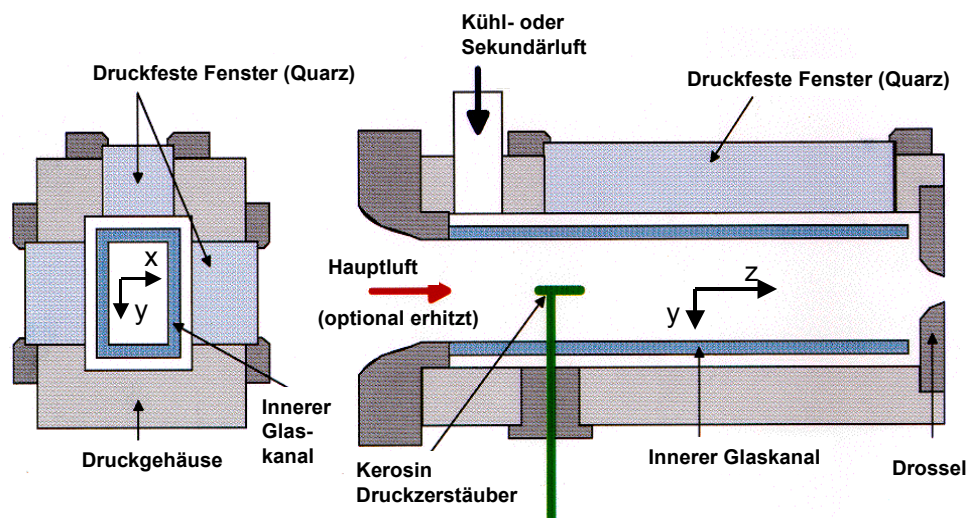


Abb. 3.16. Schnitte durch den Druckkanal mit dem verwendeten Laborkoordinatensystem. Der Querschnitt des inneren Kanals beträgt 40x40 mm. Maximale Betriebsbedingungen: Luftdruck 20 bar, Lufttemperatur 750 K, Luftmassenstrom 2 kg/s, Kraftstoff-Massenstrom 10 g/s.

Die Länge des optisch zugänglichen Bereichs betrug bei diesem Experiment aufgrund der Düsenposition etwa 70 mm und besteht aus einem inneren, vollständig aus Quarzglas gefertigten Kanal (in diesem Experiment mit einem Querschnitt von 40x40 mm). Im inneren Kanal strömt die heiße Luft und der eingedüste Kraftstoff. Dieser innere Kanal hat auch die Aufgabe, die thermische Belastung von den Außenwänden und -fenstern abzuhalten, die dann hauptsächlich nur noch der Druckbelastung standhalten müssen. Am Ende der Messstrecke, nachdem Haupt- und Kühlluft wieder zusammenströmen, befindet sich eine Drossel, die den Gesamtquerschnitt des Kanals verjüngt. Ab einer kritischen Durchflussmenge im Kanal wird die Drossel mit maximaler Geschwindigkeit, d.h. Schallgeschwindigkeit, durchströmt und bei weiterer Steigerung der Luftzufuhr kann sich infolgedessen ein Druck vor dieser Blende aufbauen. Die Wahl des Durchmessers der Drossel gibt den Bereich der möglichen Drücke und Strömungsgeschwindigkeiten im Kanal vor. Innerhalb dieses Bereichs kann durch das Verhältnis von Haupt- zu Kühlluftmenge eine Feinregulierung vorgenommen werden. Dabei verringert der ebenfalls durch die Drossel entweichende Kühlluftstrom den für die Hauptluft zur Verfügung stehenden effektiven Drosselquerschnitt. Anschaulich betrachtet kann man mit dem Kühlluftstrom den Drosseldurchmesser verändern. In der Praxis ist diese Regelfunktion notwendig, da nicht zu jedem rechnerischen Drosselquerschnitt ein Werkstück vorhanden ist (siehe auch Tabelle 3.2).

Die Kraftstoffversorgung besteht aus einem Druckbehälter, der mit einem Stickstoffdruck beaufschlagt wird. Der auf dem Tank lastende statische Druck wird manuell über einen Druckminderer eingestellt und regelt die zugeführte Kraftstoffmenge (s. Abb. 3.1). Nach dem Tank befinden sich noch ein Massenflussmesser und ein Magnetventil in der Zuleitung zur Düse. Das Magnetventil kann manuell betätigt werden oder wird im Falle einer Selbstzündung im Kanal vom Flammenwächter angesteuert um eine weitere Kraftstoffzufuhr zu unterbinden.

Tabelle 3.2. Daten der vier Messbedingungen (Sollwerte). Die Nummerierung der Betriebspunkte entspricht der chronologischen Reihenfolge, da zwischen den Betriebspunkten 1 und 2 für den Wechsel der Drossel der Kanal geöffnet werden musste. Die Punkte 2–4 konnten mit einer Drossel angefahren werden, den geringen Unterschied des (theoretischen) Drosseldurchmessers gleicht der Kühlluftstrom aus. Punkt 2 war in Bezug auf Luftverbrauch und Vorratsdruck der kritischste und wurde deshalb nach Möglichkeit zuerst eingestellt.

Betriebs- punkt	Druck [bar]	Temperatur [K]	Dichte [kg/m ³]	Luftgeschw. [m/s]	Hauptluft [kg/s]	Totalluft [kg/s]	Ø Drossel [mm]	Kerosin [g/s]
1	3,0	265	3,94	50	0,316	0,410	26,5	0,6
2	16,0	740	7,53	50	0,603	0,784	20,5	0,6
3	7,7	670	4,00	50	0,320	0,416	21,0	0,6
4	3,0	670	1,56	50	0,125	0,162	21,0	0,6

4 Spektroskopische Untersuchungen

Wellenlängenabhängige Messungen der Absorptions- und Emissionsspektren von Molekülen dienen zur Auswahl geeigneter Bereiche für die Anregung und Detektion von Fluoreszenzlicht sowie der Identifizierung von störenden Lichtemissionen im Experiment. Die spektroskopischen Voruntersuchungen der Kraftstoffe und Tracer in der Flüssigphase wurden alle in einem Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektrometer (Kap. 3.2.4–5) mit Küvetten einer optischen Pfadlänge von 1 cm unternommen.

4.1 Kraftstoffe

Die aus Erdöl erzeugten flüssigen Kraftstoffe beinhalten viele Komponenten, von denen vornehmlich die aromatischen Verbindungen Licht vom ultravioletten bis in den sichtbaren Spektralbereich absorbieren und auch Fluoreszenzlicht abstrahlen. Dieser Anteil, sowohl die Gesamtmenge wie auch die Zusammensetzung der Komponenten untereinander, unterliegt produktionsbedingten Schwankungen. Um ein quantifizierbares Fluoreszenzsignal zu bekommen, muss der Signalbeitrag der emittierenden Kraftstoffbestandteile zur Tracerfluoreszenz genau bekannt sein oder ein Kraftstoff verwendet werden, der im Bereich der Detektion keinen Beitrag liefert. Bei allen spektroskopischen Untersuchungen muss also das Absorptions- und Emissionsverhalten des Kraftstoffs bekannt sein. Vielfach werden auch Modellkraftstoffe eingesetzt, die nur aus einer oder wenigen Komponenten in bekannter Zusammensetzung bestehen, um bei grundlegenden Untersuchungen die Verhältnisse im Hinblick auf Diagnostik aber auch z.B. Modellrechnungen möglichst einfach zu halten.

4.1.1 Ethanol

Für die spektroskopischen Experimente wurde aufgrund des Massendurchsatzes der Sprayerzeugungssysteme standardmäßig reines Ethanol, vergällt mit 1% Petrolether, verwendet. Abb. 4.1.a zeigt zum Vergleich Absorptionsmessungen mit vergälltem Ethanol und Ethanol mit erhöhtem Reinheitsgrad für Labor-Anwendungen (p.a. = pro analysi). Vergälltes Ethanol absorbiert etwas stärker als Ethanol in p.a.-Qualität, dies zeigte jedoch keinen messbaren Einfluss auf die Emissionseigenschaften von reinem Ethanol. Somit konnte die kostengünstige Variante für die Sprayexperimente gewählt werden.

Das Fluoreszenzspektrum in Abb. 4.1.b zeigt ein geringes Fluoreszenzsignal bei Anregung von Ethanol mit $\lambda = 248$ nm welches wahrscheinlich von Verunreinigungen stammt, die während der Produktion entstehen. Verglichen mit dem Signal des potenziellen Tracers Hexafluorbenzol stellt dies für die meisten Anwendungen nur eine kleine Störung dar. Schwierigkeiten könnten entstehen, wenn kleine Fluoreszenzsignale der Tracer vorliegen. Auch das Auftreten von Energietransferprozessen von den emittierenden Bestandteilen des Kraftstoffs zum Tracer, sofern dieser im Bereich bis ca. 370 nm Absorptionsbanden aufweist, kann die Tracerfluoreszenz beeinflussen. Gegebenenfalls kann bei

schwachen Signalen einer spektral aufgelösten Messung eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Wie sich aus dem Absorptionsspektrum erkennen lässt, spielt ein Signalbeitrag des Lösungsmittels für Anregungswellenlängen größer 260 nm keine Rolle mehr, da praktisch keine Absorption in diesem Spektralbereich auftritt.

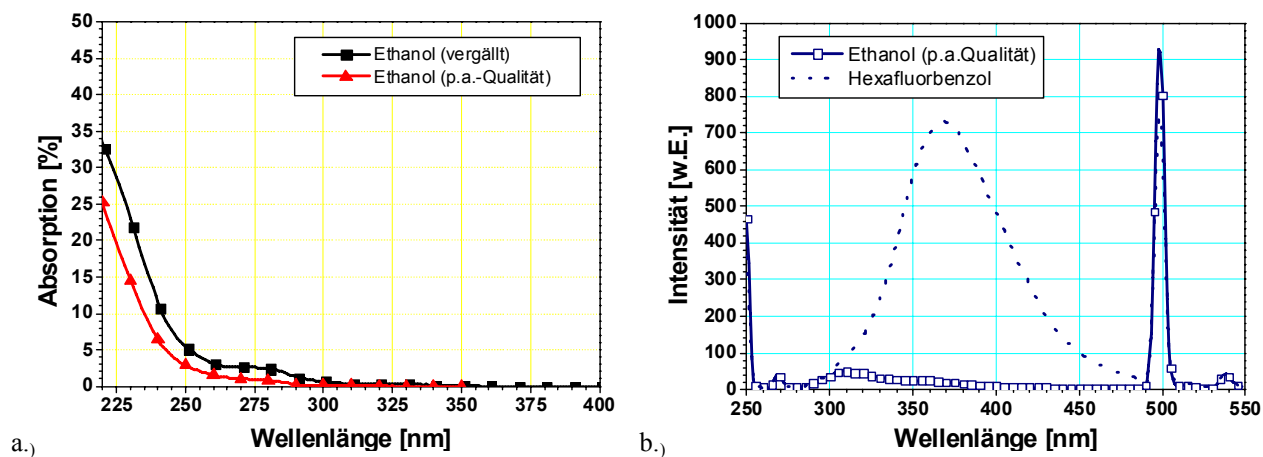


Abb. 4.1. Modellkraftstoff Ethanol: (a) Absorptionsspektren, gemessen in Küvette mit Pfadlänge 1 cm. (b) Emissionsspektrum von Ethanol und zum Vergleich die Signalstärke eines potenziellen Tracers ($C = 7 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Anregungswellenlänge war jeweils 248 nm. Im Emissionsspektrum von Ethanol sieht man zusätzlich noch Streulicht- und Ramansignal in 1. und 2. Ordnung (496 bzw. 540 nm).

4.1.2 n-Hexan

n-Hexan wird als Einkomponenten-Modellkraftstoff in Verbindung mit dem Exciplex-System DEMA/Hexafluorbenzol benutzt. Da hier im Gegensatz zu Ethanol keine Sprayexperimente durchgeführt wurden, wurde bei allen Messungen n-Hexan der p.a.-Qualität verwendet. Bei der für den Exciplex relevanten Anregungswellenlänge von 266 nm verhält es sich optisch neutral.

4.1.3 Dieselkraftstoff

Bei motorischen Untersuchungen ist es immer ein vorrangiges Ziel, Messungen möglichst an realen Kraftstoffen durchzuführen. Für die laserspektroskopischen Untersuchungen ist es daher notwendig, die Eigenschaften des Kraftstoffs zu kennen und, falls möglich, ein passendes spektrales Fenster zu finden, in dem die Signaldetektion von Störsignalen unbeeinflusst ist. Ebenso muss bei optischen Untersuchungen das Anregungslicht bis zum Messvolumen gelangen. Dies ist bei einer zu starken Absorption nicht mehr gewährleistet.

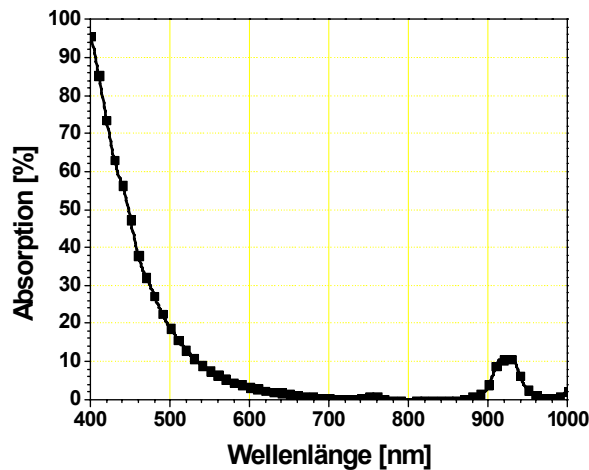


Abb. 4.2. Absorption in Dieseldieselkraftstoff (Tankstellenqualität), gemessen in Küvette mit Pfadlänge 1 cm. Im ultravioletten Spektralbereich ist der Kraftstoff nahezu undurchlässig, bei 380 nm (nicht mehr dargestellt) ist die Resttransmission der Küvette bereits unter 1% gesunken und dann außerhalb des Messbereichs des Spektrometers.

Die starke Absorption von Dieseldieselkraftstoff bei Wellenlängen unterhalb 400 nm (Abb. 4.2) macht Messungen in der Standardküvette (1 cm Länge) unmöglich. Setzt man als effektive optische Schichtdicke eines dünnen Sprays den Bereich eines Tropfendurchmessers (typischerweise 1–50 μm für Dieseldiesel sprays) an, so findet merkbare Absorption erst bei viel kleineren Wellenlängen im UV statt (<300 nm). Jedoch strahlen die absorbierenden Komponenten des Kraftstoffs (Aromaten) die aufgenommene Energie auch wieder als breitbandiges Fluoreszenzlicht ab (Abb. 4.3.b). Dies kann sich störend dem gewünschten Signal der Fluoreszenztracer überlagern.

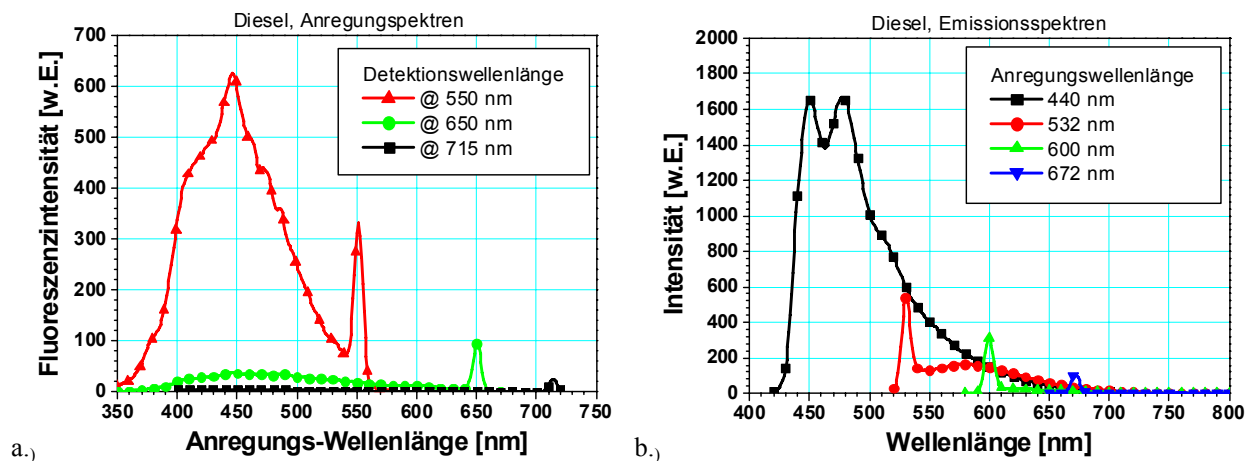


Abb. 4.3. Fluoreszenzsignal von Diesel. (a) Anregungsspektrum. Bei langen Wellenlängen (>650 nm) findet auch bei kurzweiliger Anregung kaum Fluoreszenzemission statt. Die geringe Intensität unterhalb 450 nm ist durch die Absorption des Anregungslichts begründet. (b) Emissionsspektrum. Bei Anregungswellenlängen größer 600 nm ist der Signallichtbeitrag des Kraftstoffs zu vernachlässigen.

Um definierte, chargenunabhängige Fluoreszenzeigenschaften zu erreichen gibt man i.A. einen Tracer zu, dessen Fluoreszenzlicht detektiert wird. Dann allerdings sollte kein Kraftstoffsignal beinhaltet sein. In Abb. 4.3.b ist die Fluoreszenzintensität für verschiedene Anregungswellenlängen gezeigt. Entsprechend der abnehmenden Absorption (Abb. 4.5) zu langen Wellenlängen hin wird der Fluoreszenzbeitrag des

Diesels kleiner. Im Bereich von ca. 600 bis 900 nm findet sich sowohl ein Minimum der Absorption als auch der Fluoreszenz. Dieser Bereich wird für die Tracerdotierung genutzt (Kap. 4.2.3 und [Düwel 2004]).

Die geringen Emissionen des Diesels im roten Spektralbereich zeigen sich auch deutlich in Abb. 4.3.a, dort ist jeweils die Fluoreszenzintensität einer festen Detektionswellenlänge bei variierender Anregungswellenlänge aufgetragen. Die beiden Detektionswellenlängen 650 und 715 nm befinden sich im Ausläufer der Fluoreszenz und ein Verschieben der Anregung zu kürzeren Wellenlängen erhöht die Emission dort nicht wesentlich. Anders bei der Detektion bei 550 nm, mit kurzwelligerer Anregung wächst auch die Fluoreszenzemission beträchtlich an. Unterhalb von ca. 450 nm nimmt in dieser Küvette die Absorption des Anregungslichts so stark zu, dass weniger Moleküle angeregt werden können und die Fluoreszenzstärke wieder abnimmt.

4.1.4 Kerosin Jet A-1

Der Flugturbinenkraftstoff Jet A-1 ist das am häufigsten verwendete Kerosin für Turbintriebwerke der kommerziellen Luftfahrt und unterliegt sehr umfassenden international einheitlichen Qualitätsbestimmungen. Wie bei allen kommerziellen Kraftstoffen hat auch Kerosin einen für die Spektroskopie störenden hohen Anteil aromatischer Verbindungen (Abb. 4.4).

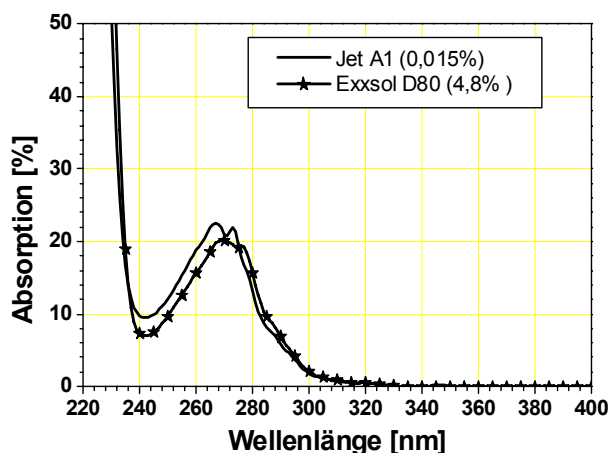


Abb. 4.4. Absorption verdünnter Lösungen von Kerosin (Jet A-1, 0,015%) und dem aromatenarmen Kerosin Exxsol D80 (4,8%) in n-Dekan, gemessen in Küvette mit Pfadlänge 1 cm. Die spektrale Form ergibt sich durch die Zusammensetzung der absorbierenden Bestandteile (hauptsächlich aromatische Verbindungen), die in beiden Substanzen im Wesentlichen gleich sind, im Falle von Jet A-1 nur ca. 300-fach stärker konzentriert.

Diese Problematik lässt sich, wie schon bei Dieselmotorkraftstoff dargestellt, umgehen, indem man auf den langwelligen Spektralbereich ausweicht. Werden jedoch Laserwellenlängen im UV-Bereich verwendet, so wird das Licht bereits nach kurzer Weglänge absorbiert. So würde z.B. bei einer Anregungswellenlänge von 284 nm, diese wird als Laserwellenlänge im Spray-Experiment in Kap. 6.3.1 verwendet, das Anregungslicht bereits nach einer optischen Weglänge von ca. 10 μm in reinem Jet A-1 auf 50% abgeschwächt, nach 80 μm sogar auf unter 1%. Damit findet bereits bei Weglängen der Dimension von Tropfendurchmessern starke Absorption statt. Um Absorptionseffekte im Spray bzw. in den Tropfen und eine Fluoreszenz des Kraftstoffs im Detektionskanal zu vermeiden, weicht man daher auf aromatenfreie Ersatzkraftstoffe aus, deren Eigenschaften dem kommerziellen Kraftstoff möglichst ähnlich sind. Zwei mögliche Varianten (Exxsol D80 und Cobersol B80) werden im Folgenden besprochen.

4.1.5 Exxsol D80

Exxsol D80 wurde bereits bei Messungen der OH-Konzentration in einer Hochdruckflamme erfolgreich eingesetzt [Meier 2002]. Der Signalbeitrag des Kerosins im OH-Detektionskanal konnte dabei auf einen nur noch geringen Untergrundwert gesenkt werden, während Messungen mit Jet A-1 nicht möglich waren.

Die Produktion solcher isoparaffinischen Kohlenwasserstoffe geschieht durch Hydrieren der aromatischen Verbindungen. Hauptsächlich kommen diese Produkte als Lösungsmittel (Lacke, Farben, industrielle Reinigung) und allgemein als Prozessflüssigkeit (z.B. für Kristallisationszwecke) zum Einsatz. Trotz eines vom Hersteller angegebenen Aromatengehalts von weniger als 0,1% war die Absorption für die spektroskopischen Voruntersuchungen in der Küvette so stark (Abb. 4.4), dass bei ersten Messungen mit purem Exxsol D80 als Lösungsmittel das Tracersignal teilweise vom Kraftstoffsignal überdeckt wurde. Dies machte die Suche nach einem Lösungsmittel mit einem noch weiter abgesenkten Aromatenanteil notwendig.

4.1.6 Cobersol B80

Es standen drei Ersatzkraftstoffe der Produktreihe Cobersol B zur Auswahl (B80, B100 und B105), die sich geringfügig in Siedetemperatur und Aromatenanteil unterscheiden (s. Tabelle 4.1). Die Cobersole zeichnen sich durch einen geringeren Aromatenanteil als Exxsol D80 und Jet A-1 aus, was sich positiv auf die spektralen Eigenschaften auswirkt, haben aber einen höheren mittleren Siedepunkt als Kerosin. Abb. 4.5.a zeigt Absorptionsmessungen der drei zur Auswahl stehenden Cobersole. Die Messungen konnten mit unverdünnten Flüssigkeiten durchgeführt werden. Zwischen 240 und 300 nm sieht man eine geringfügige Absorption, die wohl von einem produktionstechnisch nicht zu vermeidenden Aromatenrest stammt. Dieser Restanteil wirkt sich jedoch nicht störend auf die Traceruntersuchungen aus.

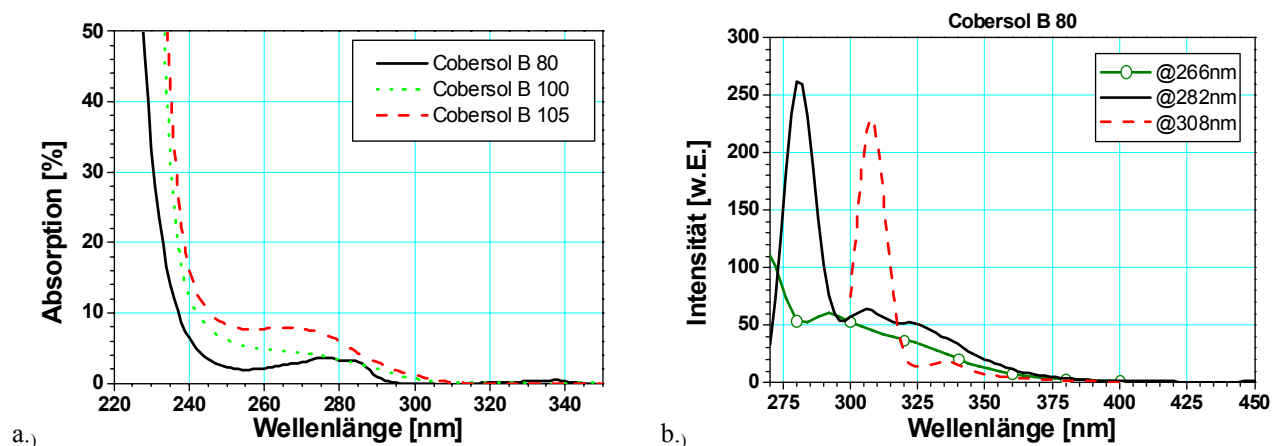


Abb. 4.5. Aromatenfreier Ersatzkraftstoff für Kerosin. Die Messungen wurden an der Reinsubstanz durchgeführt. (a) Absorption von drei Cobersol-Produkten mit unterschiedlichen Siedekurven (s. Tabelle 4.1), gemessen in Küvette mit Pfadlänge 1 cm. (b) Fluoreszenzspektren von Cobersol B80 bei verschiedenen Anregungswellenlängen (die Maximalsignale sind Streulicht).

Die Fluoreszenz-Signalintensität war bei allen Cobersolen ungefähr gleich. Abb. 4.4.b zeigt das Fluoreszenzsignal exemplarisch für das später verwendete B80. Die von B80 stammende Leuchtstärke ist nur gering, verglichen mit dem Streulicht der Anregungswellenlänge. Dieser geringe

Fluoreszenzuntergrund wird von der Tracerfluoreszenz deutlich übertroffen (vgl. Kap. 4.2.3) und kann vernachlässigt werden.

Um Messungen der Absorption oder Fluoreszenz mit Cobersol als Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen auf konstante Teilchenzahl pro Volumen zu korrigieren, ist die Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten nötig. Der Hersteller konnte derartige Daten nicht zur Verfügung stellen, als Anhaltspunkt diente daher eine Tabelle der Dichte von Kohlenwasserstoff-Gemischen, die Werte im Temperaturbereich von 0–50°C liefert [Bundesfinanzministerium 1961]. Da in diesem gelisteten Temperaturbereich keine Abweichung vom linearen Verlauf ($\Delta\rho = -0,73 \text{ g/l/K}$) stattfindet, wurden die Werte bis zu 90°C extrapoliert, um stationäre Messungen in der Küvette (Absorptions- und Fluoreszenzspektrometer) korrigieren zu können. Dies scheint plausibel, da die Dichte von flüssigem Kerosin Jet A-1 [Rachner 1998] im Bereich unter 100°C hinreichend linear verläuft und die Stoffeigenschaften, abgesehen vom Aromatengehalt, vergleichbar sind.

Tabelle 4.1. Stoffdaten einiger Modell- und Realkraftstoffe, soweit Daten verfügbar. Die Werte beziehen sich auf Atmosphärendruck. Bei den Mehrkomponentenkraftstoffen können Abweichungen der Werte aufgrund der Rohöl-Zusammensetzung auftreten

Kraftstoff	Siedepunkt/-bereich ^a [°C]	Dichte [g/l] (293K)	Dampfdruck [hPa] (293K)	Viskosität, kinematisch [mm ² /s] (293K)	Oberflächen- spannung [mN/m] (293K)	Aromatenanteil [%]
Ethanol ^{b,c}	78	789	59,0	1,5	22,8	–
n-Hexan ^{b,c}	68	660	160,0	0,5	18,4	–
Diesel ^d	180/360	830 (303K)	^h	3,6 (303K)	25,0 (298K)	^h
Jet A-1 ^e	162/262	799	2,1 (300K)	1,7 (300K)	22,5 (298K)	14 – 20
Exxsol D80 ^f	200/236	798	0,3	2,0 (298K)	26,6 (298K)	≤ 0,08
Cobersol B80 ^g	190/240	779	< 1,0	3,9	24,3	≤ 0,005
Cobersol B100 ^g	230/245	789	0,1	5,1	^h	≤ 0,001
Cobersol B105 ^g	235/280	792	0,1	5,8	^h	≤ 0,001

^a Die Temperaturen geben den Beginn und das Ende des Siedebereichs an.

^b [Merck 2002], ^c [Lefebvre 1989], ^d [Hobbie 2002, Mineralölwirtschaftsverband 2001], ^e [Rachner 1998], ^f [Exxon 2001],

^g [CBR 2002].

^h keine Angaben verfügbar

4.2 Tracer

Mit Tracern bezeichnet man in der zu untersuchenden Substanz enthaltene oder ihr zugegebene Bestandteile („Marker“), die es erlauben, Stoffkonzentrationen und -transporte im Raum und durch Phasengrenzen zu beobachten. Dabei muss im Falle eines zugegebenen Tracers sichergestellt sein, dass der Marker die physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Substanz möglichst nicht ändert, bis zum Nachweiszeitpunkt stabil bleibt und, falls er zur Messung von Volumen eingesetzt werden soll, die Tracerkonzentration bei allen Transportvorgängen der Substanz konstant bleibt. Einige Möglichkeiten der Anwendung von Tracern sind z.B. der chemische Nachweis einer zugegebenen Substanz, der Nachweis radioaktiver Isotope oder die Strahlungsanregung von Molekülen und dabei erfolgreicher Beobachtung von Absorption oder Emission derselben. In der vorliegenden Arbeit wurden zur

Markierung von Kraftstoffen ausschließlich Tracer eingesetzt, die nach optischer Anregung mittels Laserlicht ein detektierbares Fluoreszenzsignal aussenden.

Zu nahezu allen kommerziell verfügbaren Lasern mit Emissionswellenlängen vom ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich lässt sich eine fluoreszierende Substanz finden, die im Bereich der Anregungswellenlänge eine Absorptionsbande besitzt. Aus den experimentellen Gegebenheiten resultieren zusätzliche Anforderungen an die Markersubstanz (Art des verwendeten Kraftstoffs, verdampfendes oder auch reagierendes Spray, Störsignale, verfügbarer Laser und Nachweissysteme).

Eine generelle Einteilung der Tracer nach ihren für Spray-Experimente relevanten Eigenschaften (z.B. Absorptionsbereich, Verdampfungsverhalten, Löslichkeit usw.) zu finden ist ohne Definition der experimentellen Randbedingungen nicht möglich. So haben z.B. einige Rhodamin-Farbstoffe Absorptionsbanden vom ultravioletten bis in den sichtbaren Spektralbereich. Andere Auswahlkriterien wie z.B. Emission in einem bestimmten Spektralbereich, die in dieser Arbeit wichtig waren, sind von Anwendung zu Anwendung verschieden. Um das folgende Kapitel zu den Tracereigenschaften übersichtlich zu halten, werden zunächst die Auswahlkriterien potenzieller Tracer von drei generell unterschiedlichen Anforderungsprofilen, die bei den Experimenten dieser Arbeit auftauchten, zusammengefasst. Im Anschluss folgt die Darstellung der spektralen Eigenschaften der untersuchten Tracer in alphabetischer Reihenfolge.

4.2.1 Tracer für langsam verdampfende Sprays

Langsame Verdampfung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass bis zum jeweiligen Messort noch keine oder höchstens vernachlässigbare Änderungen der Tropfendurchmesser stattgefunden haben. Konzentrationsänderungen des Tracers in der Flüssigkeit sind dann ebenfalls vernachlässigbar, das Messsignal kommt also ausschließlich aus der flüssigen Phase. Die Verdampfungseigenschaften des Tracers sind damit nicht relevant und die Auswahl des Tracers kann anhand der gewünschten Anregungswellenlänge getroffen werden. Limitierende Faktoren der Tracerwahl sind dann nur noch das vorhandene Lasersystem, die spektroskopischen Eigenschaften des Kraftstoffs und die Empfindlichkeit des Nachweissystems im Emissionsbereich des Tracers.

Liegt keine Verdampfung vor, so ändert sich die Flüssigkeitstemperatur nicht (außer man befindet sich in der Aufheizphase) und der Tracer wird in seinen Fluoreszenzeigenschaften auch nicht durch Temperatureinwirkung beeinflusst. Schwierigkeiten könnten sich allerdings ergeben, wenn man einen besonders leichtflüchtigen Tracer mit hohem Dampfdruck verwendet. Dann ist unter Umständen die Tracerkonzentration am Messort verringert und man misst ein Signal, das ein zu geringes Flüssigkeitsvolumen vortäuscht.

Stellt das Experiment nur Anforderungen an den Absorptionsbereich des Tracers, so gestaltet sich die Auswahl vergleichsweise einfach. Es finden sich für alle gebräuchlichen Laserwellenlängen passende Farbstoffe, z.B. aromatische Verbindungen wie Benzol und seine Derivate für UV-Laser (Fluorbenzol/Hexafluorbenzol) oder Rhodamine und andere Laserfarbstoffe für Anregung im sichtbaren Spektralbereich (BBQ/Fluoranthen/POPOP/PPF). Bei den Rhodaminen ist meist auch noch eine Absorptionsbande im UV vorhanden.

Ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium ist der verwendete Kraftstoff, da die Farbstoffe mit langwelligen Absorptionsbanden als Salze vorliegen und daher in unpolaren Flüssigkeiten sehr schlecht

löslich sind. Bei einer Literaturrecherche (s. Anhang B) konnten keine Farbstoffe gefunden werden, die im langwelligen Teil des Spektrums absorbieren und gleichzeitig einen Siedepunkt im Bereich der Kraftstoffe, also kleiner ca. 350°C, aufweisen. Farbstoffe, die im sichtbaren Bereich des Spektrums ab etwa 400 nm absorbieren, liegen bei Raumtemperatur zum größten Teil als Feststoff vor und zersetzen sich evtl. vor Erreichen ihres Siedepunkts⁹. Mit einem Trick kann man auch solche Farbstoffe in unpolaren Lösungsmitteln einsetzen. Dabei wird der Farbstoff zunächst in einem Lösungsmittel mit polaren und unpolaren Eigenschaften in Lösung gebracht und diese Farbstofflösung zum Kraftstoff zugegeben (Rhodamin 6G/ Rhodamin 800).

Natürlich muss auch das vorhandene Detektionssystem im Spektralbereich der Farbstoffemission eine ausreichende Empfindlichkeit aufweisen. So weisen z.B. die in dieser Arbeit verwendeten (I)CCD-Kameras (Kap. 3.2.1 und 3.2.2) im langwelligen Spektralbereich eine deutlich reduzierte Empfindlichkeit auf.

4.2.2 Tracer für verdampfende Systeme

Tritt nennenswerte Verdampfung auf, so stellt sich die grundsätzliche Frage, ob man für die Anwendung einen mitverdampfenden Tracer benötigt oder ob der Tracer nicht am Verdampfungsprozess teilnehmen soll.

Das Signal eines nichtverdampfenden Tracers (BBQ/POPOP/PPF/Rhodamine) ist in jedem Fall auf die flüssige Phase beschränkt. Verläuft der Anreicherungsvorgang ideal, so bleibt während der Verdampfung das Fluoreszenzsignal wegen der unveränderten Anzahl der Tracermoleküle in der Flüssigkeit konstant, bis die Konzentration zu hoch wird und Selbstquenchingeffekte die Fluoreszenz behindern. Das Fluoreszenzsignal ist damit ein Maß für die ursprüngliche Flüssigkeitsmenge.

Einen verdampfenden Tracer wird man wählen, wenn das momentane Flüssigkeitsvolumen die gewünschte Messgröße ist, denn mit fortschreitender Verdampfung nimmt auch die Tracermenge und damit das Signal ab. Für quantitative Messungen muss der Tracer idealerweise die Kraftstoffmengen repräsentieren und daher das gleiche Verdampfungsverhalten aufweisen. Da hierzu eine Übereinstimmung in allen relevanten physikalischen Eigenschaften wie z.B. Dampfdruck und Siedetemperatur vorhanden sein müsste, wird sich der mitverdampfende Tracer immer nur näherungsweise erreichen lassen (2-Butanon und Hexafluorbenzol für Ethanol, DEMA für Hexan). Aber auch Tracer, deren Verdampfungseigenschaften von denen des Kraftstoffs verschieden sind (z.B. Toluol/Aceton in Ethanol), haben in verdampfenden Systemen ihre Berechtigung. So können durch das Verhältnis unterschiedlich verdampfender, d.h. an- und abreichernder Tracer relative Verdampfungsraten bestimmt werden [Düwel 2003b].

Nach Verdampfung des Tracers kann grundsätzlich ein Tracersignal aus der Gasphase detektiert werden. Wie groß die Signalanteile aus Flüssig- und Gasphase sind, hängt von mittlerer Tropfengröße und Umgebungsdruck ab. Ob das Gasphasensignal dabei für das Experiment störend ist, muss im Einzelfall entschieden werden. Unter Hochdruckbedingungen findet im allgemeinen eine feinere Zerstäubung statt als in einem atmosphärischen Brennersystem [Kunzelmann 2002, Lefebvre 1989]. Kleinere Tropfen und

⁹ Eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu langen Wellenlängen ist meist mit einer Vergrößerung des π -Elektronensystems verbunden. Dazu müssen weitere Atomgruppen am π -Elektronensystem beteiligt werden, die Molekülgröße nimmt zu.

die höhere Dampfdichte infolge hoher Drücke führen bei gleichzeitig weitgehend verdampfter Flüssigkeit zu einer zunehmend schwierigeren Diskriminierung zwischen Kraftstoffdampf und Flüssigkeit.

Einen anderen Ansatz der gleichzeitigen Detektion von Flüssigkeit und Dampf verfolgen Exciplex-Systeme, z.B. DEMA/Fluorbenzol in Hexan. Dies sind zwei Tracer, deren Siedeverhalten dem des Kraftstoffs ähnlich ist und die in der flüssigen Phase im elektronisch angeregten Zustand eine Verbindung eingehen können. Damit bietet sich die Möglichkeit, Emissionen aus flüssiger und gasförmiger Phase spektral zu trennen, denn die elektronisch angeregte Verbindung kann nur in der Flüssigkeit existieren und emittiert zudem bei längeren Wellenlängen als die Einzelkomponenten [Felton 1993, Froba 1998, Graf 2003b, Parigger 1998].

Weitere Auswahlkriterien, den Kraftstoff und das Anregungs-/Detektionsschema betreffend, sind in Kap. 4.2.1 beschrieben und bleiben auch hier gültig.

Generell wird die Aufheizgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle spielen hinsichtlich der Frage, ob der Tracer mitverdampft oder sich ab- oder anreichert. Findet der Massentransport durch die Grenzschicht viel schneller statt als die Konvektion und Diffusion im Tropfen, dann bleibt auch die Konzentration nichtverdampfender Tracer (BBQ/POPOP/PPF/Rhodamine) während der Tropfenlebensdauer konstant.

4.2.3 Spezielle Anforderungen an den spektralen Detektionsbereich

Je nach Experiment kann es nötig sein, die Tracerfluoreszenz auf einen bestimmten Spektralbereich zu beschränken, entweder um die unerwünschte Überlagerung von Störsignalen zu umgehen, beispielsweise Kraftstoffsignal (Kap. 4.1.3) oder Verbrennungsprodukte (Rhodamin 800), oder weil eine simultane Messung weiterer Signale (OH-LIF, Raman) stattfinden soll, deren Emissionsbereich schon feststeht. Die Tracer BBQ, Fluoranthren, POPOP und PPF wurden ausgewählt, um die Option der gleichzeitigen Detektion des OH-Radikals in reagierenden Sprays bei Verwendung nur einer gemeinsamen Anregungswellenlänge zu ermöglichen. Die Emissionsbereiche dürfen sich dabei nicht überlagern. Die Überlegungen aus Kap. 4.2.1 wird man auch in diesem Fall zuerst anstellen, wenn Verdampfung auftritt, so ist hier zusätzlich noch das in Kap. 4.2.2 Besprochene gültig.

4.2.4 Tracereigenschaften

Im folgenden Kapitel finden sich die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Tracer. Die Substanzen sind in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt, eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften gibt Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2. Physikalische Eigenschaften der in diesem Kapitel besprochenen Tracer. Die jeweiligen Strukturformeln finden sich in Anhang C.

Tracer	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C] (1013 hPa)	Dampfdruck [hPa] (20°C)	Molekulargewicht [g/mol]	Absorption [nm]	Fluoreszenz [nm]
BBQ	^b	–	–	675,1	< 350	340–500
2-Butanon	-86	79,6	105	72,1	< 310	300–550
Exciplex :	–	–	–	–	–	310–500
DEMA	-196	63–65	^b	87,2	< 260	275–360
Fluorbenzol	-41	84–86	83	96,1	< 275	250–340

Fluoranthren	110	384	^b	202,3	< 385	400–>700 ^a
Hexafluorbenzol	4–6	79–81	77	186,1	< 280	300–500
POPOP	244	–	–	364,4	< 390	370–530
PPF	88	–	–	220,3	< 355	330–465
Rhodamin 6G	^b	–	–	479,0	< 565	520–700
Rhodamin 800	^b	–	–	495,5	< 725	670–825

^a in n-Dekan, 400–630 nm in Cobersol B80

^b keine Daten verfügbar

4.2.4.1 BBQ

BBQ (auch BiBuQ, 4,4-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-quaterphenyl) findet hauptsächlich als Laserfarbstoff Verwendung. Er absorbiert bei Wellenlängen kleiner 350 nm, und emittiert in einem relativ schmalen Spektralbereich von 340–500 nm.

Absorptionsspektren von BBQ wurden in n-Dekan und dem Mehrkomponenten-Gemisch Cobersol B80 gemessen. Das Absorptionsverhalten in den beiden Lösungsmitteln zeigt unterhalb von 290 nm qualitative Unterschiede. Hier trägt das Lösungsmittel Cobersol B80 einen Teil zur Absorption bei (Abb. 4.5), die Spektren von Farbstoff und Lösungsmittel überlagern sich. Für das Lösungsmittel Cobersol wurde eine Reihe von Absorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen (Abb. 4.6). In dem zugänglichen Temperaturbereich treten keine qualitativen Änderungen des Spektrums auf, lediglich die Absorptionsstärke ist beeinflusst. Das Absorptionsmaximum in Cobersol liegt bei 307 nm (23°C) und erfährt eine leichte Verschiebung zu 305 nm bei 89°C, in Dekan liegt es bei 309 nm (20°C). Die temperaturabhängigen Messungen sind auf die Dichteänderung des Lösungsmittels korrigiert. Das Absorptionsspektrum lässt sich in zwei Teile untergliedern: einen Bereich (290–360 nm), in dem mit steigender Temperatur die Absorption abnimmt, und einen Bereich (<290 nm) mit zunehmender Absorption. Diesem kurzwelligen Bereich sind die Eigenschaften des Lösungsmittels überlagert, dessen temperaturabhängiges Verhalten nicht bekannt ist. Der nur vom Farbstoff verursachte Absorptionsanteil lässt sich aus dieser Messung also nicht bestimmen. Dennoch stellte die Kombination BBQ/Cobersol B80 bei Anregung mit 282 nm eine gute Kombination für ein Spray-Experiment (Kap 4.3.2) dar und wird im Folgenden näher untersucht.

Die Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon$ bei der für die Fluoreszenzuntersuchungen gewählten Wellenlänge von 282 nm beträgt $(42,3 \pm 2,8) \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}\cdot\text{K})$, inklusive Lösungsmittelanteil. Im Absorptionsmaximum, wo kein Lösungsmittelinfluss mehr vorhanden ist, verzeichnet man eine Änderung von $\Delta\epsilon = (-8,6 \pm 3,2) \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}\cdot\text{K})$.

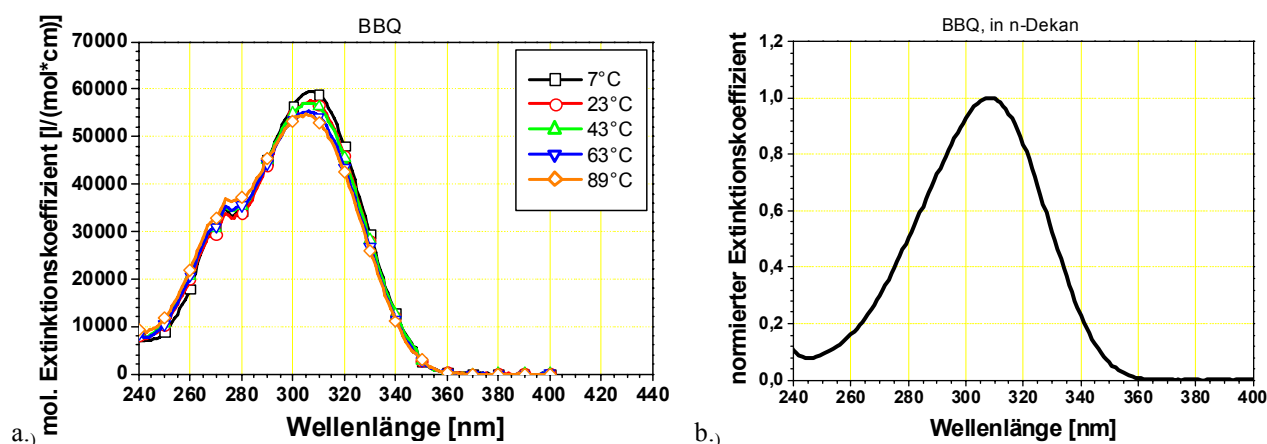


Abb. 4.6. Absorption von BBQ: (a) in Cobersol B80 bei verschiedenen Temperaturen, auf konstante Teilchenzahl korrigiert. (b) in n-Dekan bei 25°C, die Werte sind auf das Absorptionsmaximum bei 309 nm normiert.

Die Fluoreszenzspektren von BBQ wurden mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln gemessen, dem Einkomponenten-Kraftstoff n-Dekan und dem Mehrkomponentenkraftstoff Cobersol B80. Die Anregung erfolgte mit einer Wellenlänge von 282 nm und war wie bereits erwähnt durch den Einsatz im Experiment (Laserwellenlänge) vorgegeben. Die spektrale Form der Fluoreszenz dieses Farbstoffs wird vom Lösungsmittel beeinflusst, wobei jedoch der Bereich der Fluoreszenz jedes Mal zwischen 340 und 500 nm liegt. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf den Maximalwert normiert.

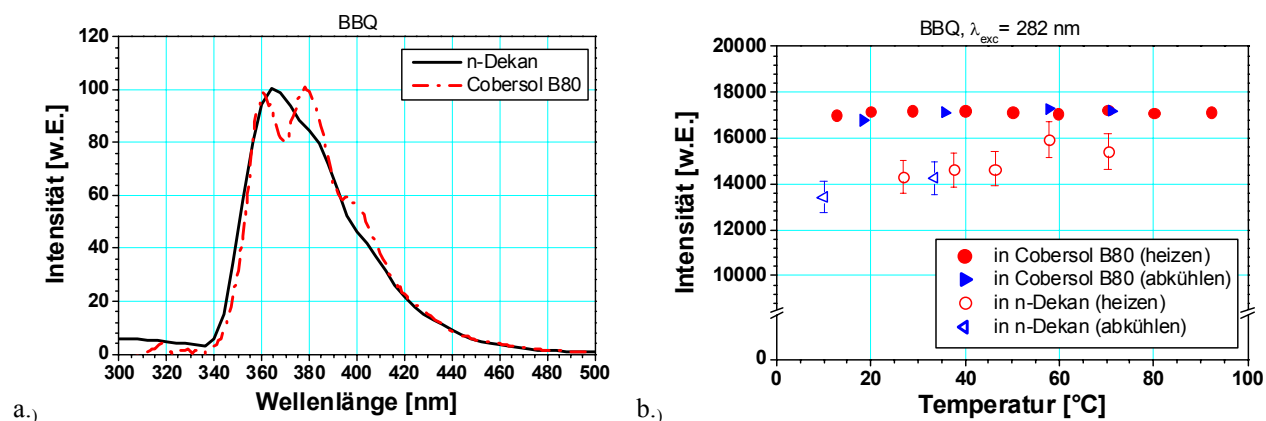


Abb. 4.7. (a) Normiertes Fluoreszenzspektrum von BBQ (Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 282$ nm). Die spektrale Signatur ist abhängig vom Lösungsmittel. (b) Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzintensität (Intensitäten in den beiden Lösungsmitteln nicht vergleichbar)

Abb. 4.7.b zeigt die Änderung der Fluoreszenzintensität bei Anregung mit einer Wellenlänge von 282 nm und den beiden Lösungsmitteln aus (a). Verglichen wird die gesamte, von der Probe emittierte Lichtmenge, in diesem Fall das Integral der Fluoreszenzkurve von 340-500 nm. Bei den Messungen der Fluoreszenzintensität bei verschiedenen Temperaturen in Dekan wurde die Küvette vor jedem Durchgang frisch eingesetzt, da bei gleicher Temperatur noch andere Proben gemessen wurden. Die Reproduzierbarkeit der Intensitätswerte beim Herausnehmen und Wiedereinsetzen der Küvette liegt bei etwa 5%, dies ist der im Diagramm angegebene Fehler. Bei der Messserie, in der Cobersol B80 als Lösungsmittel verwendet wurde, konnte nach Einsetzen der Küvette in das Spektrometer der gesamte Temperaturbereich auf einmal abgefahren werden. Die Streuung der Werte zwischen Aufheizen der Probe

und Abkühlen gibt ein Maß für den Messfehler und liegt bei 2%. Die Spektren sind jeweils auf die Abnahme der Dichte des betreffenden Lösungsmittels korrigiert, ferner konnte der Fluoreszenz-Signalbeitrag von Cobersol herausgerechnet werden, da in einer zweiten Küvette das reine Lösungsmittel bei gleicher Temperatur gemessen wurde.

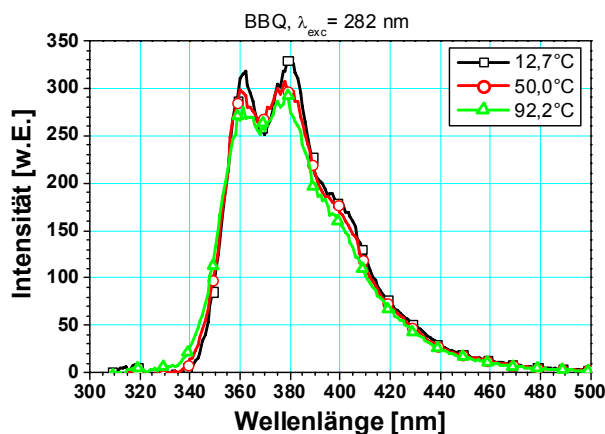


Abb. 4.8. Temperaturabhängigkeit der BBQ-Spektren. Die Dichteänderung des Lösungsmittels wurde korrigiert. Die Intensität der beiden Maxima nimmt bei steigender Temperatur ab.

Der Verlauf der Fluoreszenzintensität mit der Temperatur der Probe verhält sich in beiden Lösungsmitteln ebenfalls unterschiedlich. Während die Intensitäten der Messserie in n-Dekan eine Intensitätszunahme bei steigender Temperatur zeigen, bleibt die Messserie in Cobersol bei konstanter Intensität (bei beiden Messungen wurde auf konstante Teilchenzahl im Probevolumen korrigiert). Verantwortlich hierfür könnten Energietransferprozesse der Farbstoffmoleküle mit den ebenfalls fluoreszierenden Komponenten im Lösungsmittel sein, deren Stärke auch einer Temperaturabhängigkeit unterliegen kann. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann man diesen Farbstoff bezüglich der Emission in Cobersol B80 im Temperaturbereich bis 90°C als praktisch unempfindlich gegenüber Temperatureinwirkung bezeichnen.

Schließlich wurde noch der Einfluss von gelöstem Sauerstoff überprüft. Nach fünfminütigem Spülen der angesetzten Lösung mit Stickstoff nahm die Fluoreszenzintensität bei zwei durchgeführten Messungen um $(4 \pm 4)\%$ zu. Die spektrale Form der Emissionskurve blieb dabei unverändert. Auch bei dieser Messung musste die Küvette zum Entfernen des gelösten Sauerstoffs aus dem Spektrometer entnommen werden, daher ist die Intensitätsänderung mit dem Fehler der systematischen Schwankung behaftet. Eine Empfindlichkeit gegenüber gelöstem Sauerstoff ist bei dieser Messung nicht signifikant.

4.2.4.2 2-Butanon

Bei der Auswahl von 2-Butanon war die Zielvorgabe, einen Tracer zu finden, der den Eigenschaften von Ethanol ähnlich ist, vor allem bzgl. des Siedepunkts, sodass der Tracer gleich schnell wie der Kraftstoff verdampft und das Tracersignal zu jedem Zeitpunkt dem Flüssigkeitsvolumen proportional ist.

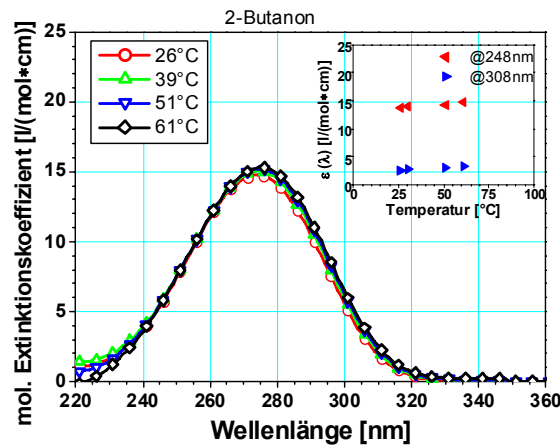


Abb. 4.9. Temperaturabhängiges Absorptionsspektrum von 2-Butanon. Lösungsmittel: Ethanol; die Spektren sind auf konstante Teilchenzahl korrigiert.

Die Absorption von 2-Butanon ist im Vergleich zu anderen Tracern dieses Kapitels nur schwach ausgeprägt. Dementsprechend folgt dann auch nur eine schwache Fluoreszenztätigkeit. Dass die Emission von Ketonen schwächer als z.B. bei aromatischen Substanzen ist, ist auch von anderen Ketonen (3-Pentanon, Nonanon) bekannt. An der langwelligen Flanke der Absorption zwischen 280 und 300 nm treten Änderungen des Absorptionskoeffizienten von bis zu 30% auf. Auf der kurzwelligen Seite < 270 nm kann man praktisch keine Änderung beobachten, hier trägt aber auch in zunehmendem Maße noch das Lösungsmittel zur Gesamtaborption bei (Abb. 4.1.a), dessen Temperaturverhalten wahrscheinlich den Anstieg des Extinktionskoeffizienten des Tracers kompensiert.

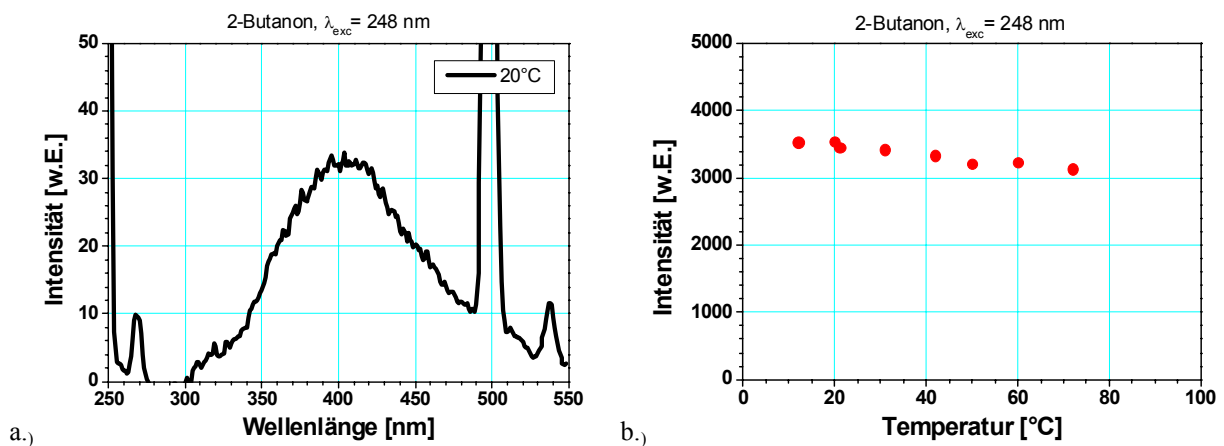


Abb. 4.10. Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von 2-Butanon. (a) Fluoreszenzspektrum bei Anregung mit $\lambda = 282$ nm in Ethanol. (b) Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzintensität in Ethanol. Dargestellt ist das im Bereich 300–490 nm summierte Fluoreszenzsignal. Die Fluoreszenzintensitäten sind auf Untergrundsignal und thermische Ausdehnung des Lösungsmittels korrigiert.

Da die Intensitätswerte des Fluoreszenzspektrums in der gleichen Größenordnung wie der Fluoreszenzbeitrag des Lösungsmittels lagen (die Intensitätswerte in Abb. 4.1.b sind mit Abb. 4.10 vergleichbar), wurde versucht, das Untergrundsignal, dies ist vor allem Streulicht in 1. und 2. Ordnung und Raman-Signal, soweit wie möglich zu eliminieren. Dazu wurde mit dem in einer separaten Küvette gemessenen Ethanolpektrum korrigiert. Die Dichteänderung des Lösungsmittels im betrachteten Temperaturbereich wurde ebenfalls berücksichtigt, da sich mit ihr die Zahl der im Probevolumen

gemessenen Moleküle ändert. Die so korrigierten und im Emissionsbereich von 300–490 nm integrierten Fluoreszenzintensitäten zeigt Abb. 4.10.b. Wie alle Ketone zeigt auch 2-Butanon nur eine geringe Fluoreszenzintensität. Die Werte der Fluoreszenzintensität dieser Messung sind mit der von Hexafluorbenzol vergleichbar, die Fluoreszenz von Hexafluorbenzol ist dabei ca. 20mal stärker als die von 2-Butanon.

Die Fluoreszenzintensität von 2-Butanon nimmt dabei mit zunehmender Temperatur ab, im zugänglichen Temperaturbereich (11–72°C) um 11%. Nach dem Heizvorgang wurde wieder die Ausgangsintensität erreicht (2 Messpunkte bei 20°C). Eine Zersetzung oder irreversible chemische Reaktion des Tracers infolge des Temperatureinflusses war nicht vorhanden. Ein unterschiedliches Verhalten der Temperaturabhängigkeit verschiedener Wellenlängenbereiche konnte nicht entdeckt werden.

4.2.4.3 Exciplex

Eine interessante Möglichkeit der Kraftstoffmarkierung bieten Exciplex-Systeme. Diese bestehen in der Regel aus zwei Tracern, deren Siedeverhalten dem des Kraftstoffs ähnlich ist und die in der flüssigen Phase im elektronisch angeregten Zustand eine Verbindung eingehen können. Damit bietet sich die Möglichkeit, Emissionen aus flüssiger und gasförmiger Phase spektral zu trennen, denn die Verbindung („Exciplex“¹⁰), die nur in der Flüssigkeit existiert, emittiert bei längeren Wellenlängen als die Einzelkomponenten (Monomere). Die Monomere emittieren in beiden Phasen. Kann man zudem noch ein azeotropes¹¹ Mischungsverhältnis der beiden Tracer und des Kraftstoffs finden, dann ändert sich die Zusammensetzung der Exciplexmischung beim Übergang in die Gasphase nicht. Solange keine Interferenz mit dem Monomer-Signal aus der Flüssigphase auftritt, ist das Gasphasen-Signal der Monomere immer direkt proportional zur verdampften Kraftstoffmenge. Gleichzeitig bleibt bei einem Azeotrop auch die Konzentration der Monomere in der Flüssigkeit in konstantem Verhältnis. Die Konzentration der gebildeten Exciplex-Moleküle steht im Gleichgewicht mit dem Produkt der Konzentration der beiden Monomere, dabei geht von einem Monomer die Konzentration des elektronisch angeregten Zustands ein. Liegt ein Azeotrop vor, dann bleibt die Gleichgewichtskonstante der Exciplex-Bildung während des Verdampfens der Flüssigkeit auf dem gleichen Wert und somit auch die Exciplex-Konzentration konstant. Für quantitative Messungen ist dies eine wichtige Voraussetzung.

Untersucht wurde eine Mischung aus 2% Fluorbenzol und 9 % DEMA (Diethylmethylamin) in n-Hexan. Das Exciplex-System mit diesem Mischungsverhältnis wurde bereits bei qualitativen Untersuchungen von Einspritzvorgängen an einem Forschungsmotor eingesetzt [Graf 2003b], bei diesen Messungen wurde von der Zusammensetzung des Azeotrops (0,5% Fluorbenzol, 9% DEMA und 91,5% n-Hexan [Ghandhi 1995]) geringfügig abgewichen, um ein ausreichend starkes Gasphasensignal zu erhalten. Durch den niedrigen Siedepunkt der Komponenten ist dieses System auf Anwendungen im Bereich der Benzineinspritzung beschränkt, aber gleichzeitig sind die Monomere, auch einzeln eingesetzt, als potenzielle Tracer für andere niedrigsiedende Kraftstoffe wie z.B. Ethanol interessant. Daher wurden auch die Monomere in der Flüssigphase näher untersucht, bei Verwendung des Exciplexes wurde deren Fluoreszenz-Signal durch optische Filter unterdrückt. Die Anregung des Exciplexes bzw. der Monomere erfolgt mit 266 nm

¹⁰ Exciplex: (engl.) von „excited complex“

¹¹ azeotrop (gr.: unverändert sieden): Flüssig- und Dampfphase haben gleiche Zusammensetzung, dies ändert sich auch bei fortschreitender Destillation nicht. Die Mischung verhält sich wie ein Reinstoff.

(frequenzvervierfacher Nd:Yag-Laser). Fluorbenzol und DEMA absorbieren in der Küvette (optische Weglänge 1 cm) sehr stark, wenn sie in solch hohen Konzentrationen (2 bzw. 9%) eingesetzt werden. Darum konnten die Messungen im Absorptions- wie auch Fluoreszenzspektrometer nur mit verdünnten Lösungen durchgeführt werden; zum einen, um eine ausreichend hohe Resttransmission für das Messgerät aufrechtzuerhalten, zum anderen um eine ausreichende Eindringtiefe des Lichts in die Lösung zu gewährleisten, d.h. genügend Moleküle zur Fluoreszenz anregen zu können.

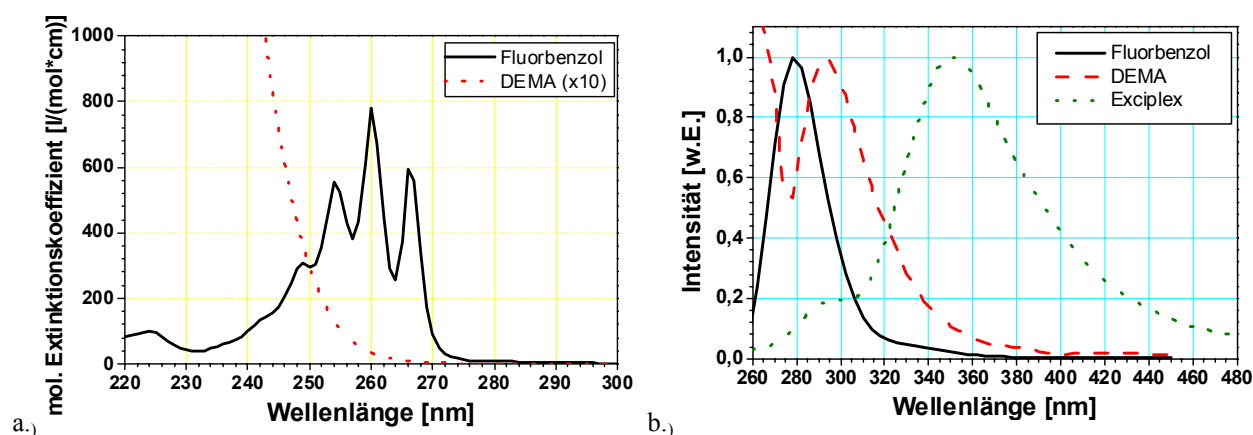


Abb. 4.11. (a) Absorption der Monomere. Wegen der starken Absorption in der Küvette mussten die Spektromettermessungen mit verdünnten Lösungen erfolgen (DEMA: 0,14%, Fluorbenzol: 0,01%). Die Ordinatenwerte von DEMA wurden zur besseren Visualisierung um den Faktor 10 erhöht. (b) normierte Fluoreszenzspektren des Exciplex und seiner Bestandteile. Die Intensitäten von Fluorbenzol und DEMA verhalten sich wie 70:1. Der Anstieg im DEMA-Spektrum unterhalb 280 nm beruht auf überlagertem Streulicht. Bei der Messung der Exciplex-Fluoreszenz wurde ein Langpass-Filter (*WG295, Schott*).

Die Messung der Absorption der Monomere erfolgte in einer stark verdünnten Lösung in n-Hexan (DEMA: 0,14%, Fluorbenzol: 0,01%) im Vergleich zur ursprünglich in den Motormessungen eingesetzten Menge. Bei dem gewählten Anregungsschema mit 266 nm liegt man gerade noch in einem Ausläufer der Absorption von DEMA (Abb. 4.11.a, Werte mit Faktor 10 multipliziert), was auch die geringe Emissionsstärke verglichen mit Fluorbenzol erklärt. Abb. 4.11.b zeigt die Emissionspektren der Monomere und des Exciplexes. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren auf dem Maximalwert der Emission normiert. Dabei ist zu beachten, dass die Intensität von Fluorbenzol etwa 70-fach stärker als die von DEMA ist. Zur Messung der Exciplex-Fluoreszenz wurde ein Langpass-Filter (*WG295, Schott*) verwendet, um die sehr viel stärkere Monomeremission zu unterdrücken.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Fluoreszenzemission wurden die Proben vor der Messung mit Stickstoff gespült, um in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff, der die Fluoreszenz behindert (s.u.), zu entfernen. Nach dem Abkühlen der Probe wurde noch einmal die Fluoreszenz bei Raumtemperatur gemessen. Es wurde jeweils wieder die gleiche Intensität wie am Anfang der Messungen erreicht. Also hat während des Heizens weder eine irreversible chemische Reaktion der beiden Tracer stattgefunden noch ist Sauerstoff in die Flüssigkeit diffundiert. Die Abnahme der Dichte des Lösungsmittels n-Hexan wurde herausgerechnet. In Abb. 4.12 ist die über alle Emissionswellenlängen integrierte Fluoreszenz als Funktion der Temperatur dargestellt.

Während der Fluorbenzol-Messserie wurden mehrere Proben bei einer eingestellten Temperatur des Spektrometers gemessen, dabei wurden mehrfach Anregungswellenlängen und Photomultiplier-Verstärkungen verändert. Sehr wahrscheinlich sind die starken Intensitätsunterschiede benachbarter Messpunkte ähnlicher Temperatur damit zu erklären, dass sich die Spektrometereinstellungen, evtl. auch

durch die Erwärmung des Küvettenhalters verursacht, nicht mehr exakt reproduzieren lassen. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind abgeschätzt und berücksichtigen nur den Wechsel der Küvette zwischen den Messungen. Es deutet sich in dieser Messung eine Abnahme der Fluorbenzol-Fluoreszenz mit steigender Temperatur an. Ob diese reproduzierbar ist, kann nur eine weitere, genauere Messung zeigen.

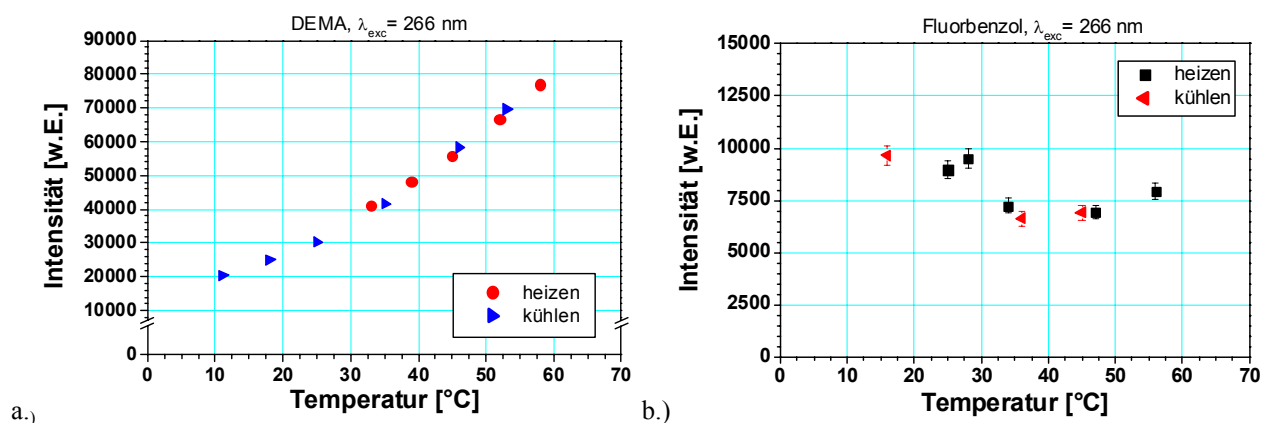


Abb. 4.12. Fluoreszenzstärken als Funktion der Flüssigkeits-Temperatur. (a) DEMA (2% in n-Hexan) (b) Fluorbenzol (0,01%) in n-Hexan. Beide Spektren sind auf thermische Ausdehnung des Lösungsmittels korrigiert.

DEMA zeigt eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Temperatur, die Zunahme beträgt etwa $2,5\%/^{\circ}\text{C}$ im dargestellten Bereich. Messungen des Absorptionsquerschnitts in der Gasphase [Graf 2003a] zeigen eine deutliche Zunahme bei steigenden Temperaturen. Dies legt den Schluss nahe, dass auch in der flüssigen Phase eine Zunahme der Absorption für den Fluoreszenzanstieg verantwortlich ist.

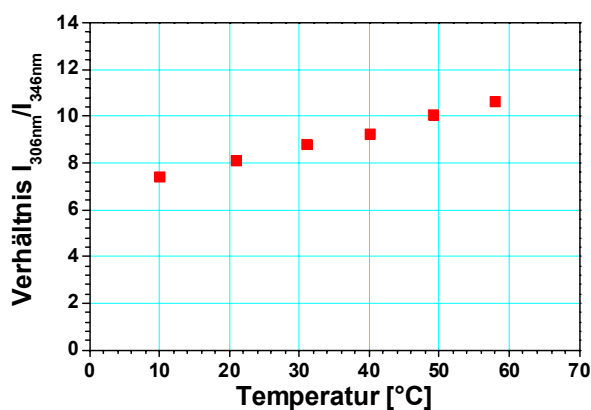


Abb. 4.13. Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von DEMA in zwei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen. Es wurde das Signal in einem Bereich von 12 nm Breite summiert, was in etwa einem realisierbaren, schmalen Bandpass-Filter entspricht. Angegeben ist jeweils die Zentralwellenlänge: $306 \pm 6 \text{ nm}$ und $346 \pm 6 \text{ nm}$. Die Daten stammen aus der gleichen Messreihe wie in Abb. 4.12.a.

Bei genauerer Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des DEMA-Spektrums zeigen sich unterschiedliche Anstiege in verschiedenen Wellenlängenbereichen. In Abb. 4.13 ist das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von DEMA in einem kurz- und langwelligen Bereich (am Maximum bei $306 \pm 6 \text{ nm}$ und langwelliger Ausläufer $346 \pm 6 \text{ nm}$, s. auch Abb. 4.11.b) gezeigt. Es wurde das Signal in einem Bereich von 12 nm Breite summiert, da dies in etwa einem realisierbaren, schmalen Bandpass-Filter entspricht. Mit seiner großen Temperaturempfindlichkeit eignet sich daher DEMA u.U. als genaues, berührungsloses

Flüssigkeitsthermometer. Als mögliches Einsatzgebiet dieser 2-Linien-Thermometrie-Technik sind Spray- oder Tropfenmessungen sehr interessant, da gerade in geschlossenen Brennräumen Messungen von Temperaturdaten der flüssigen Phase mit einer herkömmlichen Sondentechnik im Normalfall praktisch unmöglich sind.

Wie bereits oben erwähnt, hindert in der Flüssigkeit gelöster Sauerstoff die Fluoreszenz, der Tracer wird „gequencht“. Abb. 4.14 zeigt die Wirkung von Sauerstoff auf die Exciplex-Fluoreszenz. Nachdem fünf Minuten Stickstoff durch die Probe geleitet wurde, ist gelöster Sauerstoff entfernt und man verzeichnet einen deutlichen Intensitätsanstieg der Exciplex-Emission. Molekularer Sauerstoff besitzt einen Triplett-Grundzustand und kann mit dem elektronisch angeregten Monomer einen Exciplex im Triplett-Zustand bilden [Gilbert 1991]. Dieser Triplett-Exciplex kann dann in Sauerstoff und das nun im Triplett-Zustand angeregte Monomer zerfallen, sodass als Nettoeffekt ein Singlett-Triplett-Transfer des Monomers vorliegt, diese Moleküle also strahlungslos deaktiviert wurden. Ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, wird die Monomer-Emission, die vornehmlich aus dem Fluorbenzol-Signal besteht, von Sauerstoff gelöscht.

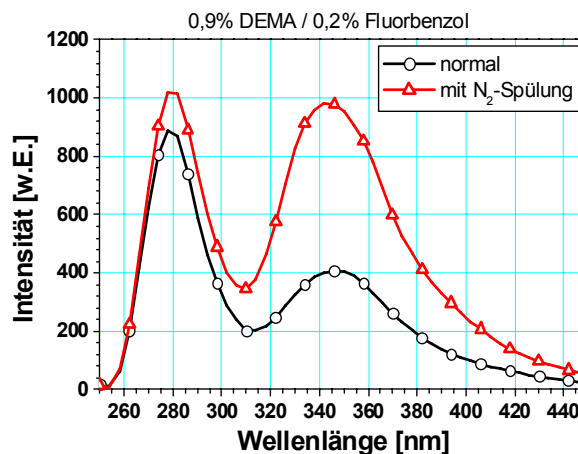


Abb. 4.14. Die Exciplex-Bildung wird von gelöstem Sauerstoff effektiv gequencht („normal“ = frisch angesetzte Lösung). Nach Spülen mit Stickstoff (5 min) sind die Sauerstoffmoleküle ersetzt.

Die Gesamtkonzentration der Exciplex-Mischung ist mit 11% sehr hoch und aufgrund der starken Absorption nicht nur für Küvetten-Messungen ungeeignet, sondern kann auch die Kraftstoffeigenschaften merklich beeinflussen oder die optische Messung stören. So kann durch nennenswerte Absorption im Tropfen das Fluoreszenzlicht nur noch von der Oberfläche emittiert werden. Das Signal ist nicht mehr mit dem Flüssigkeitsvolumen verknüpft, doch gerade dies wird von vielen Messtechniken (z.B. LIF/Mie-Streulichttechnik zur Tropfengrößemessung) vorausgesetzt. Daher sollte die Exciplex-Bildung bei niedrigen Konzentrationen untersucht werden. Um die Grenzkonzentration für die Bildung des Exciplexes zu bestimmen, wurde jeweils nur die Konzentration eines Bestandteils erhöht, während die andere konstant gehalten wurde.

Durch die stark zunehmende Absorption schon bei kleinen Konzentrationen wurde die Intensität des Anregungslichts schon sehr früh geschwächt und hat so auch eine geringere Fluoreszenzemission in der Küvette zu Folge, denn es werden dadurch weniger Moleküle angeregt. Um die Intensität von Fluoreszenzspektren mit verschiedenen Monomer-Konzentrationen dennoch vergleichen zu können, wurden alle diese Spektren auf den Maximalwert der Monomer-Emission normiert. Dargestellt in Abb. 4.15 ist also jeweils das relative Verhältnis der Maxima von Exciplex- zu Monomer-Emission.

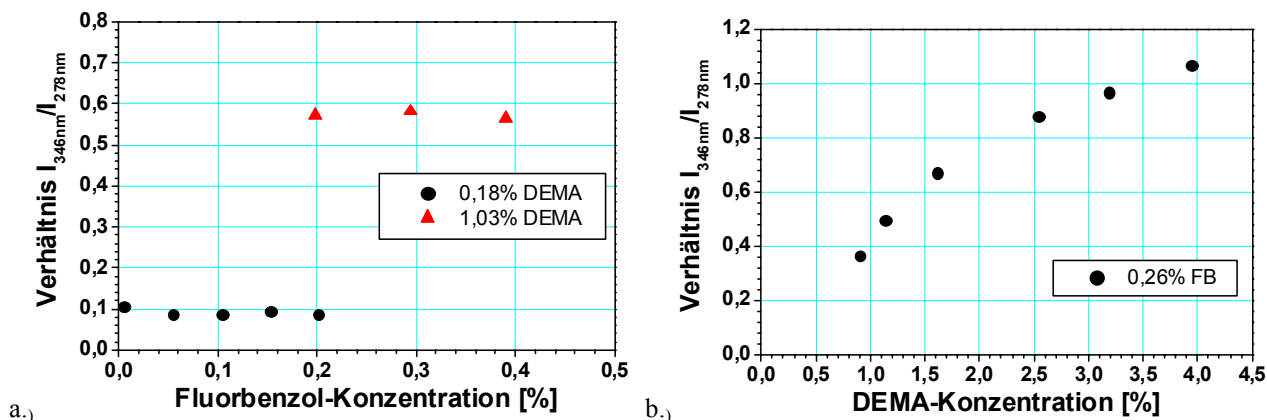


Abb. 4.15 Zur Exciplex-Bildung in verdünnten Lösungen. Aufgetragen ist die relative Stärke der Exciplex-Fluoreszenz im Verhältnis zur Emission der Monomere. (a) bei zwei konstanten DEMA-Konzentrationen und (b) bei konstanter Fluorbenzol-Konzentration.

Die Grenze für die Bildung des Exciplexes wurde auf eine Mischung aus 0,9% DEMA und 0,2% Fluorbenzol abgeschätzt. In solch verdünnten Lösungen sind die Abstände zwischen den Molekülen schon so groß, dass sich die beiden Partner innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustand nicht treffen und eine Verbindung eingehen können.

Bei der Exciplex-Bildung wird i.A. nur eine der beiden Molekülsorten elektronisch angeregt. Das angeregte Monomer (Fluorbenzol) emittiert auch in der Gasphase. Durch die Bildung eines Exciplexes wird ein Teil der elektronisch angeregten Moleküle gebunden und steht nicht mehr für die Emission des Monomers zur Verfügung. Dieser Vorgang geschieht analog zur Fluoreszenzlöschung z.B. durch Sauerstoff, weshalb der Grundzustandspartner auch als „Quencher“ bezeichnet wird. Bei der Bildung des Exciplexes liegt ein Gleichgewicht zwischen den Monomeren (Edukte) und dem Exciplex (Produkt) vor. Mit einer hohen Konzentration der Edukte stellt man sicher, dass der Reaktionsablauf überwiegend in Richtung der Produkte abläuft. Oft ist der Grundzustandspartner (DEMA) im Überschuss vorhanden. Weiterhin ist die Exciplex-Bildung eine Gleichgewichtsreaktion und die Lage des Gleichgewichts wird von der Temperatur beeinflusst. Dies eröffnet die Möglichkeit, mit dem Signalverhältnis Exciplex/Monomer Flüssigkeitstemperaturen zu messen [Parigger 1998].

Wegen der hohen Konzentration der Absorber und deren großem Absorptionsvermögen waren Messungen mit der azeotropen Mischung der Exciplex-Lösung in der hier benutzten Küvette (Pfadlänge 1 cm) nicht durchführbar. Sinnvoll ist eine Versuchsanordnung, bei der das LIF-Signal an der Oberfläche der Flüssigkeit gemessen werden kann, und daher die geringe Eindringtiefe des Anregungslichts keine Rolle mehr spielt. Aufgrund der hier vorgestellten Messungen wurde ein solcher Aufbau mit einer Dünnschicht-Küvette (Pfadlänge 10 μm) realisiert [Graf 2003a, Graf 2003b]. Damit konnten Messungen der Temperaturabhängigkeit des Fluorbenzol- und Exciplex-Signals der azeotropen Mischung in der flüssigen und gasförmigen Phase durchgeführt werden.

Die Verwendung dieses Exciplex-Systems ist mit einigen Nachteilen verbunden. Wegen des starken Sauerstoff-Quenchings auch in der Gasphase können Messungen nur in einer Inertgas-Atmosphäre stattfinden, die Untersuchung von Verbrennungsvorgängen scheidet damit aus. Um bei Verdampfung die Konzentrationen der Monomere und daher die Bildungsraten des Exciplexes konstant zu halten, muss ein Azeotrop vorliegen, das bisher nur für n-Hexan bekannt ist. Die Übertragbarkeit der so erzielten Ergebnisse auf reale Systeme ist nur sehr eingeschränkt möglich. Auch bei Beschränkung auf die

niedrigsiedenden Komponenten eines Realkraftstoffs wie z.B. Benzin bleibt die Frage, inwieweit unterschiedliche Zerstäubungseigenschaften die Gemischbildung beeinflussen. Die Verwendung von Exciplexen zur Tropfengrößenmessung mit der LIF/Mie-Streulichttechnik erscheint daher ungünstig und wurde nicht weiterverfolgt.

4.2.4.4 Fluoranthren

Fluoranthren ist eines der wenigen Moleküle, die im Spektralbereich größer 400 nm emittieren und von denen gleichzeitig ein Emissionsspektrum der Gasphase bekannt ist [Cignoli 1992]. Die Substanz besitzt einen definierten Siedepunkt von 384°C. Dank seines großen Absorptionsbereichs eignet sich Fluoranthren für die Verwendung mit vielen Lasersystemen, die Emissionstätigkeit bei Wellenlängen größer 400 nm lässt sich spektral gut vom Anregungslicht trennen.

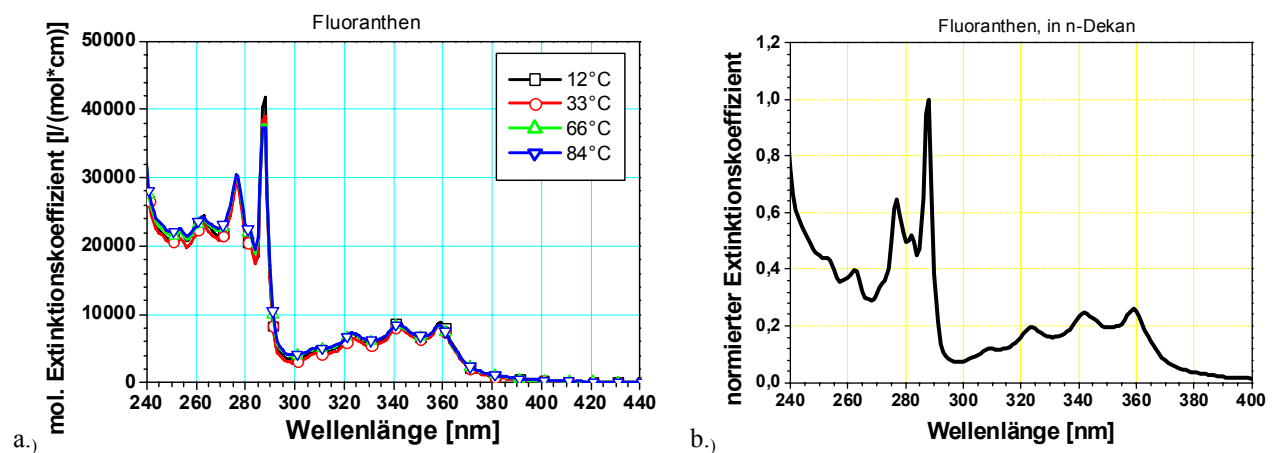


Abb. 4.16. Absorption von Fluoranthren: (a) in Cobersol B80 bei verschiedenen Temperaturen, die Spektren sind auf konstante Teilchenzahl korrigiert und (b) in n-Dekan (25°C), auf Absorptionsmaximum normiert

Beim Vergleich der Absorptionsspektren in Cobersol und Dekan fallen qualitative Unterschiede im kurzwelligen Bereich unterhalb von 290 nm auf. Hier ist bei der Messung in Cobersol die Absorption des Lösungsmittels (Abb. 4.5) überlagert. Die Änderung des Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon$ bei der für die Fluoreszenzuntersuchungen gewählten Wellenlänge von 282 nm beträgt $(22,6 \pm 4,3) \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}\cdot\text{K})$, inklusive Lösungsmittelanteil. Bei der Wellenlänge von 355 nm, wo kein Lösungsmittel einfluss mehr vorhanden ist, misst man eine geringfügige Änderung von $\Delta\epsilon = (4,2 \pm 1,7) \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}\cdot\text{K})$.

Bedingt durch die experimentellen Anforderungen (Kap. 6.3.2) wird im Folgenden die Fluoreszenzeigenschaft von Fluoranthren bei einer Anregungswellenlänge von 282 nm näher untersucht.

In Abb. 4.17.a dargestellt sind die auf das Maximum der Emission normierten Fluoreszenzspektren von Fluoranthren in Cobersol und Dekan. Vor allem im langwelligen Bereich zeigen sich lösungsmittelbedingte Unterschiede in den Spektren, die Intensität fällt in Dekan langsamer ab. Das hier gezeigte Spektrum in Cobersol ist untergrundkorrigiert, d.h. es wurde das Signal des reinen Lösungsmittels in einer zweiten Küvette gemessen und subtrahiert. Dies war nötig, da sich das Streulichtsignal und eine geringe Fluoreszenz des Lösungsmittels in 2. Ordnung ($> 560 \text{ nm}$) dem Spektrum überlagerte. Der Fluoreszenzbeitrag des Lösungsmittels stammt vermutlich von Aromatenresten, die bei der Herstellung

nicht restlos entfernt werden. Die gleiche Korrektur liegt auch den Intensitätswerten bei verschiedenen Temperaturen in Cobersol in Abb. 4.17.b zugrunde.

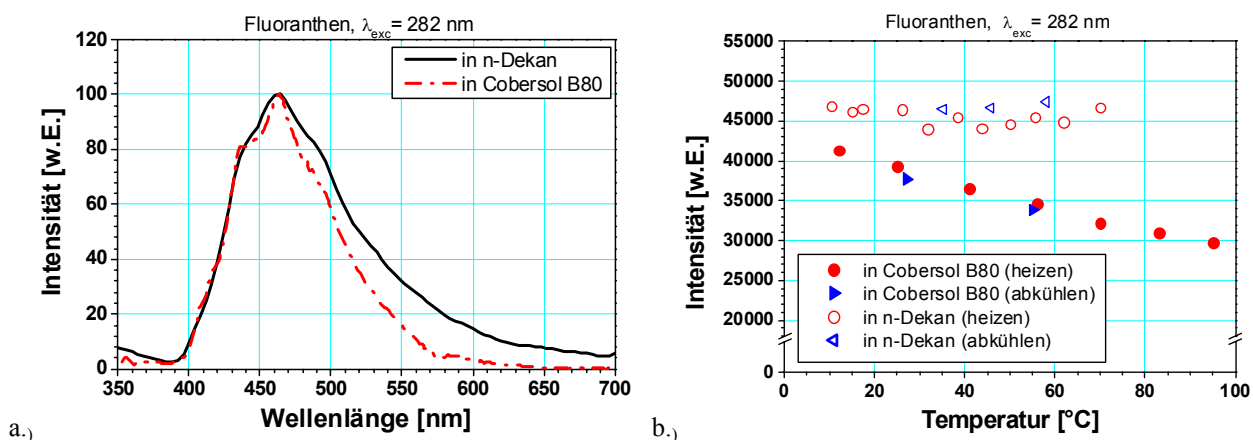


Abb. 4.17. (a) Normierte Fluoreszenzspektren von Fluoranthene (Anregungswellenlänge $\lambda = 282 \text{ nm}$). Die Spektren zeigen bei langen Wellenlängen eine Veränderung der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. (b) Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzintensität. Gezeigt ist das über alle Emissionswellenlängen (400–700 nm) summierte Signal, korrigiert auf konstante Teilchenzahl. Die Intensitäten in den beiden Lösungsmitteln sind nicht vergleichbar.

Bei beiden Messserien wurde die Küvette nach dem Einsetzen in das Spektrometer bis zum Ende der Messung nicht mehr bewegt, weswegen die Messwerte im Fall von Dekan so stark schwanken, kann nicht mehr exakt nachvollzogen werden. Eine mögliche Erklärung liegt in einer mangelnden Reproduzierbarkeit beim Wechsel der Spektrometereinstellungen. Bei den Messungen wurde zwischen zwei Anregungswellenlängen und Photomultiplier-Verstärkungen gewechselt. Innerhalb der Schwankungsbreite der Messwerte lässt sich aber eine Obergrenze der Intensitätsänderung von $\pm 6\%$ abschätzen. Dies ist sehr gering verglichen mit dem deutlichen Intensitätsabfall bei steigender Temperatur, wenn Cobersol B80 als Lösungsmittel verwendet wird (-25% im Temperaturbereich 10–70°C).

Auch der Einfluss von gelöstem Sauerstoff wirkt sich drastisch auf die Fluoreszenzintensität aus, nach fünfminütigem Spülen verschiedener Proben (in n-Dekane) verzeichnet man eine Intensitätszunahme von $(33 \pm 5)\%$. Die spektrale Form ändert sich nicht, die Fluoreszenz wird wellenlängenunabhängig gelöscht.

4.2.4.5 Hexafluorbenzol

Hexafluorbenzol ist ein aromatisches Molekül mit niedrigem Siedepunkt (80°C) und scheint damit als Tracer für einen Modellkraftstoff wie Ethanol gut geeignet, da der Tracer ähnliche Verdampfungseigenschaften besitzen sollte und damit während der Kraftstoff-Verdampfung in konstanter Konzentration vorliegen wird. Das Absorptionsspektrum ist allerdings auf einen kleinen Wellenlängenbereich bis 280 nm begrenzt und schränkt daher die Wahl des Anregungslasersystems erheblich ein, ist aber z.B. für eine Anregung mit einem KrF-Laser (248 nm) gut geeignet.

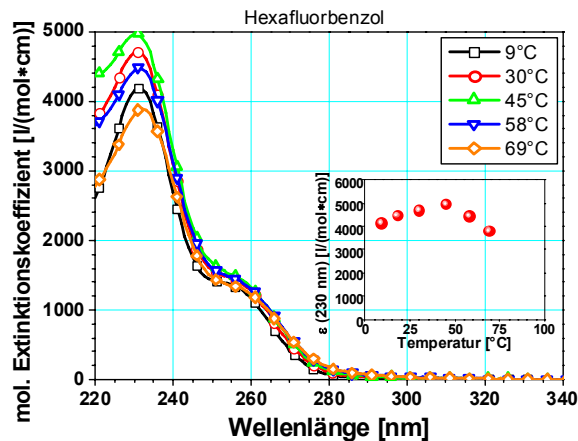


Abb. 4.18. Temperaturabhängiges Absorptionsspektrum von Hexafluorbenzol. Lösungsmittel: Ethanol; die Spektren sind auf konstante Teilchenzahl korrigiert.

Das Verhalten der Absorption von Hexafluorbenzol ist nicht einheitlich, man beobachtet zunächst einen Anstieg der Absorption, ab einem Maximum bei etwa 45°C fällt die Absorption wieder ab. Der Anstieg beträgt zwischen 9 und 45°C ca. 20%. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass bei dieser Messung die Zahl der absorbierenden Moleküle ab einer gewissen Temperatur kleiner wurde, sehr wahrscheinlich durch Verdunsten. Die Küvette konnte wegen des eingebrachten Thermoelements nicht vollständig geschlossen werden. Beim Abkühlen blieb die Absorption geringer als bei vergleichbaren Temperaturen am Anfang der Messreihe, dies deutet darauf hin, dass Tracer verdunstet wurde. Eine chemische Reaktion oder thermisches Zersetzen scheidet aus, da im Falle der Fluoreszenz-Messung die Ausgangsintensität nach dem Heizvorgang wieder erreicht wurde (2 Messpunkte bei 20°C, s. Abb. 4.19.b).

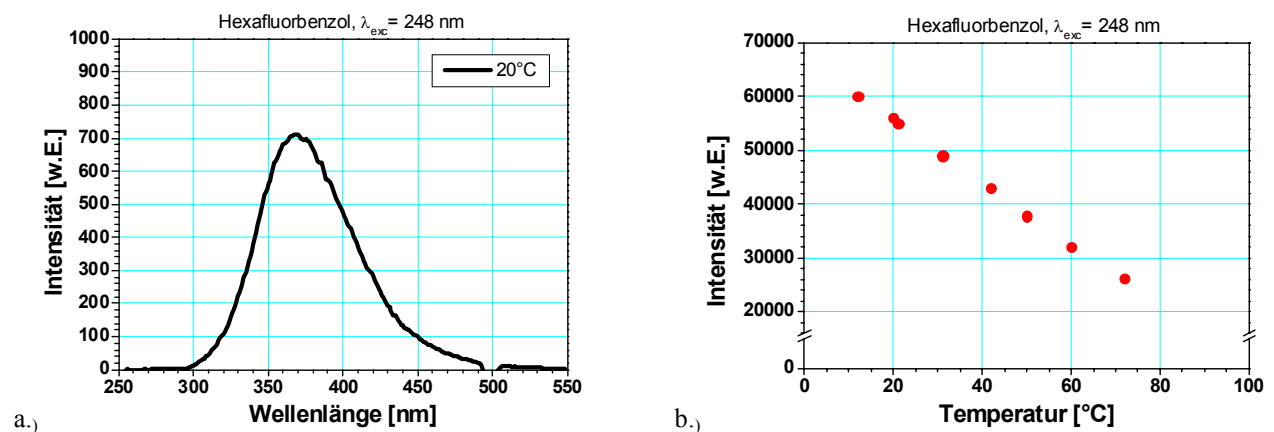


Abb. 4.19. (a) Fluoreszenzspektrum (untergrundkorrigiert) von Hexafluorbenzol (Anregung: $\lambda = 248$ nm) in Ethanol. (b) Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzintensität in Ethanol. Gezeigt ist das über alle Emissionswellenlängen (300–490 nm) summierte Signal, korrigiert auf konstante Teilchenzahl im Probevolumen.

Das Fluoreszenzspektrum wurde auf Untergrundsignal (Streulicht in 1. und 2. Ordnung und Raman-Signal) korrigiert. Die Dichteänderung des Lösungsmittels im betrachteten Temperaturbereich wurde ebenfalls berücksichtigt, da sich mit ihr die Zahl der im Probevolumen gemessenen Moleküle. Bei Ethanol beträgt die Dichteabnahme 8% bei der gemessenen Temperaturzunahme von 60 K. Eine geringere Dichte des Lösungsmittels bedeutet weniger Tracer im Messvolumen und verringerte Fluoreszenzintensität. Die Messpunkte in Abb. 4.19.b sind auf den Dichteeffekt korrigiert. Die Fluoreszenzintensität von

Hexafluorbenzol zeigt eine starke Abhängigkeit von der Flüssigkeitstemperatur, dabei fällt die über alle Wellenlängen integrierte Fluoreszenzintensität linear mit zunehmender Temperatur ab (Abb. 4.19.b). Eine Wellenlängenempfindlichkeit der Temperaturabhängigkeit konnte nicht entdeckt werden: Das Verhältnis der Intensitäten in einem 10 nm breiten Bereich um 405 bzw. 335 nm ist konstant.

Für Messungen in verdampfenden Systemen ergibt sich damit ein weiterer experimenteller Aufwand, da man für quantitative Fluoreszenzauswertungen die Temperatur der Flüssigkeit kennen muss. Andererseits besteht die Möglichkeit, sofern man eine geeignete Eichmessung durchführen kann, den Tracer für eine Temperaturmessung, etwa in Mischungsprozessen, zu verwenden [Coolen 1999].

4.2.4.6 POPOP

POPOP (1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzol) findet auch als Laserfarbstoff Verwendung und absorbiert im Bereich bis 390 nm, die Fluoreszenz ist auf die Wellenlängen 370–530 nm beschränkt. Die Substanz hat keinen definierten Siedepunkt und eignet sich daher als ausschließlicher Tracer für die Flüssigphase.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorption in Cobersol B80 ist mit $\Delta\varepsilon = (8 \pm 4) \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{cm}\cdot\text{K})$ praktisch zu vernachlässigen.

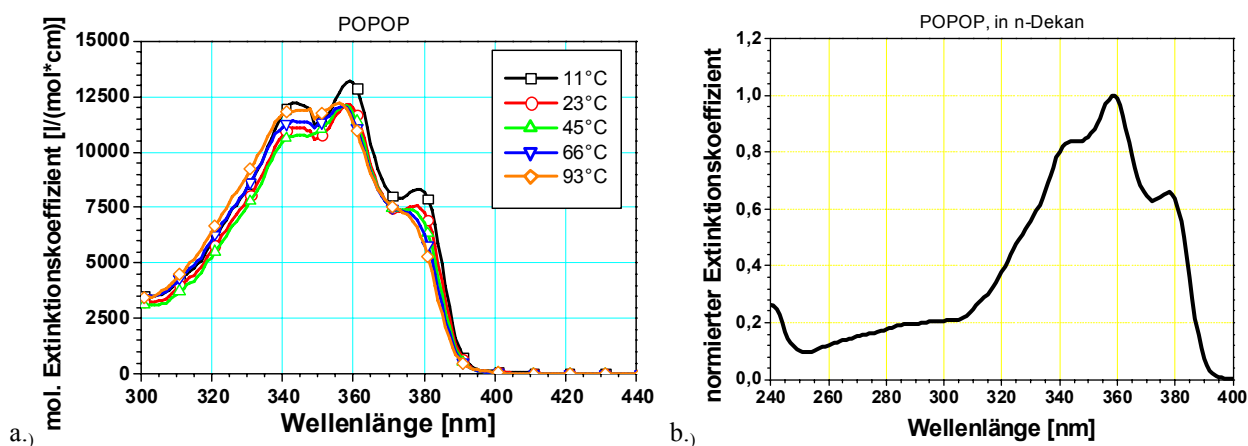


Abb. 4.20. (a) Temperaturabhängige Absorptionsspektren von POPOP (Lösungsmittel: Cobersol B80, auf thermische Ausdehnung korrigiert) (b) in n-Dekan (20°C, normiert auf max. Extinktionskoeffizient).

Abb. 4.21.b zeigt die im Fluoreszenzbereich des Tracers integrierte Intensität bei verschiedenen Temperaturen (in Dekan gelöst). Die Probe wurde vorher von gelöstem Sauerstoff durch Spülen mit Stickstoff befreit. Bei der Messserie wurde allerdings bei jeder Temperatur zwischen mehreren Anregungswellenlängen und Photomultiplier-Verstärkungen gewechselt. Vermutlich lassen sich die Spektrometereinstellungen nicht mehr exakt reproduzieren, sodass benachbarte Messpunkte ähnlicher Temperatur stärkere Intensitätsunterschiede aufweisen als der reine Temperatureffekt verursacht. Innerhalb einer Schwankungsbreite der Messwerte von $\pm 5\%$ kann man das Fluoreszenzsignal als konstant betrachten. Es deutet sich bei Temperaturen größer ca. 50°C ein Anstieg der Intensität an, für den sich mit den vorhandenen Messwerten aber nur eine Obergrenze von 6% (im Bereich 40–70°C) abschätzen lässt.

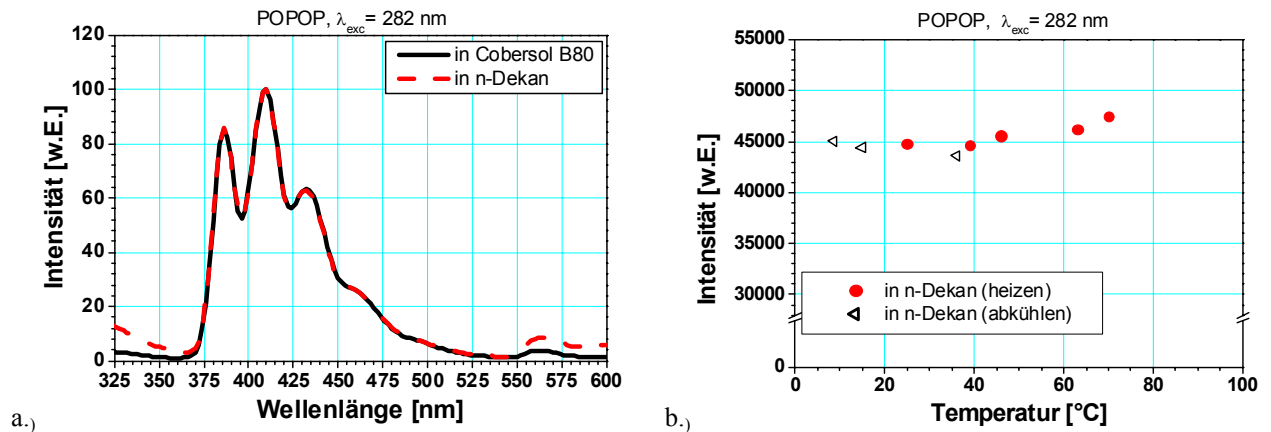


Abb. 4.21. (a) Normierte Fluoreszenzspektren von POPOP ($\lambda = 282$ nm) in Dekan und Cobersol B80. (b) Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzintensität in Dekan. Gezeigt ist das über alle Emissionswellenlängen (370–540 nm) summierte Signal, korrigiert auf konstante Teilchenzahl im Probevolumen.

POPOP verhält sich auch relativ unempfindlich gegenüber in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff, bei Anregung mit 282 und 305 nm betrug die gemessene Intensitätsänderung, integriert über den gesamten Emissionsbereich, ca. 5%. Es muss dabei aber beachtet werden, dass nach dem Spülen mit Stickstoff die Küvette erneut in das Spektrometer eingesetzt wurde, wodurch die Reproduzierbarkeit der Messung mit einem abgeschätzten Fehler von 5% behaftet ist. Eine Änderung der relativen Emissionsstärken einzelner Wellenlängen durch den Einfluss von Sauerstoff konnte nicht festgestellt werden.

4.2.4.7 PPF

PPF (2,5-Diphenylfuran) ist auch als Laserfarbstoff bekannt. Das Absorptionsvermögen endet mit einer sehr steilen Kante bei 355 nm, die Fluoreszenz ist auf einen recht schmalen Bereich von 330–465 nm begrenzt. PPF kann ausschließlich als Tracer für die Flüssigphase eingesetzt werden, die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen und besitzt daher keinen definierten Siedepunkt.

Im Mehrkomponenten-Kraftstoff Cobersol B80 wurde die Absorption bei verschiedenen Temperaturen zwischen 16 und 89°C gemessen. Im Bereich kleiner Wellenlängen (unterhalb von 290 nm) ist bei der Messung in Cobersol (Abb. 4.22) die Absorption des Lösungsmittels (Abb. 4.5) überlagert, die sehr wahrscheinlich von Aromaten (Produktionsrückstände) verursacht wird. In diesem Bereich nimmt die Absorption etwas zu. Die Änderung des Extinktionskoeffizienten $\Delta\varepsilon$ bei der für die Fluoreszenzuntersuchungen gewählten Wellenlänge von 282 nm beträgt $(24,8 \pm 4,8)$ l/(mol·cm·K), inklusive Lösungsmittelanteil. Bei einer Wellenlänge von 308 nm, bei der kein Lösungsmittel einfluss mehr vorhanden ist, beträgt die Änderung $\Delta\varepsilon = (20,2 \pm 4,9)$ l/(mol·cm·K). Die relative Änderung beträgt in beiden Fällen weniger als 0,5%, das Signal darf praktisch als konstant betrachtet werden.

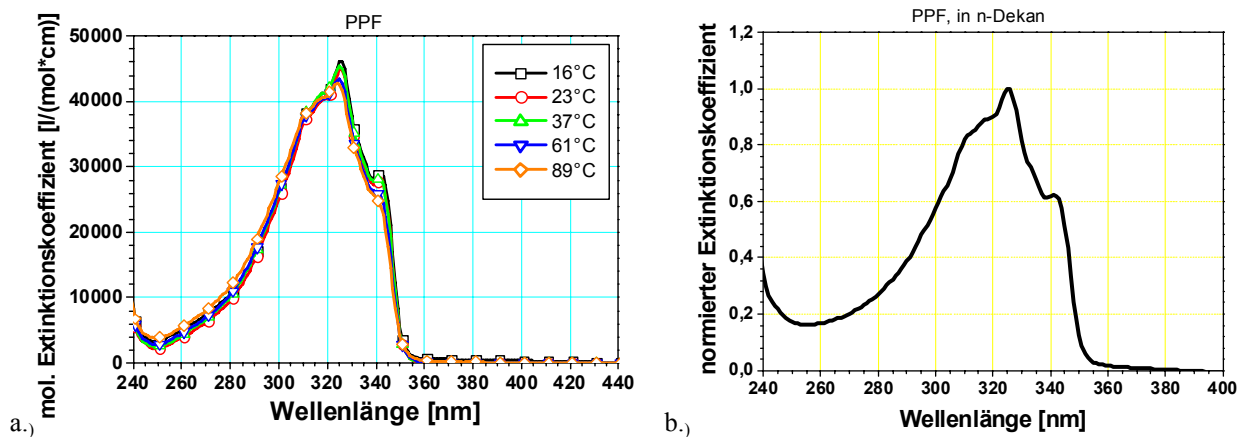


Abb. 4.22. (a) Temperaturabhängige Absorptionsspektren von PPF (Lösungsmittel: Cobersol B80). Korrigiert auf konstante Teilchenzahl (b) Absorptionsspektrum in n-Dekan bei 20°C, auf Maximum normiert.

Die Fluoreszenzeigenschaften des Tracers wurden in n-Dekan bei verschiedenen Temperaturen mit einer Anregungswellenlänge von 282 nm untersucht (Abb. 4.23). Die Probe wurde vorher von gelöstem Sauerstoff durch Spülen mit Stickstoff befreit. Um bei jeder Temperatureinstellung des Spektrometers mehrere Proben messen zu können, wurde die Küvette ausgetauscht sowie auch Anregungswellenlängen und Photomultiplier-Verstärkungen geändert. Wie sich herausstellte, sind dabei die Einstellungen des Spektrometers nicht exakt reproduzierbar. Der Fehler wurde auf 5% geschätzt und in Abb. 4.23.b eingezeichnet. Eine Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenzsignals kann aus dieser Messung nicht abgeleitet werden, im Rahmen der Genauigkeit unterliegt die Fluoreszenz von PPF keinem Temperatureinfluss.

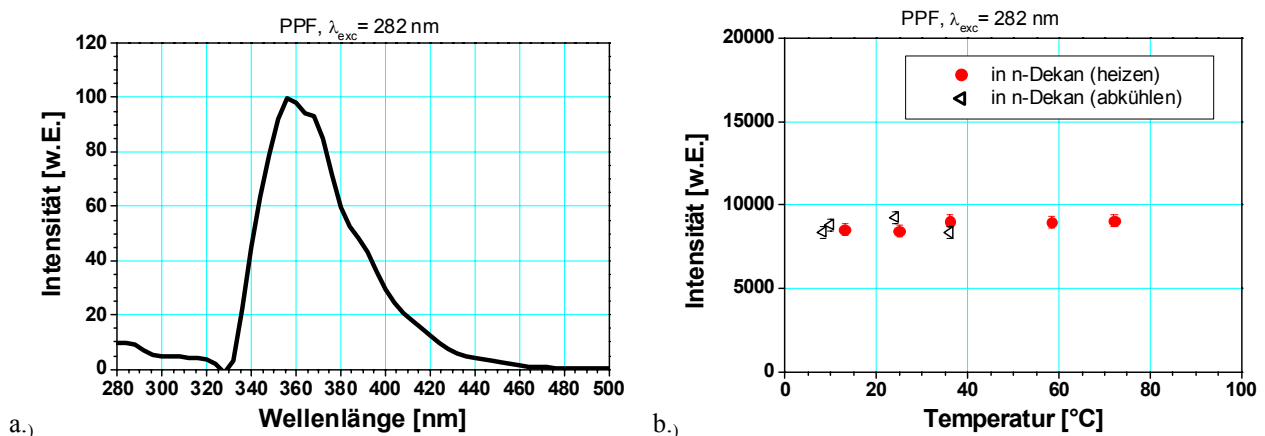


Abb. 4.23. (a) Normiertes Fluoreszenzspektrum von PPF (Anregung: $\lambda = 282$ nm) in n-Dekan. (b) Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzintensität in Dekan. Gezeigt ist das über alle Emissionswellenlängen (324–500 nm) summierte Signal, korrigiert auf konstante Teilchenzahl im Probevolumen.

Gelöster Sauerstoff hat einen leichten Einfluss auf die Fluoreszenzintensität, nach fünfminütigem Spülen mit Stickstoff verschiedener Proben in n-Dekan verzeichnet man eine Zunahme von $(13 \pm 3)\%$ der über alle Emissionswellenlängen integrierten Intensität. Die relative Fluoreszenzstärke der Emissionswellenlängen ändert sich nicht, die spektrale Form bleibt erhalten.

4.2.4.8 Rhodamine

(a) in polarem Lösungsmittel

Rhodamin 6G ist ein kommerziell erhältlicher Laserfarbstoff mit sehr guter Quanteneffizienz (95%). Er liegt als Feststoff vor und besitzt keinen Siedepunkt. Aufgrund seiner ionischen Struktur (s. Anhang C) löst er sich am besten in polaren Flüssigkeiten. Weil sein Absorptionsmaximum (z.B. in Ethanol) sehr gut mit der Emission des frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers übereinstimmt, wurde dieser Farbstoff schon zu Spray- und Tropfenuntersuchungen verwendet [Bazile 1994, Domann 2001a, Serpengüzel 1992]. Eine Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz oder Sauerstoff-Quenching ist dort nicht untersucht.

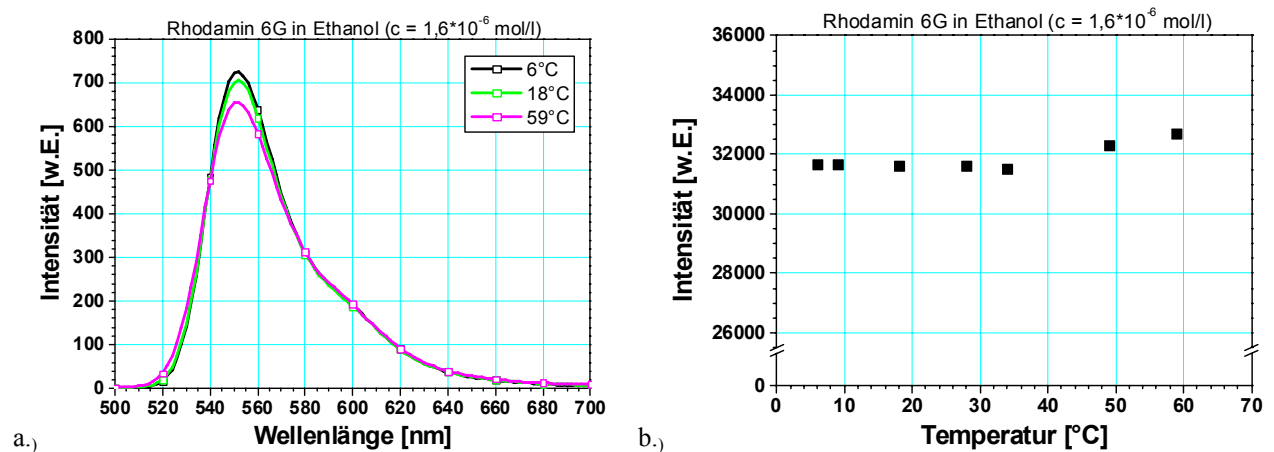


Abb. 4.24. (a) Fluoreszenzspektren von Rhodamin 6G (Anregung bei $\lambda = 532$ nm). (b) Temperatureinfluss auf die Fluoreszenzintensität. Jeder Messpunkt repräsentiert das über die Emissionswellenlängen (500–700 nm) integrierte Signal. Die temperaturabhängige Dichte des Lösungsmittels (Ethanol) ist berücksichtigt. Die Probe wurde von Sauerstoff befreit.

In Abb. 4.24.b sind die im Fluoreszenzbereich des Tracers (540–700 nm) integrierten Intensitäten bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Man findet keine signifikante Änderung der Fluoreszenz im betrachteten Temperaturbereich von 6–59°C, auch die Form des Spektrums bleibt gleich.

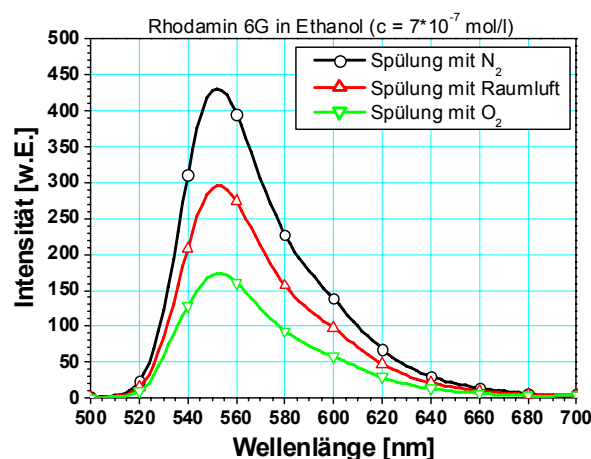


Abb. 4.25. Die Fluoreszenz wird erheblich von in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff gequenchet.

Gelöster Sauerstoff beeinflusst die Fluoreszenzintensität erheblich, nach fünfminütigem Spülen der Rhodamin 6G-Probe mit jeweils Stickstoff, Raumluft und reinem Sauerstoff verzeichnet man eine

Intensitätsabnahme von 58% zwischen der O₂-freien und der O₂-angereicherten Lösung (Abnahme von 40% zwischen der Luft- und O₂-gespülten Lösung). Die spektrale Form ändert sich nicht, die Fluoreszenz wird in allen Wellenlängenbereichen im gleichen Verhältnis gelöscht.

(b) in unpolaren Lösungsmitteln

Da die Rhodamin-Farbstoffe, wie eine ganze Reihe anderer, im längerwelligen Spektralbereich > 500 nm absorbierender Farbstoffe, als Salze vorliegen, lassen sie sich aufgrund ihrer ionischen Struktur gut in polaren Flüssigkeiten lösen, allerdings nur sehr schlecht in unpolaren Lösungsmitteln wie Diesel oder Kerosin. Man kann sich mit einem Trick behelfen, um diese Kraftstoffe dennoch mit solchen Farbstoffen zu dotieren: mit Hilfe eines „Lösungsvermittlers“, d.h. eines Stoffes, der sowohl polare als auch unpolare Eigenschaften besitzt. Dies sind in der Regel länger-kettige Moleküle, deren eines Ende eine funktionelle Gruppe (z.B. Hydroxylgruppe, -OH) besitzt, die polare Eigenschaften aufweist. Alkohole sind dafür geeignete Stoffe. Die Wirkungsweise ist dabei analog zu der von Seifen und anderen Detergenzien, die unpolare Schmutzpartikel in einem polaren Medium wie Wasser in der Schwebelage halten.

Im vorliegenden Fall wurde Hexanol als Lösungsvermittler gewählt, da es mit einem Siedepunkt von 156°C dem des Kraftstoffs recht nahe kommt, andererseits aber noch genügend hydrophile¹² Eigenschaften besitzt (mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette dominieren die lipophilen¹³ Eigenschaften des Moleküls). Mit Ethanol als Lösungsvermittler erzielt man die gleichen Ergebnisse. Exemplarisch sind im Folgenden Messungen für das System Rhodamin 800/Hexanol in Cobersol B80 gelöst gezeigt. Rhodamin 6G in Dieseldieselkraftstoff mit Hexanol als Vermittler verhält sich analog. Eine Anwendung des Rhodamin 800/Hexanol Tracer-Systems in kommerziellem Dieseldieselkraftstoff findet sich in [Düwel 2004].

Abb. 4.26 zeigt Absorptionsspektren für unterschiedliche Konzentrationen von Rhodamin 800 in Hexanol (primäre Lösung) und verschiedene Anteile der Primärlösung in Cobersol B80. Deutlich zu sehen ist in Abb. 4.26.b eine Veränderung des Spektrums: Das Absorptionsmaximum bei 680 nm verschwindet und im Bereich $\lambda > 700$ nm wächst die Absorption stark an. Wenn in der primären Lösung eine Erhöhung der Konzentration über einen farbstoffspezifischen Grenzwert hinaus stattfindet, kann dies zur Dimerisierung bzw. zur Zusammenlagerung von mehreren Molekülen (Multimere) führen. Dabei lagern sich die planaren Moleküle aufgrund Wasserstoffbrücken-Bindung oder elektrostatischer Anziehung aneinander an [Arbeloa 1982]. Als Folge der Dimerbildung wird das Elektronensystem beeinflusst und macht sich in einem veränderten Absorptionsspektrum bemerkbar. In Abb. 4.26.a beobachtet man bei der durchgezogenen Kurve (11,4 mg Rhodamin in Hexanol) eine erste Veränderung im qualitativen Verlauf des Spektrums. Die relative Höhe der Absorptionsmaxima zueinander hat abgenommen und die Absorption bei $\lambda > 700$ nm beginnt anzusteigen. Im Bereich dieser Konzentration setzt der Prozess der Agglomeration ein. Eine Änderung der Konzentration der primären Rhodamin/Hexanol-Lösung im Kraftstoff hat keinen Einfluss auf die spektrale Signatur der Absorption, entscheidend dafür ist allein die Farbstoffkonzentration im primären Lösungsmittel. Die Agglomeration von Rhodamin-Molekülen findet immer statt, wenn die Konzentration zu hoch gewählt wird [Antonov 1999].

¹² wasserfreundlich

¹³ fettfreundlich

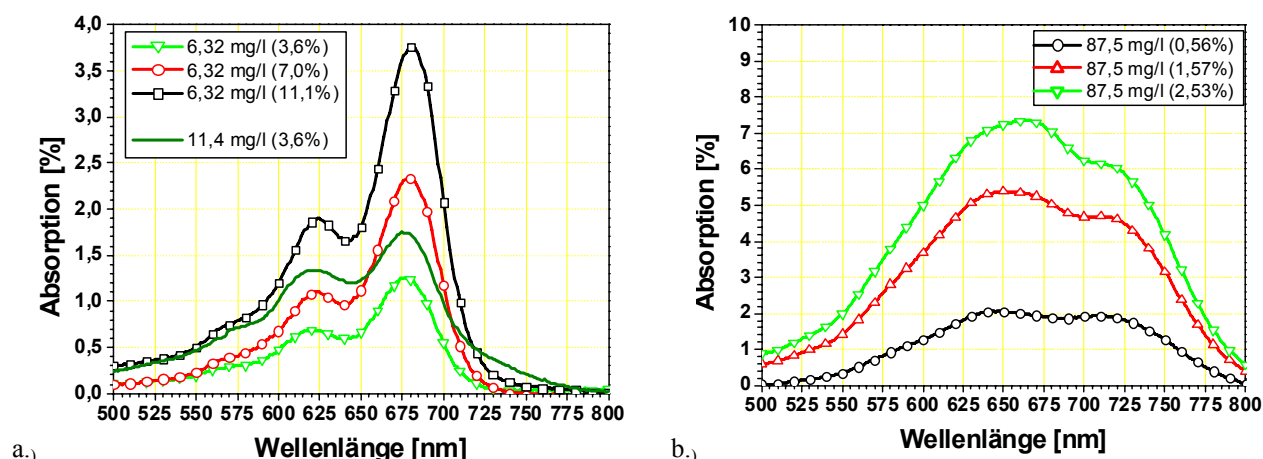


Abb. 4.26. Änderung des Absorptionsspektrums bei Erhöhung der Rhodamin 800-Konzentration in Hexanol. Angegeben ist die in Hexanol gelöste Farbstoffmenge und in Klammern der Hexanol-Anteil in Cobersol B80. (Gemessen in Küvette mit Pfadlänge 1 cm). (a) niedrige Konzentrationen von Rhodamin in Hexanol. „Typisches“ Rhodamin 800-Absorptionsspektrum, wie es auch z.B. bei einer reinen Rhodamin 800/Ethanol-Lösung auftritt. (b) bei hohen Konzentrationen findet Agglomeration der Farbstoffmoleküle in der primären Lösung statt. Das Absorptionsspektrum ist daher grundlegend geändert.

Will man Agglomeration des Tracers vermeiden, so ist die maximale Farbstoffkonzentration der Primärlösung begrenzt und man erhält nur eine relativ schwache Emission des Farbstoffs aus der Gesamtlösung. Durch die Verwendung des Lösungsvermittlers ist die über die ganze Flüssigkeitsmenge gerechnete Anzahl der Farbstoffmoleküle nur gering.

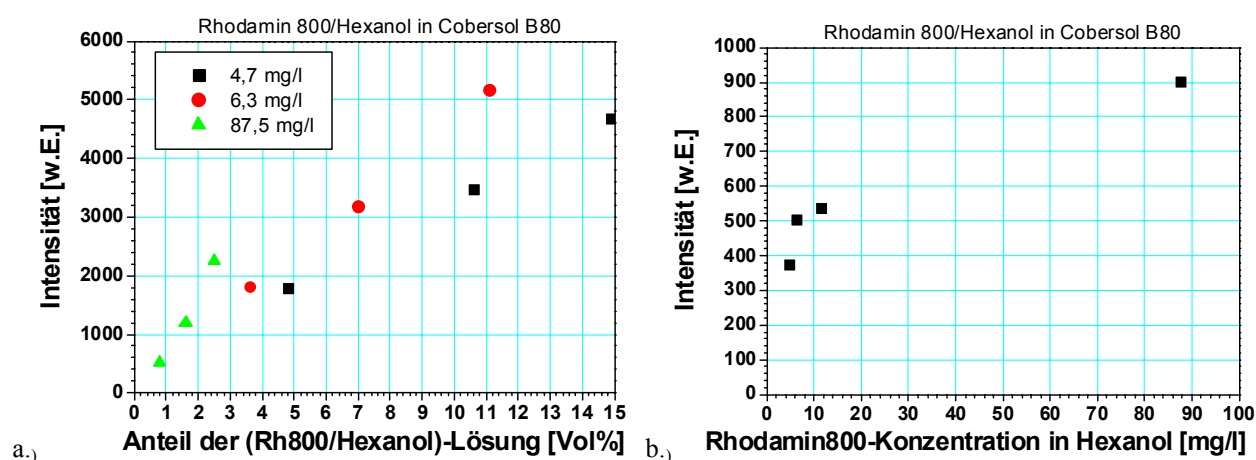


Abb. 4.27. Fluoreszenzintensitäten von Rhodamin 800 in Cobersol B80 unter Verwendung des Lösungsvermittlers Hexanol. (a) Die Fluoreszenz steigt linear mit dem Anteil der farbstoffdotierten Lösung in Cobersol. (b) Auswirkung der Rhodamin-Konzentration in Hexanol. Die Intensitäten wurden auf gleichen Lösungsmittelanteil im Kraftstoff (Cobersol B80) normiert.

Die Steigerung der Fluoreszenzemission erfordert eine Erhöhung der Farbstoff-Moleküldichte (auf die Gesamtprobe bezogen) und lässt sich entweder durch Vergrößern des dotierten Hexanol-Anteils im Kraftstoff (Abb. 4.27.a) oder eine höher konzentrierte Rhodamin/Hexanol-Lösung erzielen (Abb. 4.27.b). Im ersten Fall ist abzuwägen, inwieweit der Anteil des Lösungsvermittlers gesteigert werden kann, ohne die Kraftstoffeigenschaften (Siedepunkt, Oberflächenspannung, usw.) unerwünscht zu verändern. Von dieser Schwierigkeit abgesehen nimmt die Emission mit dem Anteil der dotierten Lösung linear zu. Bei der anderen Möglichkeit, der Verwendung einer höher dotierten Lösung, lässt sich ebenfalls auch über die Grenze der Tracer-Zusammenlagerung hinaus eine Steigerung der Emission erzielen. Die Stärke der

Emission lässt sich allerdings nur etwa verdreifachen, obwohl der Rhodamin-Anteil fast um den Faktor 20 zunimmt. Bei der hohen Rhodamin-Konzentration absorbiert die Farbstoff-Lösung im Bereich ihrer Fluoreszenz, sodass sicher eine Selbstabsorption der Fluoreszenz infolge der Bildung von Di- und Multimeren auftritt.

Bei Rhodamin-Konzentrationen von ca. 10 mg/l in Abb. 4.27.b nimmt die Steigerung des bis dahin etwa linear verlaufenden Fluoreszenzanstiegs ab. In diesem Konzentrationsbereich beginnt auch die Änderung im Absorptionsspektrum.

Änderungen im Absorptionsspektrum finden nur bei Erhöhung der Rhodamin/Hexanol-Konzentration der primären Lösung statt, nicht aber bei vermehrter Zugabe des farbstoffdotierten Hexanols zu Cobersol B80. Dies legt den Schluss nahe, dass die Farbstoffmoleküle von einer stabilisierenden Solvathülle umgeben sind. In solch einer Micelle¹⁴ ist der Farbstoff wie im Inneren eines Tröpfchens in Hexanol gelöst und vom äußeren (polaren) Medium abgeschirmt. Micellen können in unterschiedlichen Größen vorliegen. Befinden sich je nach Größe der Solvathülle zwei oder mehr Farbstoffmoleküle darin, so kommt es zur Zusammenlagerung der Farbstoffmoleküle mit einer Änderung des Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. Erhöht man dagegen den Anteil der Micellenkonzentration im Probevolumen (Abb. 4.27.a), so steigt die Fluoreszenzemission der Probe bedingt durch die höhere Anzahl der zur Fluoreszenz fähigen solvatisierten Farbstoffmoleküle. Die spektralen Eigenschaften bleiben dabei erhalten, da sich die Konzentration in den Micellen selbst nicht ändert.

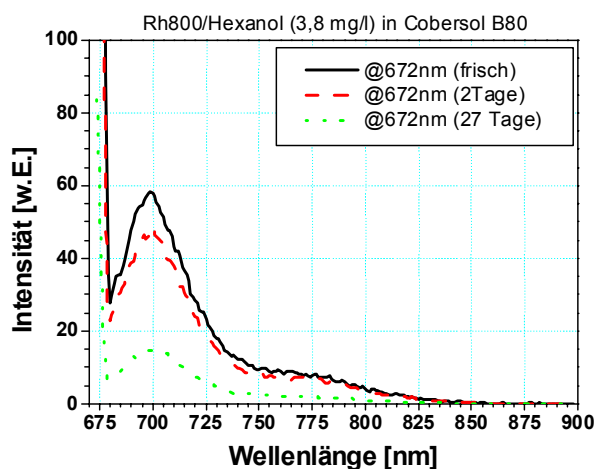


Abb. 4.28. Fluoreszenzintensitäten einer Probe (3,8 mg/l) nach einigen Tagen Standzeit. Die Abnahme wird durch Entmischung verursacht

Weiterhin wurde die Langzeitstabilität des Rhodamin/Hexanol/Cobersol-Systems untersucht (Abb. 4.28). Die Probe war dabei von Lichteinstrahlung abgeschirmt und keiner erhöhten Temperatur ausgesetzt, sodass ein photochemischer Prozess (Ausbleichen) ausgeschlossen werden kann, ebenso ist eine chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel unwahrscheinlich. Obwohl mit bloßem Auge keine Ausbildung einer Phasengrenze zu beobachten war, ist ein Entmischungsvorgang als Erklärung in Betracht zu ziehen. So können sich bei Annäherung von benachbarten, von einer Solvathülle umgebenen Farbstoffmolekülen, die Micellen irreversibel zu einem größeren Aggregat koagulieren. Insgesamt betrachtet erniedrigt sich dabei

¹⁴ Molekülcluster, die entstehen, wenn sich Moleküle mit den hydrophoben Enden nach innen zusammenlagern. Atkins, P. W., (2001), *Physikalische Chemie*, 3. Auflage (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim).

die potenzielle Energie des Gesamtsystems, denn das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist nun viel günstiger als für die einzelnen Solvathüllen. Durch diesen Prozess erhöht sich die Zahl der Farbstoffmoleküle in den Micellen und in dessen Folge findet vermehrt eine Zusammenlagerung der Tracermoleküle statt. Zum anderen sinkt die Micellenkonzentration im gesamten Probevolumen. Beides hat zur Folge, dass die Fluoreszenzemission im Laufe der Zeit abnimmt, wie in Abb. 4.28 zu sehen ist. Farbstofflösungen dieser Art mit einem Lösungsvermittler sollten also möglichst kurz vor der Messung angesetzt werden.

5 Monodisperse Sprays

5.1 Tropfenerzeugung mit dem Schwingblendengenerator

Die Tropfengröße der vom Schwingblendengenerator erzeugten Tropfenkette hängt von Blendendurchmesser, Druckballast auf dem Flüssigkeitstank und Schwingungsfrequenz ab. Der Durchmesser der Blende bestimmt den Volumenstrom der Flüssigkeit und unterliegt produktionsbedingten Schwankungen. Für jede Kombination von Druck und Blendendurchmesser ergibt sich ein verschiedener Volumenstrom, an den der Frequenzbereich des Piezokristalls angepasst werden muss. Eine Charakterisierung der Generatoreigenschaften ist bei jedem Wechsel der Druck-Blenden-Kombination nötig, denn damit kann sich der Bereich der möglichen Frequenzen beträchtlich verschieben. Nicht alle Betriebszustände liefern eine stabile Tropfenkette (Abb. 3.9). In bestimmten Frequenzbereichen kommt es zu Eigenresonanzen des Aufbaus, die allerdings von der Aufhängung des Generatorkopfs beeinflusst werden. Eine Kontrolle der Monodispersität muss bei jeder Messung erfolgen..

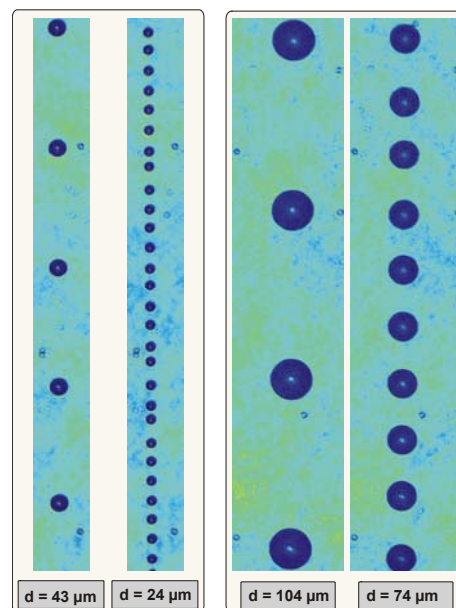


Abb. 5.1. Durchlichtaufnahmen stabiler Betriebszustände des Tropfengenerators. Bilder links: Blendendurchmesser 15 µm ($p = 1,5$ bar, $f = 48$ bzw. 173 kHz). Bilder rechts: Blendendurchmesser 40 µm ($p = 1,5$ bar, $f = 46$ bzw. 110 kHz).

Um den relevanten Frequenzbereich zu finden oder den laufenden Betrieb zu überprüfen, eignen sich die stroboskopische Beleuchtung mit direkter Beobachtung oder Laserbeugung in Vorwärtsstreuung an der Tropfenkette. Da die Tropfen innerhalb der Kohärenzlänge gleichen Abstand haben, wirkt diese bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht wie ein Gitter und erzeugt ein entsprechendes Beugungsmuster (Abb. 3.10). Instabile Betriebszustände kann man in der Regel daran erkennen, dass sich der Abstand der Beugungsstreifen bei Änderung der Frequenz sprunghaft ändert oder das Streifenmuster ganz

verschwindet. Die Streifen geben zunächst nur Auskunft über den Kohärenzbereich, die Tropfenkette kann dann prinzipiell noch monodispers sein. Ist auch dies nicht mehr der Fall, dann verschwinden zusätzlich noch die konzentrischen Ringe des Beugungsmusters

Zur Tropfengrößenkalibrierung des Schwingblendengenerators wurden zwei unabhängige Verfahren verwendet: Die Ermittlung des durch die Düse tretenden Massenstroms und die direkte, hochaufgelöste Abbildung der Tropfen.

Zur direkten geometrischen Vermessung der hochauflösend abgebildeten Tropfen wurde ein Aufbau wie in Abb. 5.3 skizziert verwendet. Ein durch starke Fokussierung des Laserstrahls erzeugtes Plasma dient zur breitbandigen, stroboskopischen Hintergrundbeleuchtung der Tropfenkette. Dabei erscheinen die Tropfen als dunkle, absorbierende Objekte und lassen sich leicht gegen den hellen Hintergrund separieren. Ein Bildverarbeitungsalgorithmus binarisiert die Aufnahmen nach automatischer Schwellwerterkennung. Der Durchmesser wird aus der detektierten Fläche des Tropfens (Anzahl der Bildpunkte) sowie dem Abbildungsmaßstab berechnet.

Ein indirekter Ansatz zur Durchmesserbestimmung ergibt sich aus der Massenerhaltung: Das gesamte durch die Düse fließende Flüssigkeitsvolumen wird gleichmäßig auf die Tropfen aufgeteilt. Mittels der Generatorfrequenz lässt sich die Anzahl der in diesem Zeitraum ausgetretenen Tropfen, ihr Volumen und schließlich auch ihr Durchmesser d bestimmen:

$$d = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot \frac{\Phi_V}{f}} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \cdot \frac{\dot{m}}{\rho f}} \quad (5.1.)$$

- Φ_V Volumenstrom
- f Generatorfrequenz
- \dot{m} Masse pro Zeit
- ρ spezifische Dichte

Da die Versorgungseinheit des Schwingblendengenerators nicht über einen Volumenflussmesser verfügt, muss man sich bei bekannter Flüssigkeitsdichte mit dem Messen der ausgetretenen Flüssigkeitsmasse behelfen. Dazu fängt man die versprühte Tropfenmenge mit einem Gefäß, das direkt auf einer Waage steht, auf und bestimmt die Gewichtsänderung während der Messzeit im laufenden Generatorbetrieb.

Die Ergebnisse sind für einen Vordruck der Flüssigkeit von 3,5 bar in Abb. 5.2 zu sehen. Man erkennt, dass die beiden Methoden sehr gut übereinstimmen. Im Allgemeinen kann bei Experimenten daher der Massenfluss verwendet werden, um für die jeweilige Generatorfrequenz den Tropfendurchmesser zu ermitteln. Liegt Verdampfung vor, so muss jedoch die Tropfengröße am Beobachtungsort direkt gemessen werden.

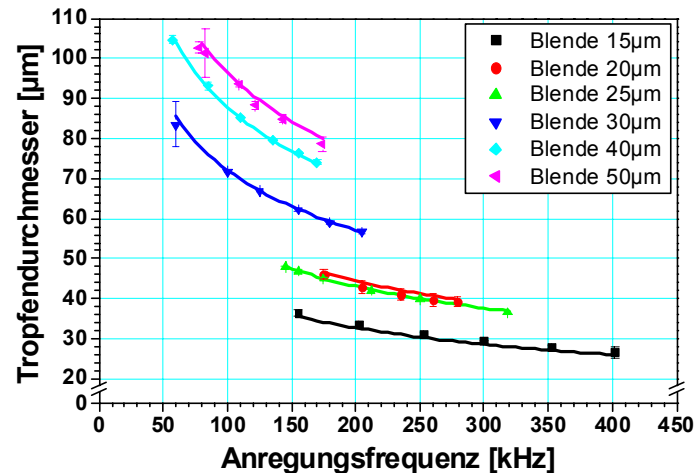


Abb. 5.2. Vergleich der Durchmesserbestimmung mit direkter geometrischer Vermessung und Berechnung aus dem Flüssigkeitsmassenstrom bei verschiedenen Betriebszuständen des Tropfengenerators ($p_{liq} = 3,5$ bar). Die großen Fehlerbalken stammen von Eigenresonanzen des Generators bei dieser Frequenz.

Die Geschwindigkeit der Tropfen erhält man aus dem Tropfenabstand und dem zeitlichen Abstand der Tropfen. Der Abstand ist in einer optisch abbildenden Messung direkt enthalten, andernfalls kann man aus dem Abstand der Beugungstreifen den Tropfenabstand bestimmen [Moon 1995]:

$$s = \frac{\lambda L}{d \sin \alpha} \approx \frac{\lambda L}{d} \quad (5.2.)$$

- λ Laserwellenlänge
- L Abstand Kette – Schirm
- d Abstand der Beugungstreifen

Die Näherung gilt für kleine Winkel α , wenn $d \ll L$ ist. Der zeitliche Abstand der Tropfen ergibt sich aus der Anregungsfrequenz des Tropfengenerators.

5.2 Messung an verdampfenden Einzeltropfen

Grundlegende Untersuchungen sollen das dynamische Verhalten der verwendeten Fluoreszenztracer bestimmen. Die eingesetzten Fluoreszenztracer können sich in den verdampfenden Tropfen aufgrund ihres unterschiedlich hohen Siedepunktes anreichern oder gegenüber dem Lösungsmittel bevorzugt verdampfen. Daher ist die Untersuchung von definiert verdampfenden Tropfen von großem Interesse, um Tropfengrößen über isotherme Sprays hinaus auch unter Verdampfungsbedingungen charakterisieren zu können.

Vorversuche wurden zu zwei unterschiedlichen Fällen unternommen: Einerseits werden die Tropfen durch Beschuss mit CO_2 -Laserstrahlung instantan aufgeheizt und deren Verdampfung im kalten Umfeld beobachtet (Kap. 5.2.1), auf der anderen Seite wird die monodisperse, kalte Tropfenkette in das laminare Strömungsfeld heißer Verbrennungsgase in unmittelbarer Nähe einer flachen Flamme (McKenna, Kap. 5.2.2) injiziert.

Der grundlegende Aufbau ist für beide Experimente gleich und in Abb. 4.3 skizziert. Zur hochauflösenden Beobachtung wird ein lichtstarkes Objektiv (*Nikon AF*, $f = 105$ mm, $f_{\#} = 2$) mit einer

Reihe von Distanzringen ($l = 70 \text{ mm}$) verwendet. Eine CCD-Kamera (*FlowMaster 3, LaVision*) wird zur Größenmessung der Tropfen durch direkte, optische Abbildung verwendet. Die Optik ist fest installiert, sodass problemlos auch eine bildverstärkte Kamera eingebaut werden kann. Die zur Tropfenabbildung nötige stroboskopische Beleuchtung erzeugt ein Plasma. Hierzu wird der Strahl eines Nd:YAG-Lasers (*B.M.Industries, Model 5013 COMP 10, $\lambda = 532 \text{ nm}$*) mit einer sphärischen Linse ($f = 200 \text{ mm}$) so stark fokussiert, dass es infolge der hohen Feldstärken zu einem Luftdurchschlag kommt. Das erzeugte Plasma strahlt breitbandiges Licht ab. Gegenüber einer monochromatischen Hintergrundbeleuchtung hat dies den Vorteil, dass Interferenzen an den Kanten der beleuchteten Objekte unterdrückt werden. Das Plasma befindet sich 15 mm außerhalb der Fokusebene, damit ist trotz der geringen Ausdehnung der Lichtquelle eine homogene Beleuchtung des Bildausschnitts gegeben. Um die Tropfenkette im Abgas des McKenna-Brenners zu heizen, muss der Tropfengenerator waagrecht eingebaut werden, Lichtquelle und Nachweissystem verbleiben an Ort und Stelle.

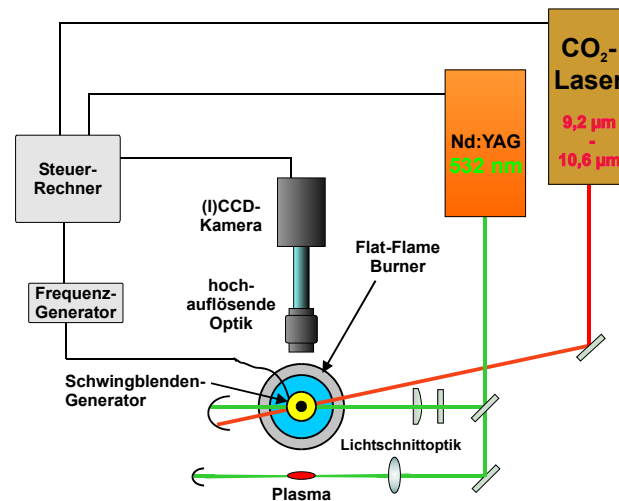


Abb. 5.3. Hochauflösende Beobachtung der Tropfenverdampfung. Die Tropfenheizung erfolgt entweder im heißen Abgas einer flachen, vorgemischten Methan-Luft-Flamme oder durch CO₂-Laserstrahlung. Ein durch starke Fokussierung des Laserstrahls erzeugtes Plasma dient zur breitbandigen, stroboskopischen Hintergrundbeleuchtung der Tropfenkette.

5.2.1 Tropfenheizung mit CO₂-Laser

Zur definierten Verdampfung wurde der CO₂-Laser (*Edinburgh Instruments, Modell PL-6*) mit einer Wellenlänge von 9,3 µm und 10,6 µm betrieben. Ethanol absorbiert bei diesen beiden Wellenlängen in einer Absorptionszelle mit 17 µm Schichtdicke mehr als 90% bzw. etwa 20% der eingekoppelten Laserstrahlung (Abb. 5.4). Der Laserstrahl wurde mit einer Zylinderlinse vertikal auf die Tropfenkette fokussiert und nach Passieren der Tropfenkette auf die Tropfen zurückreflektiert. Der reflektierte Strahl war nach unten in Ausbreitungsrichtung der Tropfenkette gerichtet, damit konnte die Wechselwirkungsstrecke auf 22 mm ausgedehnt werden. Die durch Anregung von Rotations-Schwingungs-Übergängen der Ethanol-Moleküle absorbierte Energie wird bei der Relaxation zurück in den Grundzustand in Wärme umgewandelt. Energie und Pulslänge des Lasers lassen sich mit der Gasentladung regeln, indem man die Stromstärke, die an den Elektroden anliegt, und deren Dauer variiert.

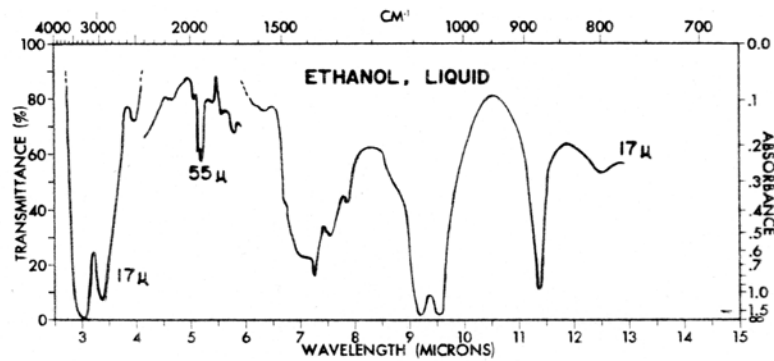


Abb. 5.4. Infrarotspektrum von flüssigem Ethanol. Schichtdicke der Absorptionzelle war 17 μm und 55 μm (an der jeweiligen Kurve angegeben). Aus [Carlon 1972].

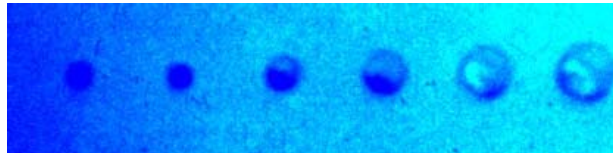


Abb. 5.5. Tropfenheizung mit CO_2 -Laserpulsen: Dampfblasenbildung innerhalb der Tropfen infolge von Siedeverzug.

Ein sichtbarer Effekt der Infrarotabsorption war nur bei sehr hohen Energiedichten zu beobachten (ca. 250 W/cm^2). Dabei wird im Tropfen lokal die Temperatur innerhalb kurzer Zeit so hoch, dass es zu einem Siedeverzug kommt, in dessen Folge der Tropfen sich zunächst aufbläht (Abb. 5.5) und dann explodiert. Dabei ist die Fokussierung der Strahlung innerhalb des Tropfen wichtig, denn der Effekt konnte nicht bei allen Betriebszuständen des Tropfengenerators beobachtet werden. Eine Häufung trat bei instabilen Betriebszuständen, bei denen die Tropfen leicht deformiert waren, auf. Eine stärkere Krümmung der Oberfläche eines Tropfens führt zu einer stärkeren Fokussierung der Strahlung. Liegt der Brennpunkt innerhalb des Tropfens kann hier die Energiedichte so stark ansteigen dass der Tropfen explodiert.

Ein langsames, kontrolliertes Heizen der Tropfen bis zu Temperaturen, die eine merkliche Verdunstung zur Folge haben, konnte nicht erreicht werden. Die Zeitdauer der Lasereinwirkung beträgt bei den „langsamen“ Tropfen ($v = 5 \text{ m/s}$) nur 4 ms, dies ist bei der absorbierten Energie zu kurz um eine Aufheizung in dem Maße zu erreichen, dass eine messbare Verdampfung erreicht wird. Eine beliebige Verlängerung der Absorptionsstrecke ist aber wegen der begrenzten Kohärenzlänge der Kette nicht möglich.

5.2.2 Tropfenheizung mit McKenna-Brenner

Eine Steigerung der Verdampfungsrate der Tropfenkette sollte im laminaren heißen Strömungsfeld einer flachen Brennermatrix erfolgen. Der Aufbau wie in Abb. 5.3 gezeigt wird auch hier verwendet, mit dem Unterschied, dass die Tropfenkette waagrecht über dem Brenner angeordnet ist. Zur Verdampfungsmessung wird das in Kap. 5.1 beschriebene hochauflösende Abbildungsverfahren verwendet.



Abb. 5.6. Tropfenkette im heißen Abgas einer stöchiometrischen Methan-Luft-Flamme. Der Pfeil links deutet den Eintritt der Tropfenkette in den Abgasbereich an.

Abb. 5.7 zeigt die geometrisch bestimmten Tropfendurchmesser innerhalb des zugänglichen Bereichs. Die Zeitwerte der experimentell ermittelten Daten wurden aus der Position des Messorts und der Tropfengeschwindigkeit berechnet. Innerhalb der Genauigkeit der Messwerte zeigt sich zunächst eine leichte Volumenausdehnung zu Beginn, wegen der hohen Umgebungstemperatur wird diese aber schon von Verdampfung überlagert.

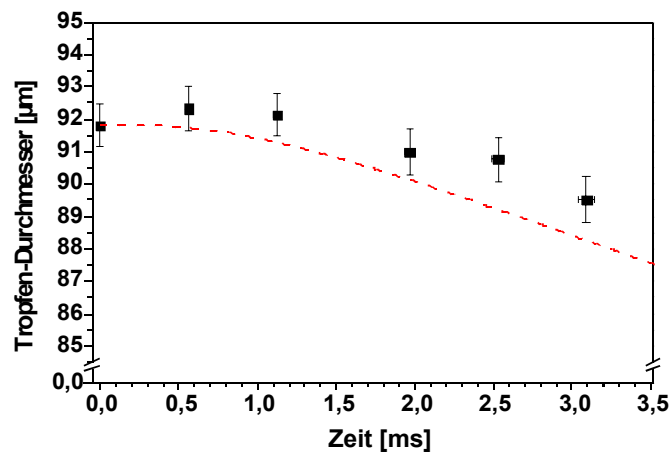


Abb. 5.7. Zeitliche Abhängigkeit des Tropfendurchmessers. Vergleich Simulation (Kurve) und Experiment (Punkte). Kraftstoff: Ethanol, Gastemperatur (Simulation): 1100 K. ($d_0 = 91,8 \mu\text{m}$, $v_0 = 17,8 \text{ m/s}$). Nach 3,3 ms war das Ende der Kohärenzlänge der Tropfenkette erreicht.

Die Simulation der Verdampfung von Einzeltröpfchen in dem heißen Abgas einer stöchiometrischen Methan-Luft-Flamme wurde im Rahmen einer Kooperation mit dem IWR (Interdisziplinäres Zentrum für wissenschaftliches Rechnen) durchgeführt [Gutheil 2001]. Dazu wurde ein eindimensionales System verwendet, in dem sich ein Tröpfchen mit vorgegebener Anfangsgeschwindigkeit im heißen Abgas bewegt. Die konvektive Tropfenaufheizung und -verdampfung wurde berechnet. Die Gasphase wurde unter Verwendung detaillierter Transportkoeffizienten der einzelnen Komponenten berücksichtigt. Die Tropfenausdehnung in der Aufwärmphase ist in der Simulation berücksichtigt.

Im qualitativen Verlauf der beiden Kurven besteht eine gute Übereinstimmung in diesem frühen Stadium der Tropfenverdampfung. Die experimentellen Werte liegen mit zunehmender Dauer oberhalb der simulierten Durchmesser. Die Simulation nimmt hier eine konstante Gastemperatur an, die während der

gesamten Zeit den Tropfen umgibt. Im Experiment ist jedoch ein Temperaturgradient entlang der Flugbahn der Kette vorhanden. Die Tropfen erreichen ihre Endtemperatur später als in der Simulation angenommen. Die Verdunstungsrate steigt also zunächst langsamer an, danach scheint aber dann der Durchmesser mit gleicher Rate abzunehmen.

Die Geschwindigkeit der Tropfen stellt hier im Gegensatz zum obigen Experiment kein Problem dar. Jedoch ist die Kohärenzlänge der Tropfenkette kleiner als die Ausdehnung der Brennermatrix. Sobald Koagulation der Tropfen stattfindet ist der aktuell gemessene Durchmesser nicht mehr eindeutig mit der ursprünglichen Tropfengröße korreliert. Eine sinnvolle Messung kann nur innerhalb der Kohärenzlänge erfolgen. Kleine Tropfen verdampfen zwar schneller, allerdings ist ihre Kohärenzlänge auch reduziert. Damit reduziert sich ebenfalls die zur Tropfenheizung zur Verfügung stehende Zeit, sodass keine Zunahme der Verdunstung erfolgt.

Die Rechnung, die der simulierten Kurve in Abb. 5.7 zugrunde liegt, sagt bei dieser Umgebungstemperatur eine Tropfenlebensdauer von 32,5 ms voraus. Wünschenswert für weitere Verdampfungsuntersuchungen wäre daher ein isolierter, stationärer Tropfen im Fokus der Abbildung. Eine mögliche Realisierung wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

5.2.3 Aufheizung von räumlich fixierten Tropfen

Eine einfach zu realisierende und kostengünstige Möglichkeit, einen Tropfen im Raum zu fixieren, ist ihn an einer dünnen Faser „aufzuhängen“ [Düwel 2003c]. Dazu wird ein bekanntes Flüssigkeitsvolumen (0,5 – 1,3 μl) mittels einer Spritze an die Spitze einer dünnen Glasfaser (140 μm Durchmesser) gebracht. Adhäsionskräfte halten den Tropfen dort fest. Eine zweite, horizontale Glasfaser (Abb. 5.8) verhindert das Emporkriechen des Tropfens wenn er infolge von Verdampfung an Gewicht verliert. Die Durchmesser der Tropfen liegen im Bereich um 1 mm.

Der grundlegende Aufbau des Experiments ist in Abb. 5.3 gezeigt. An Stelle des Tropfengenerators befindet sich die Fasern mit dem Tropfen. Zur Tropfenheizung dient wiederum der CO_2 -Laser, dessen Strahl mit einer sphärischen ZnSs-Linse ($f = 1000$ mm) auf den Tropfen fokussiert wird. Der fokussierte ($f = 200$ mm) Nd:YAG-Strahl ($\lambda = 532$ nm, $0,7$ MW/cm²) erzeugt ein Plasma in Luft zur stroboskopischen Hintergrundbeleuchtung. Der gleiche Laserstrahl wird für die Fluoreszenzmessung zu einem Lichtschnitt mit 3 mm Dicke geformt. Detektiert wird in beiden Fällen mit einer CCD-Kamera (*FlowMaster 3, LaVision*) mit Nikon-Objektiv ($f = 105$ mm). Im Falle der Fluoreszenzaufnahmen war zur Streulichtunterdrückung noch ein Polarisationsfilter und ein Langpass-Filter (XR03, *Omega Optical*) mit Absorptionskante bei 550 nm vorgeschaltet. Die räumliche Auflösung lag bei 0,84 μm pro Pixel.

Ein Nachteil dieser Konfiguration ist, dass die Fasern den Tropfen verformen und die axiale Symmetrie verloren geht. Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je geringer die Oberflächenspannung ist. Deshalb wurden die Versuche zunächst mit Wasser durchgeführt, da hier nur eine geringe Verformung der Tropfen stattfindet (Abb. 5.8). Zur Volumenbestimmung wurden solcherart verformte Tropfen mit jeweils bekanntem Flüssigkeitsvolumen mit einer hochauflösenden Abbildung und Hintergrundbeleuchtung aufgenommen. Die Fläche und Ausdehnung in x-Richtung wurde nach Binarisierung der Durchlichtaufnahmen von einem Bildverarbeitungsalgorithmus geometrisch bestimmt. Zu Details der Bildauswertung siehe [Düwel 2003a].

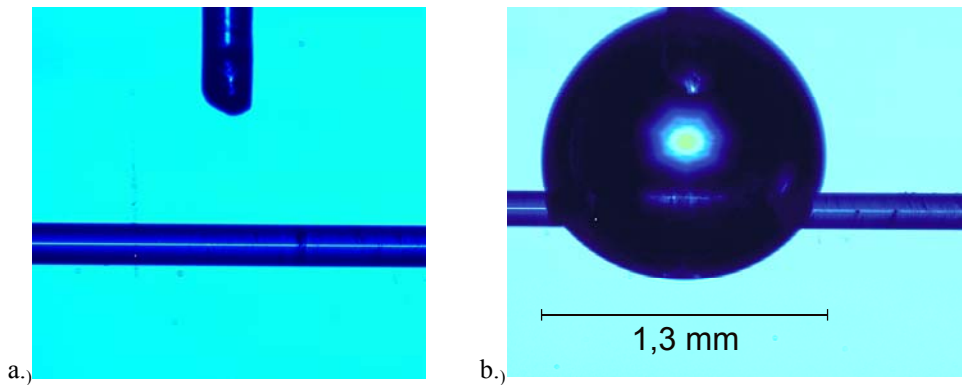


Abb. 5.8. (a) die Anordnung der Glasfasern (b) Wassertropfen.

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Rhodamin 6G wurde untersucht (Kap. 4.2.4) und ist im relevanten Temperaturbereich vernachlässigbar.

Die Fluoreszenz von Rhodamin 6G wird stark durch molekularen Sauerstoff gequenchet (Abb. 4.25). Die Ergebnisse wurden im Tropfenexperiment bestätigt; dabei wurde ein kalter Tropfen über einen längeren Zeitraum in Umgebungsluft beobachtet. Im aufgeheizten Tropfen nimmt das Signal stärker ab, weil der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Wasser um den Faktor 2 zwischen 20 und 50°C zunimmt [Richard 1996].

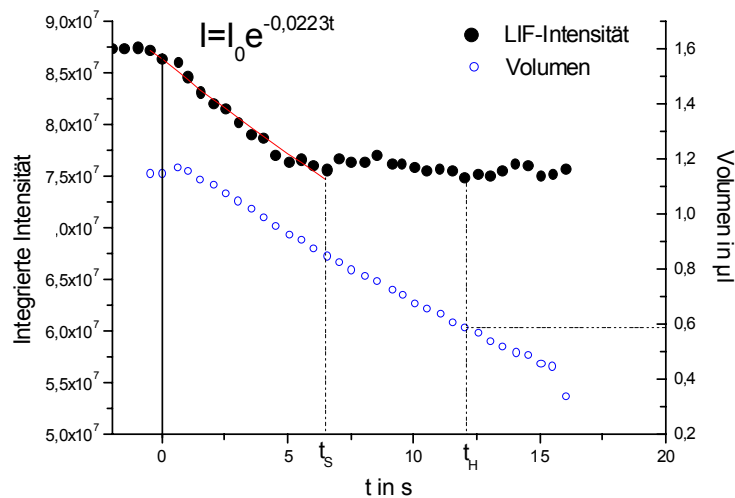


Abb. 5.9. LIF-Intensität als Funktion der Zeit während der Verdampfung des Tropfens. Die CO_2 -Laserpulsdauer betrug 15 ms, Farbstoffkonzentration war $7 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

Abb. 5.9 zeigt einen typischen Verlauf der LIF-Intensität (über die gesamte Tropfenausdehnung integriertes Signal) während der langsamen Verdampfung eines Tropfens. Zur definierten Aufheizung des Tropfens wurde eine Pulsfrequenz des CO_2 -Lasers von 2 Hz gewählt, die Aufheizrate konnte mit der Pulsdauer variiert werden (2 – 15 ms). Der Tropfen wurde über den gesamten Messzeitraum beheizt.

Das Fluoreszenzsignal nimmt bereits vor dem Einschalten des CO_2 -Lasers ab, die Abnahme setzt sich in der Aufheizphase fort, bis schließlich ein Sättigungswert erreicht wird. Diese anfängliche Abnahme der Intensität ist der Diffusion von Sauerstoff in den Tropfen zuzuschreiben. Dieser Zeitraum entspricht in etwa der Aufheizphase des Tropfens. Mit zunehmender Temperatur des Tropfens nimmt der

Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Wasser zu und nach Erreichen eines Temperaturgleichgewichts am Ende der Aufheizphase ist der Tropfen mit Sauerstoff gesättigt. Die Fluoreszenzintensität bleibt konstant.

Zusätzlich ist in der Abbildung noch die zeitliche Abnahme des Tropfenvolumens eingezeichnet. t_H bezeichnet den Zeitpunkt, zu dem der Tropfen sein Volumen halbiert hat. Reichert sich der Tracer vollständig im Tropfen an, so wird erst hier eine Konzentration erreicht, die zu Selbstquenching führen kann. Eine signifikante Abnahme der LIF-Intensität ist jedoch auch zu späteren Zeitpunkten nicht zu erkennen, so dass sowohl Selbstlöscheffekte, als auch Transport von Tracermolekülen in die Gasphase ausgeschlossen werden können.

Diese relativ einfache Methode zeigt den Einfluss von Sauerstoffquenching und Temperatur auf die Tracer-Fluoreszenz an großen, langsam verdampfenden Tropfen. Andere Levitationsmethoden, bei denen der Tropfen frei schwebt, versprechen eine Beobachtung der Volumenabnahme (und Zunahme der Tracerkonzentration) während der gesamten Lebensdauer des Tropfens. Bleibt die Tracerfluoreszenz auch bei größeren Heizraten konstant, so bietet sich damit die Möglichkeit, zusammen mit dem (bei Verdampfung abnehmenden) Streulichtsignal, Verdampfungsraten zu messen, denn die Fluoreszenz repräsentiert das ursprüngliche Tropfenvolumen.

6 Spray-Messung

Das in dieser Arbeit angewandte abbildende Verfahren zur Tropfengrößenbestimmung beruht auf der simultanen Messung der Mie- und Fluoreszenzintensität eines farbstoffmarkierten (Kraftstoff-) Sprays. Aufgrund der unterschiedlichen Durchmesserabhängigkeiten der beiden Prozesse lässt sich im Idealfall aus dem Signalverhältnis auf den mittleren, lokalen Sauterdurchmesser schließen. Die Theorie sagt für die von der Oberfläche stammende Miestreueung eine quadratische, für das aus dem Tropfenvolumen herrührende LIF-Signal eine kubische Zunahme des Signals mit dem Tropfendurchmesser voraus. Unter experimentellen Bedingungen findet sich aber eine zum Teil erhebliche Abweichung von den theoretischen Grenzwerten [Jermy 2000]. Zur quantitativen Auswertung von Sprayaufnahmen muss daher neben einer Eichung auch eine Überprüfung der Durchmesserabhängigkeit der Mie- und LIF-Signalintensität der Tropfen stattfinden.

6.1 Kalibration der LIF/Mie-Technik

Wie oben erwähnt, wird bei der Messung aus dem Verhältnis der Signalintensitäten des Sprays ein lokaler, mittlerer Durchmesser bestimmt. Zur Kalibrierung der Methode wird der umgekehrte Weg gewählt, d. h. an Tropfen bekannter Größe werden die resultierenden Mie- und LIF-Intensitäten gemessen. Dazu werden mit Hilfe des Schwingblendengenerators (Kap. 3.3.1) monodisperse Tropfenketten erzeugt, der mögliche Durchmesserbereich bewegt sich dabei von etwa 15 bis 200 μm . Der Tropfendurchmesser wurde zunächst in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen geometrisch durch hochauflösende Abbildung der Tropfen in einem Durchlichtverfahren bestimmt (Kap. 5.1) und der Tropfengenerator wurde kalibriert. Mit der Kenntnis der Betriebsparameter werden in einem zweiten Schritt anschließend Tropfenketten in unterschiedlichen Größenbereichen erzeugt und die resultierenden Mie- und LIF-Intensitäten gemessen. Die Detektion der Signalintensitäten kann dann mit niedriger optischer Auflösung stattfinden, idealerweise geschieht dies mit dem gleichen optischen Aufbau, der auch zur Messung am Spray verwendet wird. Im Allgemeinen wird die Detektion entsprechend dem Experiment simultan erfolgen, die gute Reproduzierbarkeit der Tropfendurchmesser lässt bei ausreichender Statistik auch aufeinanderfolgende, zeitnahe Signalmessungen zu.

6.1.1 Eichung mit der Tropfenkette

Nach anfänglichen Versuchen, die Signalintensitäten ebenfalls in einer hochauflösenden Abbildung zu bestimmen [Kristof 2001], hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die gute Reproduzierbarkeit des Tropfengenerators auszunutzen und die jeweils auch im Sprayexperiment verwendete Optik zur Kalibration zu nutzen. Die Vorteile dabei sind die direkte Übertragbarkeit der Eichmessung, da alle Einflussfaktoren (Optik, Kamera, Maßstab) der Abbildung unverändert bleiben. Weiterhin wird dabei

meist schon bei der Aufnahme eine Signal-Mittelung ausgeführt, denn die Signalintensitäten mehrerer Tropfen überlagern sich in der Kamera, wie dies auch bei einer Messung im dichten Spray der Fall ist. Sehr große Tropfen bleiben weiterhin als Einzelereignisse sichtbar. Zudem kann man mehr Tropfen pro Aufnahme detektieren; es kann die gesamte Länge des Kohärenzbereichs¹⁵ ausgenutzt werden. Auch die Bildauswertung vereinfacht sich, denn es müssen die Tropfen vor der Signalmessung nicht lokalisiert und aus dem Bild extrahiert werden.

Allerdings geht der Vorteil der hochauflösten Messung verloren, Monodispersität und Tropfenform der Kette direkt während der Signalmessung kontrollieren zu können. Eine weitere Kontrollmessung durch die Überprüfung des Beugungsmusters (vgl. Kap 3.3.1) oder direkte Beobachtung mit stroboskopischer Beleuchtung (Tropfenkettenmonitor) ist daher notwendig.

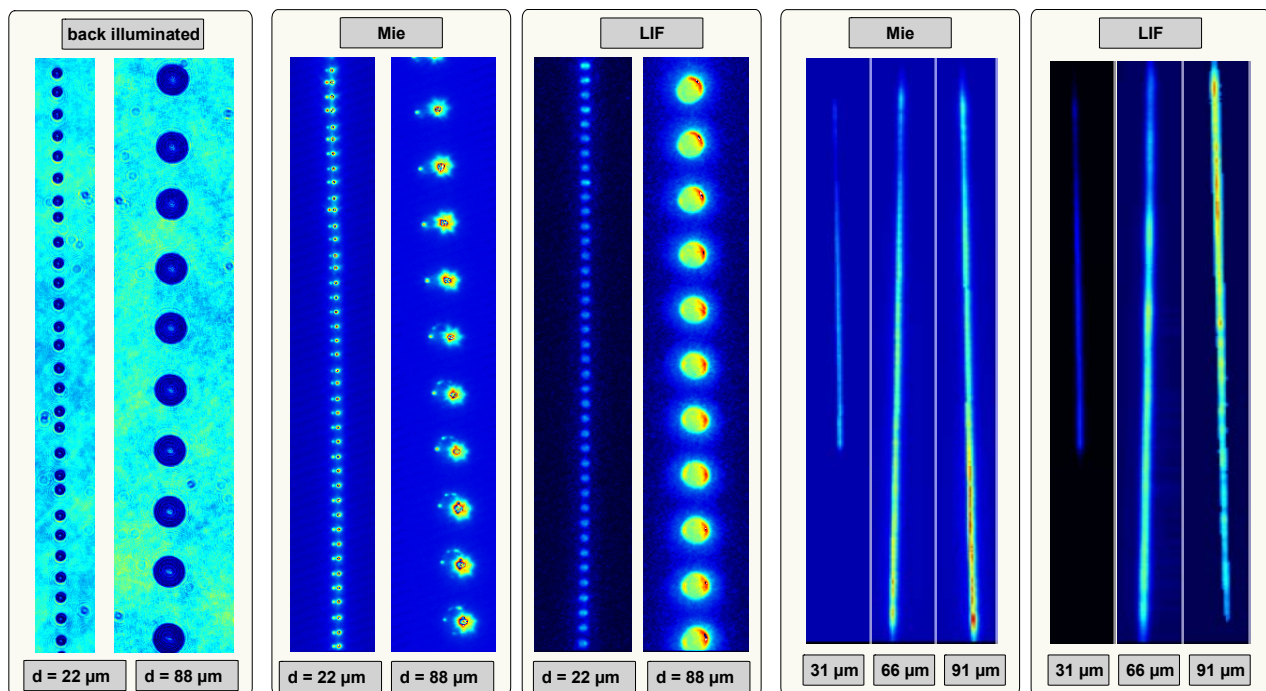


Abb. 6.1. Kalibrierung der LIF/Mie-Technik. Links: direkte Messung der Tropfengröße mit hochauflösender Optik zur Charakterisierung der Betriebsparameter des Schwingblendengenerators. Anschließende Messung von Streulicht- und Fluoreszenzsignal bei bekanntem Tropfendurchmesser. Dargestellt sind zwei mögliche Anordnungen. Mitte: Signalmessung mit hochauflösender Optik. Während die Fluoreszenz als Volumeneffekt sichtbar ist, beobachtet man bei Streulicht zwei starke Reflexe an innerer und äußerer Grenzschicht der Tropfen; Laser von rechts (LIF und Mie: Abb.-Maßstab 1 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$, Rhodamin 6G in Ethanol). Rechts: Die Signalmessung verwendet den gleichen Abbildungs-Maßstab wie die Messung im Spray. Einzelne Tropfen werden optisch nicht mehr getrennt, (LIF und Mie: Höhe des Bildausschnitts 1,5 cm, gemittelte Bilder, Rhodamin 6G in Ethanol).

Vor Beginn der Messung muss die Tropfenkette parallel zum Lichtschnitt ausgerichtet werden, um möglichst den kompletten Kohärenzbereich abzubilden. Bedingt durch die geringe Auflösung ist die Kette nur noch als Strich zu sehen, die Breiten-Ausdehnung auf dem CCD-Chip beträgt meist nur noch einen bis drei Bildpunkte. Die Überlagerung solch kleiner Strukturen zur Bildung des Signalverhältnisses ist sehr aufwändig und hat keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt. Im Gegensatz zu großen, flächigen Strukturen ändert bereits eine Verschiebung der relativen Lage der Bilder im Subpixel-Bereich das Divisionsergebnis. Trotz vorausgegangener Korrektur der Kameraverzerrung der Bilder war es praktisch

¹⁵ Bereich in dem die Tropfen äquidistant vorliegen, vgl. Kap.3.3.1

unmöglich, den oberen und unteren Bildbereich gleichzeitig zur Deckung zu bringen. Daher wurde ein anderer Ansatz der Bildauswertung gewählt.

Nach der Vorverarbeitung der Bilder (Untergrundkorrektur, Korrektur der Verzerrung, Skalierung des Abbildungsmaßstabs der Bilder) wird das gesamte Signal senkrecht zur Kette addiert, in Abb. 6.1 entspricht dies einer horizontalen Summation. Damit hat man ein Profil der Tropfenintensität entlang der Kette erzeugt. Die wahre Ausdehnung der Tropfenkette spielt nun keine Rolle mehr, da das gesamte Signal erfasst ist. Beide Aufnahmen sind damit auf die gleiche Breite normiert. Aus den Profilen wird das Signalverhältnis und der Mittelwert gebildet oder das Einzelsignal weiterverarbeitet. Um Fluoreszenz und Streulicht separat betrachten zu können, wurde bei dieser Messserie (in Abb. 6.3 und Abb. 6.5) zusätzlich die Energieverteilung im Lichtschnitt gemessen und die Bilder im Laufe der Vorverarbeitungsschritte entsprechend korrigiert.

Arbeitet man mit kleinen Tropfendurchmessern, so ist der Kohärenzbereich oft kleiner als der Bildausschnitt. Der daran anschließende Bereich der koagulierenden Tropfen darf nicht in die Signalauswertung einfließen. Bei koagulierenden Tropfen sind die Durchmesser in einem weiten Bereich verteilt und dementsprechend ist eine große Signalschwankung damit verbunden. Berechnet man neben dem Mittelwert der Bilderserie noch die Standardabweichung in jedem Bildpunkt, so lassen sich die Bereiche mit statistisch verteilten Tropfendurchmessern identifizieren. Die Standardabweichung ist im Bereich der Kohärenzlänge der Tropfenkette, wo alle Tropfen gleichen Durchmesser besitzen, kleiner als in Bereichen mit unterschiedlichen Tropfengrößen. Zu Beginn der Bildauswertung wird daher der auswertbare Bereich der Tropfenkette nach diesem Kriterium überprüft und manuell ausgewählt.

6.1.2 Separate Auswertung von Fluoreszenz und Streulicht der Tropfenkette

Betrachtet man die Aufnahmen der Signalwerte für Fluoreszenz und Streulicht getrennt, so findet man bei konstantem Massenfluss, d.h. gleicher Blendengröße des Tropfengenerators, aber verschiedenen großen Tropfendurchmessern im Falle der Fluoreszenz ein konstantes, bei Streulicht ein abnehmendes Signal, wenn die Tropfengröße ansteigt. Die Durchmesser werden dabei durch die Variation der Anregungsfrequenz verändert. Dieses auf den ersten Blick paradoxe Verhalten sinkenden Signals bei steigendem Durchmesser hat folgenden Grund: Wie aus der Momentaufnahme der Tropfenkette in Abb. 5.1 ersichtlich ist, finden sich bei gleichem Blendendurchmesser des Tropfengenerators, aber unterschiedlichen Tropfenerzeugungsfrequenzen, weniger große Tropfen im Bildausschnitt. Die Gesamtflüssigkeitsmenge im Bildausschnitt bleibt gleich, da bei gleichem Blendendurchmesser das austretende Volumen nur auf eine unterschiedliche Anzahl Tropfen aufgeteilt wird. Dividiert man das Fluoreszenzsignal durch die Anzahl n der Tropfen im Bildausschnitt, führt man also eine Normierung auf Signal pro Tropfen aus, so ergibt sich der Signalanstieg mit steigendem Tropfendurchmesser. Sind bei konstantem Massenfluss weniger große Tropfen im Bild, so ist die Gesamtoberfläche der Tropfen reduziert, das Signal sinkt mit steigendem Durchmesser. Auch hier ist eine Normierung auf Signal pro Tropfen zur Auswertung der Durchmesserabhängigkeit nötig.

Zur Normierung wird die Zahl der Tropfen im Bild benötigt, d.h. der Abstand der Tropfen muss ermittelt werden. Dazu wird die gleiche experimentelle Anordnung genutzt, die auch zur Überprüfung der Stabilität bzw. Äquidistanz der Tropfenkette verwendet wird. Ein Helium-Neon-Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) wurde mit einer Zylinderlinse ($f = 1000 \text{ mm}$) auf die Kette fokussiert und der Abstand der Beugungsstreifen in

3,5 m Entfernung gemessen. Der Tropfenabstand wird anschließend aus dem Abstand der Beugungsstreifen nach Gl. 3.6 bestimmt.

Miesignal

Die Intensität des Mie-Streulichts ist abhängig von Partikelgröße, Beobachtungswinkel und Polarisation. In den vorliegenden Experimenten war das einfallende Laserlicht vertikal polarisiert und mit Hilfe eines Polarisationsfilters wurde auch nur das vertikal polarisierte Streulicht nachgewiesen. Nur in diesem Fall ist die Proportionalität der Streulichtintensität mit der Oberfläche der Partikel gegeben. Bei horizontal polarisiertem einfallendem Licht wächst die Intensität des Streulichts linear mit dem Durchmesser an. Diese verschiedenen Durchmesserabhängigkeiten kann man auch für eine Tropfengrößenmessung ausnutzen [Massoli 1989].

Ändert sich die Partikelgröße, so finden sich im Verlauf der Intensität der Mie-Streuung zudem Resonanzen, die durch die Interferenz der einzelnen vom Streuobjekt ausgehenden Wellen verursacht werden. Abgesehen von den Resonanzen wächst die Intensität der Mie-Streuung bei vertikaler Polarisation proportional zu d^2 , also zur Tropfenoberfläche an. Diese Oszillationen der Signallichtintensität finden auf einer sehr kleinen Durchmesserskala statt. Im Experiment mit hochauflösender Abbildung wurde der Tropfendurchmesser in einem kleinen Intervall (0,5–3%, je nach Durchmesser) fein variiert, sodass etwa 4 bis 5 Resonanzen darin enthalten waren. Abb. 6.2 zeigt eine solche Messreihe. Die Periode der Intensitätsvariation betrug bei allen Durchmesserbereichen ca. $0,14 \mu\text{m}$. Die Intensitäten zwischen Maximum und Minimum unterscheiden sich etwa um den Faktor drei. Die Messung wurde mit reinem Ethanol durchgeführt. Beim Auftreten von Absorption im Tropfen werden die Resonanzen gedämpft, bleiben aber erhalten.

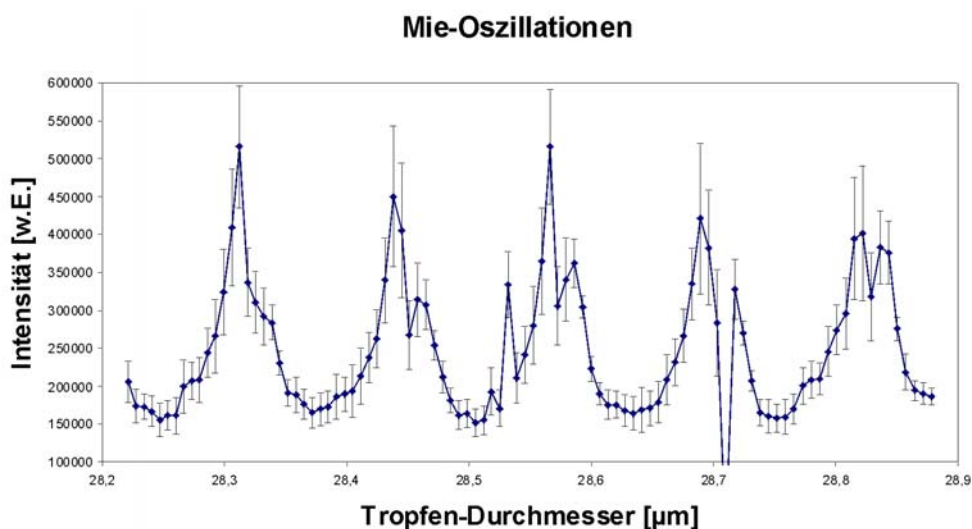


Abb. 6.2. Mie-Streuung an Einzeltröpfen im Experiment. Detektion unter 90° , Öffnungswinkel 11° , Flüssigkeit: reines Ethanol, Laserwellenlänge 532 nm. Zu jedem Durchmesserwert wurden ca. 150 Tröpfen gemittelt.

Das Miesignal ist außerdem noch vom Beobachtungswinkel abhängig (siehe auch Kap. 2.2.2). Im Winkelbereich um 90° , wie er für diese Experimente benutzt wird, ist das Streulicht einer Partikel winkelabhängig moduliert, und zwar umso stärker, je kleiner die Partikel ist. Objektabstand und Blendenöffnung bestimmen den Beobachtungs- bzw. Öffnungswinkel der Abbildung. D.h. bei der Intensitätsmessung wird immer in einem gewissen Streuwinkelbereich gemittelt. Bei zunehmendem

Öffnungswinkel sind mehr Maxima enthalten und die Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Durchmesser wird kleiner. Die Abbildung der Tropfenkette mit niedriger Auflösung hat hier einen Nachteil. Der kleinere Beobachtungswinkel bei größerem Objektivabstand wirkt der Überlagerung mehrerer Streueignisse pro Bildelement und der Dämpfung der Resonanzen durch einen eventuell vorhandenen Farbstoff entgegen.

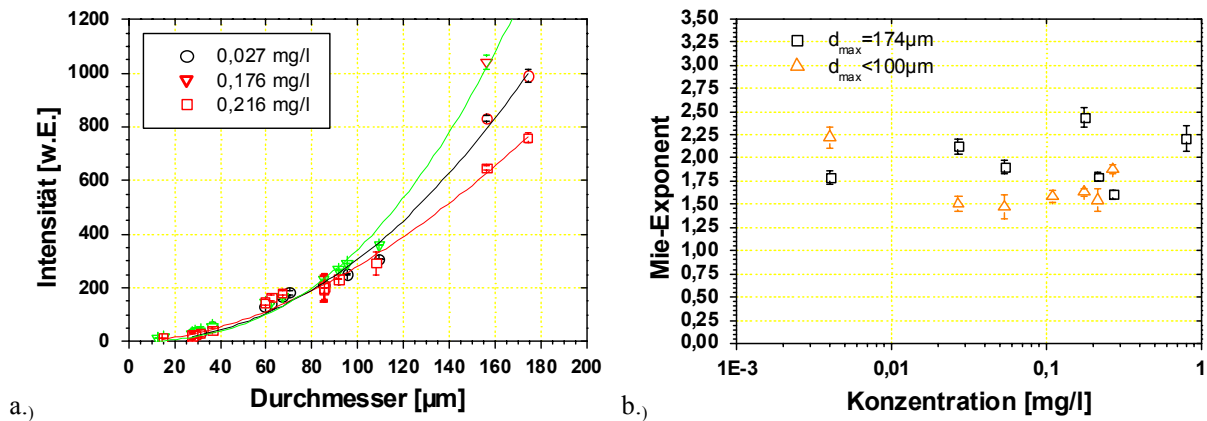


Abb. 6.3. Streulicht-Signale der Tropfenkette, normiert auf Signal pro Tropfen; Ethanol mit der angegebenen Konzentration Rhodamin 6G, vgl. Messung in Abb. 6.5 (a) Durchmesserabhängigkeit bei drei unterschiedlichen Konzentrationen. Messwerte (Symbole) und Fitfunktion $Y = a \cdot X^b$. (b) Ergebnis der Kurvenanpassung bei verschiedenen Messreihen. Aufgetragen ist der Exponent b ; einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der größten Tropfen ($d > 110 \mu m$). Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Kurvenanpassung

Bei den Kalibrationsmessungen wurde zu jeder Farbstoff-Konzentration auch das Streulichtsignal mitgemessen. Abb. 6.3.a zeigt die auf das Signal eines Tropfens normierten Messwerte einzelner Durchmesser exemplarisch für drei Konzentrationen. Die Streulichtmessung an der Tropfenkette mit farbstoffdotiertem Ethanol zeigt, zumindest bei Durchmessern unter $100 \mu m$, ein von der Konzentration unabhängiges Signal. Dies ist nicht verwunderlich, da Streuung als Oberflächeneffekt von dem im Inneren des Tropfen befindlichen Farbstoff im Wesentlichen unbeeinflusst bleibt solange die Tropfen transparent sind. Die Messung zeigt noch ein anderes wichtiges Ergebnis: Die Streulichtintensitäten sind mit der eingesetzten Messmethode der Tropfenkette mit Durchmesservariation reproduzierbar. Bei den größten Tropfen (156 und $178 \mu m$) wurden deutliche Unterschiede gemessen, jedoch ist keine Korrelation mit der Farbstoffkonzentration erkennbar. Hier wirken sich Formschwingungen der Tropfen aus, die noch vom Tropfenbildungsprozess stammen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Tropfen keine Kugelform mehr haben, steigt mit dem Durchmesser des Tropfens. Beim Ablösen des Tropfens vom Flüssigkeitsstrahl bildet sich zwischen zwei Einschnürungen zuerst die Form eines Ellipsoids (Abb. 3.9). Die dafür verantwortliche Oberflächenspannung bewegt die Flüssigkeitsmasse zu einer Kugelform. Bei kleinen Tropfen wird weniger Masse bewegt und die Schwingungen werden schneller gedämpft. Die Stärke dieser Formschwingungen nimmt mit wachsendem Abstand von der Düse ab, allerdings tritt dann verstärkt das Problem der sich einholenden Tropfen auf, wenn das Ende der Kohärenzlänge erreicht wird. Diese Abweichungen von der Kugelform ändert die Winkelverteilung der Intensität und beeinflusst die Mie-Streuung in erheblichem Maße [Latimer 1978].

Zu jeder Messreihe einer Tracer-Konzentration wurden die Intensitätsmesswerte mit einer Funktion $Y = a \cdot X^b$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. In Abb. 6.3.b sind die Exponenten der Kurvenanpassung aufgetragen. Die Unterschiede bei den großen Tropfen führen zu großen Unterschieden

der angepassten Funktion. Aus diesem Grund wurden die Messreihen noch einmal ohne Berücksichtigung der Durchmesser $< 110 \mu\text{m}$ angepasst. Die Messwerte streuen nun weniger stark, der Exponent der Funktion liegt bei fast allen Messreihen deutlich unter 2. Ein Einfluss des Tracers kann nicht festgestellt werden.

Wie gezeigt wurde, reagiert die Streulichtmessung monodisperser Sprays sensibel auf die Variation des Durchmessers, die Tropfenform und den Beobachtungswinkel. Die Kalibrationsmessung der Miestreuung muss, um reproduzierbare Aussagen zu erzielen, zum einen über eine große Anzahl von Tropfen mitteln und zum anderen, um die große Empfindlichkeit der Mie-Streuung auf kleine Durchmesservariationen zu vermeiden, zusätzlich die Tropfendurchmesser innerhalb eines Intervalls modulieren. Bei der Messung großer Tropfen muss sorgfältig auf die Form der Tropfen geachtet werden, Formschwingungen wirken sich wie aus Abb. 6.3 ersichtlich, auf die Intensität des gestreuten Lichts aus. Idealerweise wird die Kette während der Messung durch die direkte Abbildung der Tropfen kontrolliert; die Überprüfung der Äquidistanz als einziges Kriterium reicht nicht in allen Fällen aus.

Fluoreszenzsignal

Bei der Messung von Fluoreszenzsignalen muss vorab zuerst der Konzentrationsbereich des Farbstoffs bestimmt und die Linearität der Fluoreszenz mit der Laserenergie überprüft werden. Die Konzentration muss in einem Bereich liegen, in dem das Signal bei Konzentrationserhöhung linear ansteigt. Im Falle von verdampfenden Sprays sollte die Konzentration weit genug vom Grenzwert entfernt sein, um bei Anreicherung des Farbstoffs möglichst lange im linearen Bereich zu bleiben. Bei Simultanaufnahmen von LIF und Mie ist auch die Linearität des LIF-Signals zur Laserenergie wichtig, da das Streulicht in jedem Falle proportional zur Energie ansteigt. Ist das LIF-Signal gesättigt, so wächst es zwar immer noch mit steigender Energie an, allerdings weniger stark, und Strukturen innerhalb des Lichtschnitts (durch kleine Energievariation) gehen verloren. In diesem Fall müsste eine Korrektur auf die Energieverteilung im Lichtschnitt vorgenommen werden und der Vorteil der Simultanaufnahme, bei der sich ja gerade die Laserenergie egalisiert, ginge verloren.

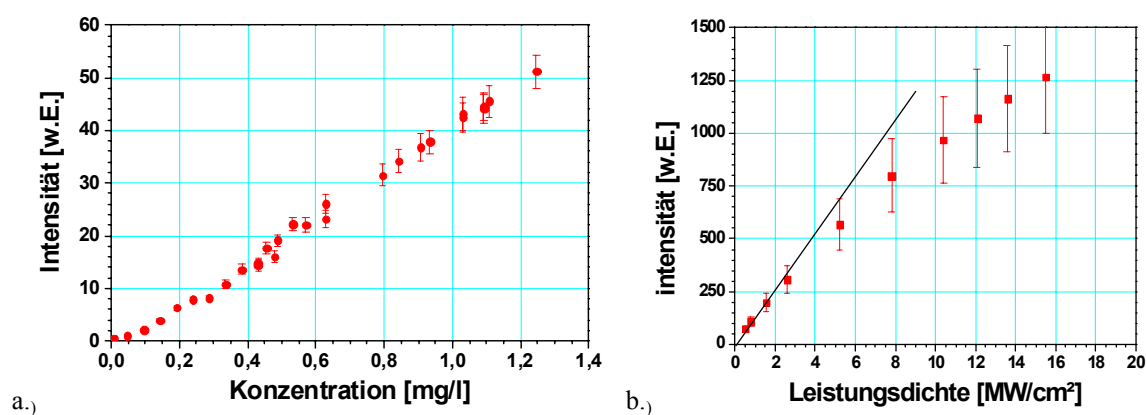


Abb. 6.4. Voruntersuchung zur Fluoreszenzmessung von Rhodamin 6G in Ethanol ($\lambda = 532 \text{ nm}$). (a) Linearitäts-Prüfung bezüglich Farbstoffkonzentration (b) Überprüfung der Linearität bei Variation der Laser-Leistungsdichte ($C_{\text{Rhodamin}} = 0,5 \text{ mg/l}$).

Die Untersuchung zur Laserleistung und Farbstoffkonzentration wurde an einem Aerosolgenerator (Kap. 6.2.2) durchgeführt. Die Intensitäten sind in einem zentralen Bereich des Sprays jeweils über eine gleiche Fläche gemittelt. Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich bleibt die Linearität des Signals

erhalten, es tritt also keine Absorption oder Fluoreszenzlöschung auf. Bei Laser-Leistungsdichten oberhalb 2 MW/cm^2 weichen die Messwerte vom linearen Verlauf ab; die Sprayexperimente wurden bei $0,7 \text{ MW/cm}^2$ durchgeführt. Die Schwankung der Laserenergie lag bei 5%.

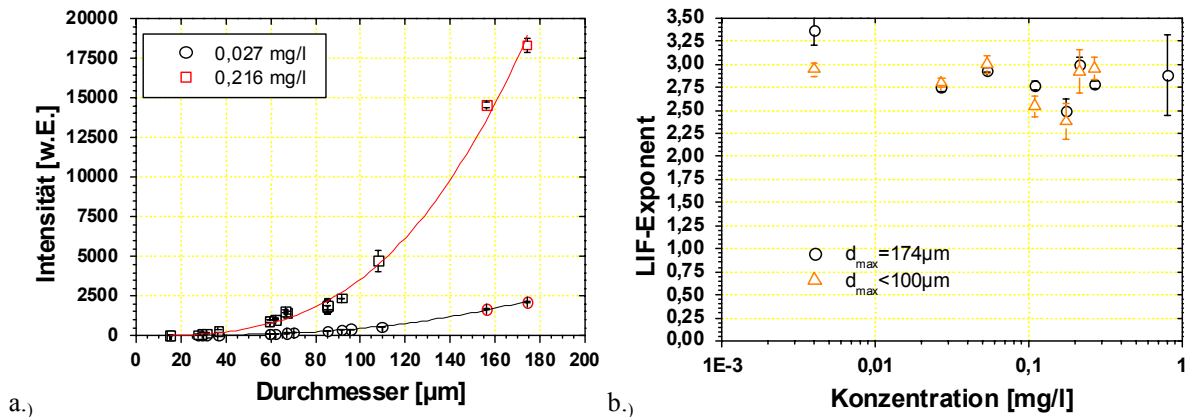


Abb. 6.5. Fluoreszenz-Signale von Rhodamin 6G in Ethanol. Messung an Tropfenkette, Normierung auf Signal pro Tropfen (a) Durchmesserabhängigkeit bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen. Messwerte (Symbole) und Fitfunktion $Y = a \cdot X^b$ (b) Ergebnis der Kurvenanpassung bei verschiedenen Messreihen. Aufgetragen ist der Exponent b ; einmal mit und einmal ohne Berücksichtigung der größten Tropfen ($d > 110 \mu\text{m}$). Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Kurvenanpassung.

Mit einer Reihe von Farbstoffkonzentrationen (0,004–0,8 mg/l) aus dem linearen Signalbereich (Abb. 6.4.a) wurden Kalibrationsmessungen an der monodispersen Tropfenkette durchgeführt. Die Normierung des gemessenen Signals auf die Tropfenanzahl erfolgt wieder mit dem gemessenen Tropfenabstand. Die Intensitäts-Messwerte der Tropfendurchmesser bei jeweils einer festen Farbstoffkonzentration wurden mit einer Funktion $Y = a \cdot X^b$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angenähert. Zwei dieser Messserien sind in Abb. 6.5.a dargestellt.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassung bei verschiedenen Messreihen unterschiedlicher Farbstoffkonzentration zeigt Abb. 6.5.b. Aufgetragen ist der Exponent b als Ergebnis der Kurvenanpassung. Die Erfahrung der Streulichtmessung (Abb. 6.3) hat gezeigt, dass die größten Tropfen ($d > 110 \mu\text{m}$) wahrscheinlich einer Formschwingung unterliegen. Die Tropfenform lässt das Volumen eines Tropfens unverändert. Eine theoretische Behandlung der Intensitätsverteilung [Domann 2001a, Domann 2001c] ergibt, dass infolge der Brechung an der Oberfläche nicht im gesamten Volumen die gleiche Fluoreszenzintensität vorliegt. Weicht die Tropfenform von der Kugel ab, so kann durch die unterschiedliche Brechung an den verschiedenen Krümmungsradien der Tropfenoberfläche das Laserlicht innerhalb des Tropfens anders verteilt sein und verschieden große Volumen beleuchten. Daher wurde die Kurvenanpassung zusätzlich einmal ohne Berücksichtigung der größten Tropfen durchgeführt. Die große Schwankungsbreite der Ergebnisse bleibt aber im Prinzip erhalten.

6.1.3 Eichkurven

Der Sauterdurchmesser ist nur der Spezialfall eines mittleren Durchmessers D_{ab} (Gl. 2.18) mit den Exponenten $a = 3$ und $b = 2$. Weicht der Verlauf der Intensitätswerte bei Fluoreszenz und Mie-Streuung von der Proportionalität zu d^3 und d^2 ab, dann ist das Intensitäts-Verhältnis nicht länger linear mit dem Tropfendurchmesser verknüpft, sondern folgt einem Kurvenverlauf der Form $X^{(a-b)}$. Das Signalverhältnis ist aber auch hier in eindeutiger Weise mit einem nun allgemeinen mittleren Durchmesser verknüpft. Er

soll hier mit scheinbarem Sauterdurchmesser bezeichnet werden. Unter der Annahme, dass die gleichen Effekte, die die Eichmessung beeinflussen auch in der Messung am Spray auftreten, enthält die so ermittelte Eichkurve die Umrechnungsvorschrift von Intensitätswerten zu mittlerem Durchmesser. Die Bedingung ist hier sicher erfüllt, denn Spraymessung und Eichmessung wurden zeitnah mit dem gleichen optischen Aufbau durchgeführt.

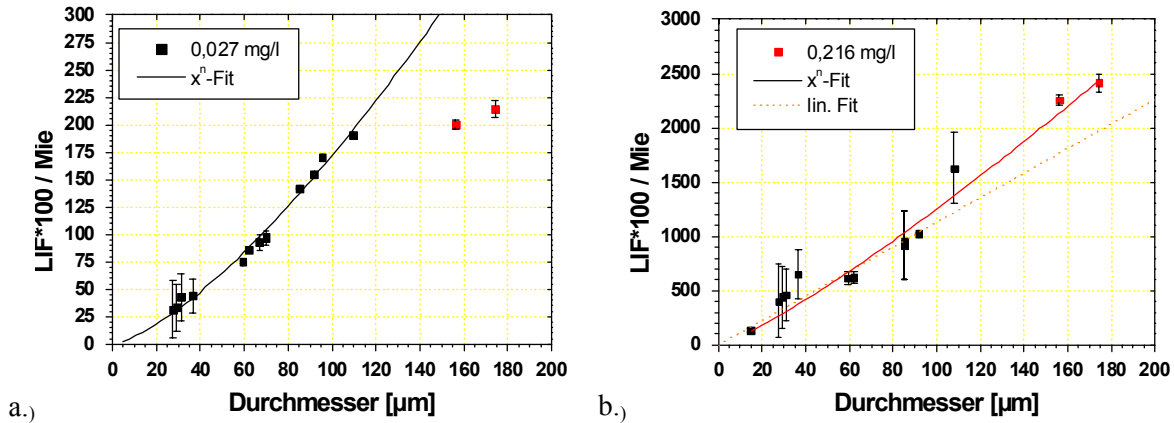


Abb. 6.6. Kalibrationskurven bzw. Umrechnungstabelle von Kamerabild zu Tropfendurchmesser (Rhodamin 6G in Ethanol, Messung an Tropfenkette). Durchmesser größer 110 μm wurden nicht für die Kurvenanpassung verwendet. Zum Vergleich die lineare Regression (bei Gültigkeit der d^3/d^2 -Abhängigkeit). (a) $Y = (0,27 \pm 0,07) \cdot X^{(1,40 \pm 0,06)}$ (b) $Y = (5 \pm 2) \cdot X^{(1,20 \pm 0,08)}$. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Bestimmung des Tropfenabstandes.

Zu zwei Messreihen, die schon bei Fluoreszenz und Streulicht vorgestellt wurden, sind in Abb. 6.6 die Quotienten der Messwerte gezeigt. Da keine exakte d^3/d^2 -Abhängigkeit gefunden wurde, wird zur Ermittlung der Eichkurve wieder eine Funktion $Y = a \cdot X^b$ an die Datenpunkte gefittet. Durchmesser größer 110 μm wurden nicht für die Kurvenanpassung verwendet (s. Mie-Streuung). Diese Eichkurven werden zur Kalibration der Spray-Messung in Kap. 6.2.1 verwendet. Für den Fall, dass sich die Datenpunkte des Signalverhältnisses mit einer Geraden (bei Gültigkeit der d^3/d^2 -Abhängigkeit) beschreiben lassen, genügt ein einziger Kalibrationspunkt. Der Ursprung ist per Definition ein Punkt der Geraden. Dieser Punkt kann z.B. in einer Messung mit einem Phasen-Doppler-Anemometer gewonnen werden. Wie in Abb. 6.6.b ersichtlich, kann diese Linearität von Durchmesser und LIF/Mie-Signal nicht in jedem Fall angenommen werden und macht eine gesonderte Kalibrationsmessung erforderlich.

Diskussion

Alle Messungen zur Durchmesser-Intensitäts-Abhängigkeit fanden innerhalb der Kohärenzlänge der Tropfenkette statt, Änderungen der Tropfengröße durch das „Verschmelzen“ von Tropfen ist daher ausgeschlossen. War die Kohärenzlänge kleiner als der Bildausschnitt, so wurde bei der Bildverarbeitung nur der Bereich äquidistanter Tropfen berücksichtigt.

Die Konzentration des Farbstoffs war in allen Fällen gering genug, um bei den verwendeten Tropfengrößen Absorption im Tropfen auszuschließen.

Bei manchen Betriebszuständen des Tropfengenerators löst sich eine zweite Tropfenkette mit sehr viel kleineren Tropfen zusätzlich zur eigentlichen Tropfenkette ab. Durch die elektrostatische Aufladung stoßen sich die beiden ab, und die kleinere liegt in der Regel nicht mehr im Lichtschnitt. Dieses Problem ist daher nur sehr schwer zu erkennen. Für eine Volumenreduktion von 1% muss der Durchmesser der Satelliten jedoch 20% des eingestellten bzw. erwarteten Durchmessers betragen. Satellitentropfen solcher

Größe befinden sich meist wegen ihrer Trägheit noch im Lichtschnitt und sind auch in den Beugungstreifen als ein zweites, überlagertes Streifenmuster zu erkennen. Sie können nicht für den zu niedrigen Exponenten der Fluoreszenzmessung verantwortlich sein.

Innerhalb des Tropfens kann es zur Anregung von stimulierter Emission kommen (Lasertätigkeit, „Lasing“), wenn die im Tropfen umlaufende Lichtwelle nach einem Umlauf wieder in Phase ist. Rhodamin 6G ist wegen seiner hohen Quanteneffizienz besonders für Lasertätigkeit geeignet; es werden Schwellwerte der Laserenergie von 100 W/cm^2 (Wassertropfen, $d > 20 \mu\text{m}$, $C_{\text{Rhodamin}} = 10^{-4} \text{ mol/l}$) berichtet [Serpengüzel 2002]. Dieser Effekt hat einen Exponenten $n > 3$ zur Folge [Le Gal 1998], denn die Wahrscheinlichkeit für Lasertätigkeit nimmt mit der Größe der Tropfen zu. Da bei den hier durchgeführten Messungen der Exponent der Fluoreszenz-Durchmesserabhängigkeit kleiner als 3 ist, kann das Auftreten von Lasertätigkeit in Tropfen nicht als Erklärung dienen.

Trotzdem verwundert die deutliche Abweichung von der erwarteten d^3 -Abhängigkeit des Signals sowie die Streuung der Ergebnisse. Bei früheren Messungen der Fluoreszenz-Durchmesser-Abhängigkeit von Rhodamin 800 in Methanol ($0,86 \text{ mol/l}$) fanden sich ebenfalls Werte des Exponenten kleiner als 3. Eine Messserie wurde mit hochauflösender Abbildung im Spray durchgeführt, wobei der Tropfendurchmesser gleichzeitig aus der Abbildung geometrisch bestimmt wurde [Schorr]. Die andere Messung wurde ebenfalls an der Tropfenkette durchgeführt (Rhodamin 6G in Ethanol, $0,7 \text{ mol/l}$), aber die Signalmessung erfolgte mit hochauflösender Abbildung [Kristof 2001]. Gute Übereinstimmung mit den theoretisch vorhergesagten Werten wurde auch bei einer Kalibrationsmessung an der Tropfenkette mit Toluol ($C_{\text{Toluol}} = 0,02 \text{ mol/l}$) als Tracer in Ethanol erzielt [Düwel 2003b]. Bei Messungen anderer Autoren [Domann 2001b] werden Signalintensitäten von Rhodamin 6G verschiedener Konzentration ($C_{\text{Dye}} > 3 \text{ mg/l}$) im Tropfen mit gerechneten Intensitäten verglichen. Die untersuchten Durchmesser ($170\text{--}270 \mu\text{m}$) waren bereits so groß, dass Absorption im Tropfen auftrat; Rechnung und Experiment stimmen dort gut überein. Die experimentelle Werte schwanken etwa 2% um die berechneten. Mögliche Ursache für die Unterschiede der verschiedenen Messungen kann in der Laserleistungsdichte liegen. Bei den Messungen, die nahe am theoretischen Wert von 3 (2) liegen, war die Leistungsdichte des Laserlichts mindestens eine Größenordnung geringer als in der hier vorgestellten Messung.

Möglicherweise wird ein Problem der Messung durch lokale Inhomogenitäten im Lichtschnitt und daraus folgende Energievariationen verursacht. Nd:Yag- und Excimer-Laser zeigen auch in aufeinanderfolgenden Pulsen lokale Fluktuationen im Lichtschnitt, die aber durch ausreichende Mittelung verschwinden sollten. Um die Durchmesser der Tropfenkette in einem weiten Bereich zu variieren, ist ein Wechsel der Lochblenden des Schwingblendengenerators nötig. Die Tropfenkette tritt nie exakt senkrecht aus dem Generator aus. Die Vereinfachung der Justage nach dem Blendenwechsel erfordert einen in der gesamten Fläche sehr homogenen Lichtschnitt, da man die Kette nie exakt senkrecht und an den gleichen Ort wie zuvor bringen kann, und daher wird in verschiedenen Bereichen des ($1,2 \text{ mm}$ dicken) Lichtschnitts gemittelt.

Für exakte Kalibrationsmessungen an der Tropfenkette muss parallel zur Signalmessung auch eine Kontrolle der Tropfenform stattfinden sowie die Stabilität der Kette bzw. das Auftreten von Satellitentropfen überprüft werden. Für die Überprüfung der Äquidistanz reicht das Beobachten der Beugungstreifen aus. Prinzipiell ist eine Messung auch noch mit variablen Abständen möglich, allerdings befindet man sich dann auch meist schon am Ende des Kohärenzbereichs und vereinzelt findet Koagulation der Tropfen statt. Verformung von Tropfen und Satellitentropfen treten auch bei äquidistanten Tropfen auf.

Die direkte Überlagerung der kleinen Strukturen der Tropfenkette zum Erstellen des Signalverhältnisses ist sehr aufwändig. Um robuste Ergebnisse bei der Division von Bildern zu erhalten, sind flächige Strukturen gut geeignet. Ideal ist ein Spray mit enger Durchmesser-Verteilung, wie es z.B. ein Medikamentenvernebler (Kap. 6.2.2) erzeugt, dessen Eigenschaften, etwa der Sauterdurchmesser, sehr gut bekannt und stabil reproduzierbar sind. Durch Einsatz mehrerer solcher Sprays mit verschiedenen mittleren Durchmessern ließe sich dann ebenfalls eine Eichkurve erstellen. Denn nur bei einer idealen d^3/d^2 -Abhängigkeit des Signalverhältnisses reicht ein einziger Kalibrationspunkt aus.

Bei zukünftigen Messungen des von der Tropfenkette emittierten Fluoreszenzlichts sollte mit einer spektral aufgelösten Messung kontrolliert werden, ob und gegebenenfalls wann der Schwellwert für Laseremission von Tropfen erreicht wird.

6.2 Nichtverdampfendes Spray

Für einen ersten Test der Kalibration mit Tropfenkette wurde ein einfacher Fall ausgewählt. Zum Einsatz kam ein Ethanol-Spray bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur, sodass keine Anreicherung des Farbstoffs infolge Verdampfung und Störung des Fluoreszenzsignals durch eine eventuell vorhandene Temperaturabhängigkeit auftreten kann. Der Messbereich wurde in unmittelbare Nähe des Düsenaustritts gelegt, um eine Durchmesserreduktion durch Verdunsten auszuschließen.

6.2.1 Schwingblendengenerator

Der Schwingblendengenerator besitzt nach dem Anbringen der Zerstäuberkappe die Option, zum Spraybetrieb überzugehen (vgl. Abb. 3.8). Der Tropfengenerator arbeitet dann nach dem Prinzip eines Druckzerstäubers: Der Geschwindigkeitsunterschied zwischen Flüssig- und Gasphase und die damit verbundenen Scherkräfte bewirken die Zerstäubung. Es entsteht ein polydisperses Spray, dessen Eigenschaften sich durch Variation der Durchflussmengen von Zerstäubungsluft und Flüssigkeit regeln lassen. Der Übergang von der Kette zum Spray sowie die Position des Messvolumens ist in Abb. 6.7 skizziert. Der Flüssigkeitsstrahl, aus dem sich in diesem Beispiel Tropfen mit einem Durchmesser von $156\ \mu\text{m}$ bilden, wird nach dem Einschalten der Zerstäubungsluft zu einem Spray dispergiert. In der Mitte ist eine Momentaufnahme, rechts ein gemittelttes Bild zu sehen. Die Aufnahmen sind mit dem gleichen Abbildungsmaßstab gemacht, allerdings ist die Oberkante der Kette (links) ca. $60\ \text{mm}$ unterhalb des Düsenaustritts, da sphärische Tropfen erst hier zu beobachten sind.

Die eingesetzte Lochblende bestimmt den Durchmesserbereich der Tropfen im Betrieb mit Tropfenkette. Kleinere Ausgangstropfengrößen haben im Mittel auch kleinere Durchmesser im Spray zur Folge, der Unterschied gleicht sich aber mit steigendem Zerstäubungsluftdruck immer mehr aus. Mit zunehmendem Luftdruck in der Zuleitung der Zerstäubungsluft steigt die Austrittsgeschwindigkeit der Luft aus der Kappe an und bewirkt eine zunehmend feinere Zerstäubung. Mit geringen Luftflüssen wird die Tropfenkette nur leicht aus ihrer Bahn gelenkt, bei den größten einstellbaren Zerstäubungsdrücken (bzw. -flüssen) erreicht man Tropfendurchmesser im Spray unter $10\ \mu\text{m}$. Eine Variation der Anregungsfrequenz bewirkt keine Änderung der Sprayeigenschaften.

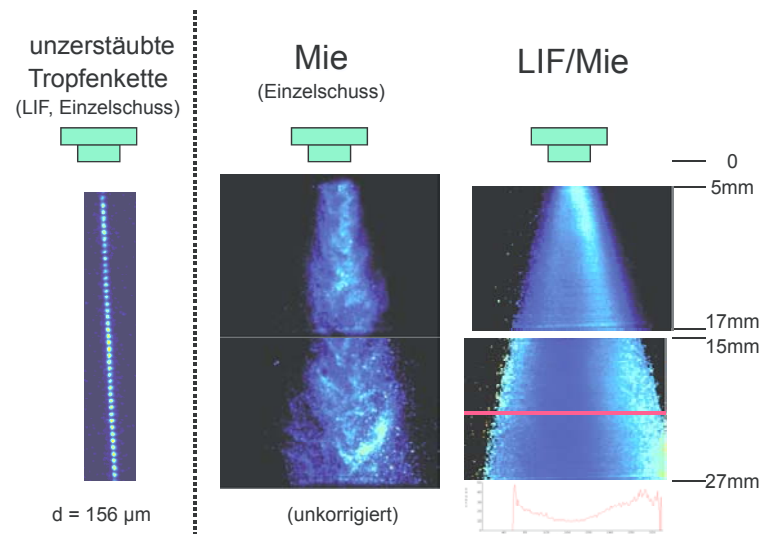


Abb. 6.7. Spraybetrieb mit dem Schwingblendengenerator. Links die Tropfenkette vor dem Einschalten der Zerstäubungsluft, die Bildoberkante ist hier 60 mm unter Düsenaustritt (Ethanol, 24°C, Massenfluss: 6,24 g/min, Blendendurchmesser 100 μm , $p_{liq} = 2,0$ bar), $p_{Luft} = 1,5$ bar).

Alle Messungen wurden mit einer Zerstäuberhaube durchgeführt, deren Öffnung 1 mm im Durchmesser betrug. Die Druckversorgungseinheit des Schwingblendengenerators verfügt nur über ein Ventil mit einem Druckmesser in der Zuleitung der Zerstäubungsluft. Aus diesem Grund werden die Betriebszustände des erzeugten Sprays mit einem Druck charakterisiert und nicht, wie es eigentlich korrekt wäre, mit einem Wert für den Luftstrom.

6.2.1.1 LIF/Mie-Messung

Für die Messung am Spray stand nur eine Kamera zur Verfügung, Fluoreszenz und Mie-Streulicht mussten wie auch bei der Kalibrationsmessung in aufeinanderfolgenden Messungen bestimmt werden. Da es sich aber um ein kontinuierliches Spray handelt, konnten beide Signalmessungen nacheinander ausgeführt werden. Bei ausreichender Statistik (pro Einstellung wurden 750 Bilder gemittelt) ist im Mittel die Anzahl der in beiden Bildern erfassten Tropfen gleich. Da auch die Tropfengrößenverteilung im zeitlichen Mittel konstant bleibt, kann das Signalverhältnis mit den nicht simultan gemessenen Mittelwerten für Fluoreszenz und Mie-Streulicht berechnet werden.

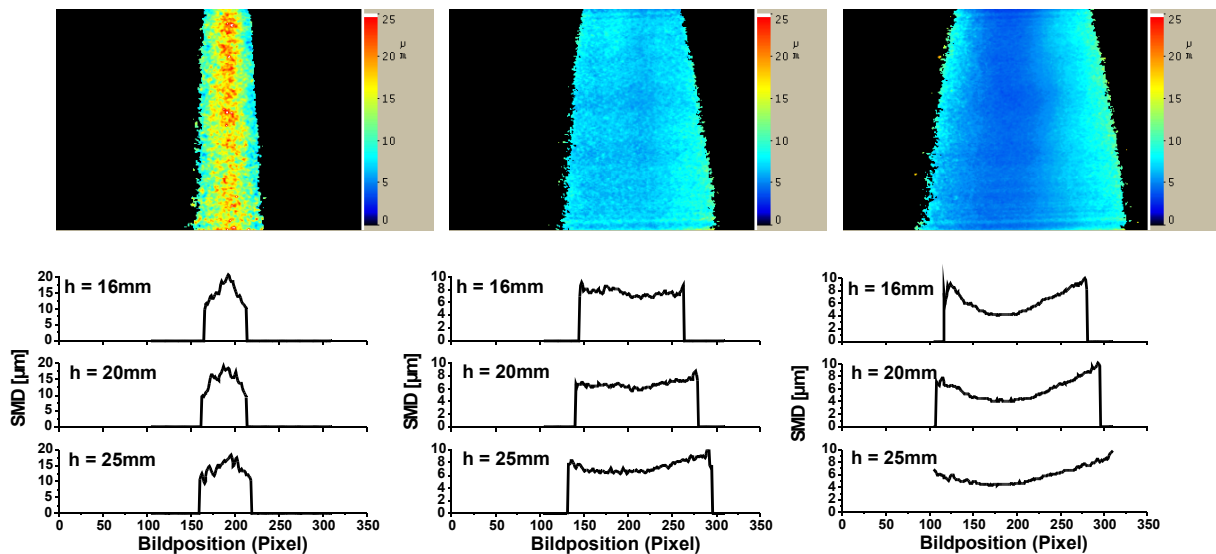


Abb. 6.8. Durchmesseränderung des Sprays mit zunehmender Geschwindigkeit der Zerstäubungsluft. Entlang der Strahlachse ändert sich der Durchmesser nur wenig. Eichung entsprechend Kap. 6.1. Bildausschnitt: 15–27 mm unterhalb der Düse. Links: $p_{Luft} = 0,5$ bar, Mitte: $p_{Luft} = 1,0$ bar, rechts: $p_{Luft} = 1,5$ bar. Ethanol, $C_{Rhodamin\ 6G} = 0,054$ mg/l, Massenfluss: 2,37 g/min (Blendendurchmesser 50 µm, $p_{Ethanol} = 3,5$ bar).

Die Durchmesserwerte in Abb. 6.8 wurden mit der in Kap. 6.1 beschriebenen Kalibration an der Tropfenkette bestimmt. Mit steigendem Druck der Zerstäubungsluft beginnt sich der Kegel aufzuweiten und der Sauterdurchmesser nimmt zu Beginn sehr stark ab. Bei 1,5 bar ist ungefähr ein Plateau der Durchmesserwerte erreicht. Entlang der Strahlachse findet wenig Änderung statt, denn das Spray unterliegt bei Raumtemperatur am Beobachtungsort noch keiner nennenswerten Verdampfung.

6.2.1.2 PDA-Messung

Eine Vergleichsmessung des oben vorgestellten, mit dem Tropfengenerator erzeugten Sprays konnte beim Institut für Antriebstechnik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) mit einem Phasen-Doppler-Anemometer (*Dantec 57X10* mit Signalprozessor *56N10*, s. Kap. 3.4) durchgeführt werden. Die Messebene lag dabei waagrecht, sodass aus dem Spraykegel eine Scheibe ausgeschnitten wird (Abb. 6.9). Ziel war es, die Eigenschaften in der gesamten, vom Spray durchsetzten Fläche zu erfassen, um später einen bestimmten Betriebspunkt als Kalibrationsstandard bzw. als Test der LIF/Mie-Kalibration zu verwenden. Die Messungen konnten nicht simultan ausgeführt werden, der zeitliche Abstand betrug einige Wochen.

Der Generator liegt in einer waagrecht montierten Halterung. Die Austrittsöffnung des Zerstäubers war genau über dem Koordinatenursprung des Messgitters. Bei jeder Einzelmessung wurde nach 50000 validierten Partikeln oder 15 s Messzeit abgebrochen. Die flächige Darstellung der Messdaten wurde interpoliert, Messwerte befinden sich nur an den Gitterpunkten. Die Orientierung des Messgitters ist so, dass sich das Spray in den folgenden Diagrammen jeweils auf den Betrachter zu bewegt, entsprechend Abb. 6.9 von unten beobachtet. Die Auswertung der vom PDA-System erzeugten Rohdaten erfolgte mit der Software *SizeWare 2.4* des Herstellers *Dantec*.

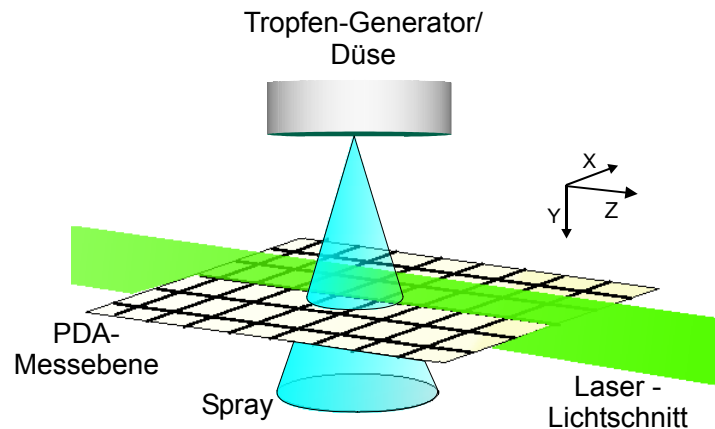


Abb. 6.9. Anordnung der Messebenen bei LIF/Mie- und PDA-Messung. Das Messgitter der PDA-Messung liegt senkrecht zum Lichtschnitt, Düsenabstand 20 mm.

Auch mit dem PDA wurde noch einmal die Reproduzierbarkeit der Betriebszustände des Spray überprüft (Abb. 6.10). Es wurden jeweils an zwei aufeinanderfolgenden Tagen die gleichen Massenflüsse und Drücke für Zerstäubungsluft eingestellt (eine weitere Messung mit anderen Parametern in Anhang A). Die Verteilung und Größe der D_{32} -Messwerte sind praktisch identisch. Dies ist wichtig, um das Spray bei zukünftigen Messungen als Standard-Testobjekt einsetzen zu können.

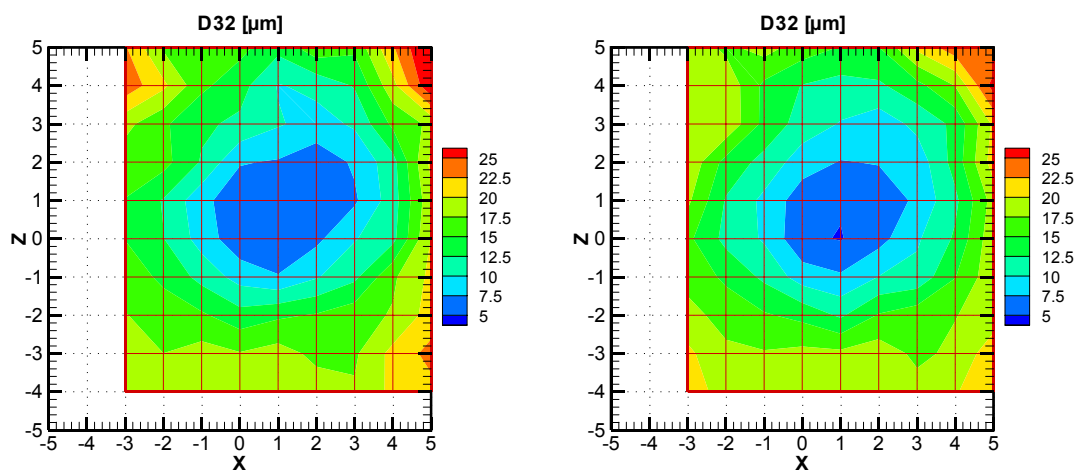


Abb. 6.10. Reproduzierbarkeit des Sprays. Sauterdurchmesser, an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gemessen (Ethanol, Blende 100 μm , $p_{\text{Ethanol}} = 2,0$ bar (6,24 g/min, $p_{\text{Luft}} = 1,5$ bar, Messebene 10 mm nach Düsenaustritt).

Der Schwingblendengenerator erzeugt, entgegen den Aussagen des Herstellers, ein polydisperses Spray. Auch bei großem Zerstäubungsluftdruck treten Bereiche mit sehr großen Tropfen auf (Abb. 6.11). Das Maximum der Anzahlverteilung liegt überall unter 10 μm und im überwiegenden Teil der Messungen ist die Zahl der Tropfen mit einem Durchmesser größer als 10 μm , bezogen auf die Anzahlverteilung, vernachlässigbar gering.

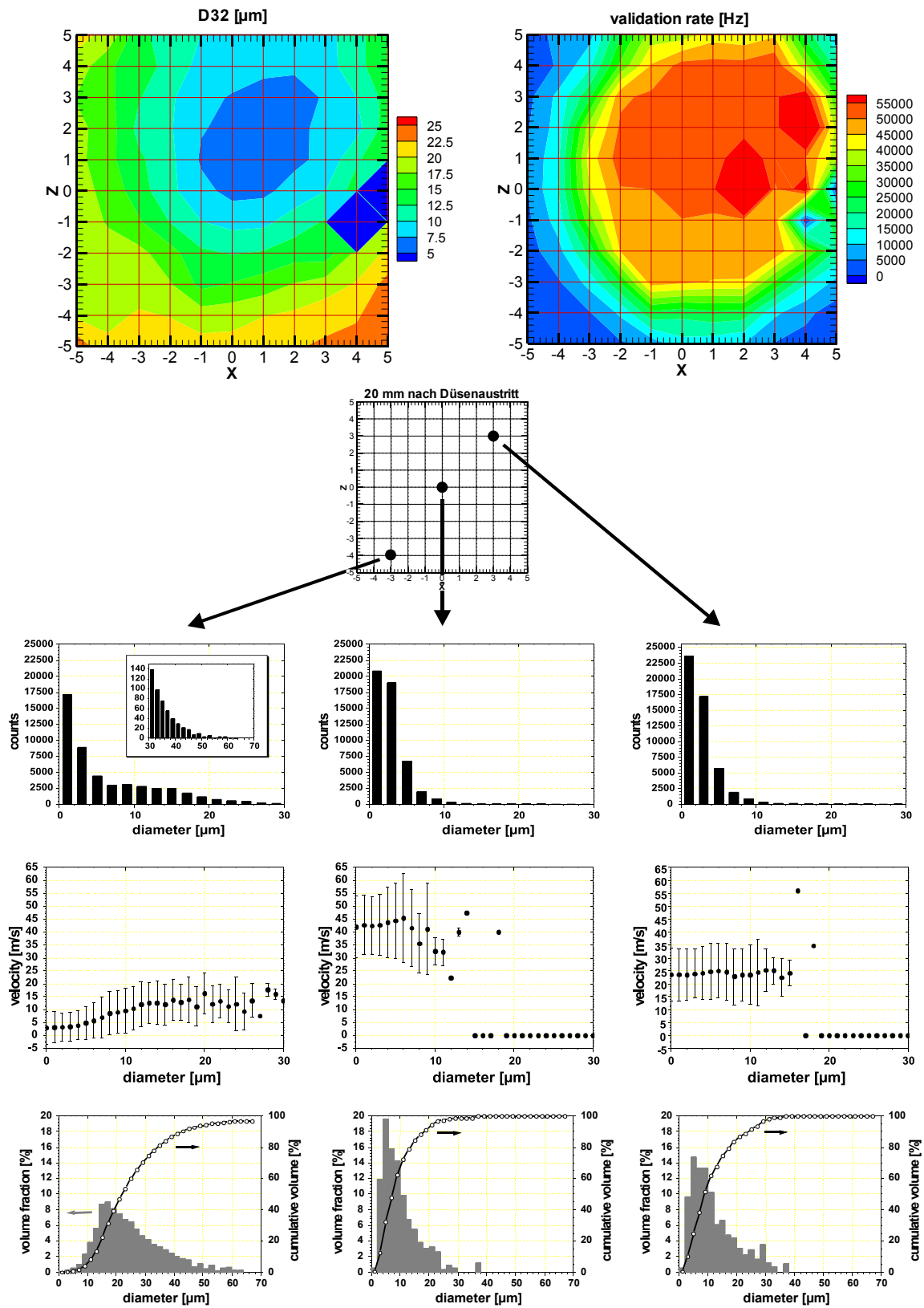


Abb. 6.11. Ethanspray: Größenklassen aufgelöste Darstellung an ausgesuchten Gitterpunkten (Blende 100 µm, $p_{Ethanol} = 2,0$ bar (6,24 g/min), $p_{Luft} = 1,5$ bar, Messebene 20 mm nach Düsenaustritt). Die Luftaustrittsöffnung befand sich in Richtung der Diagonale nach rechts oben (5/5). Fehlmessung bei (4/-2) und (5/0).

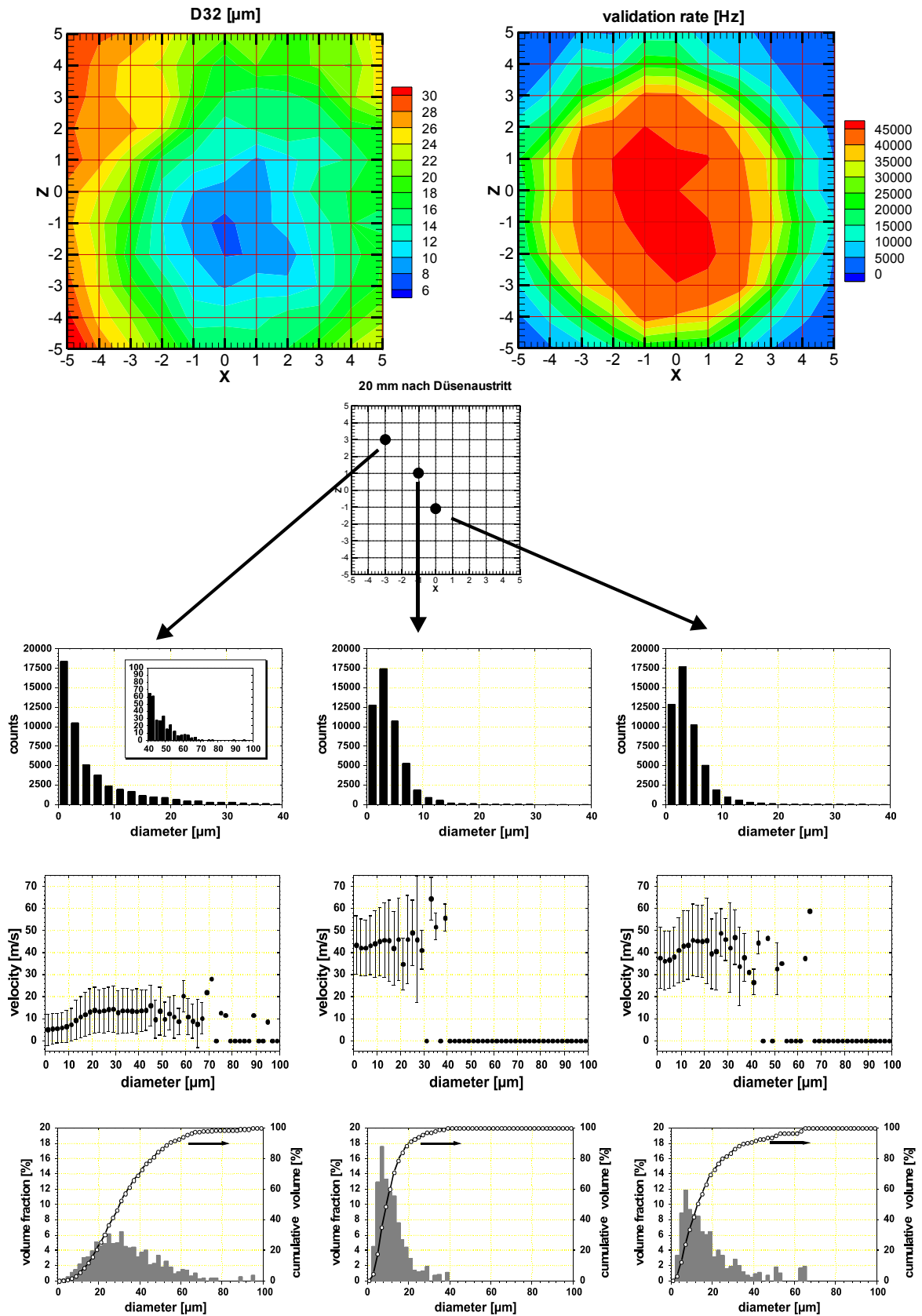


Abb. 6.12. Cobersol B80 Spray: Größenklassenaufgelöste Darstellung an ausgesuchten Gitterpunkten (Blende 100 μm , $p_{\text{Cobersol}} = 2,0$ bar (6,16 g/min), $p_{\text{Luft}} = 1,5$ bar, Messebene 20 mm nach Düsenaustritt). Die Öffnung der Zerstäubungsluft befand sich unten (0/-5).

Bei genauerem Betrachten sieht man, dass im Bereich links unten ein Gebiet mit vielen größeren Tropfen erscheint. Hier ist fast eine bimodale Verteilung ausgebildet. Die großen Tropfen behalten durch ihre große Masse ihren Impuls länger bei. Ob für diese aufgeprägte Geschwindigkeitskomponente der Umstand, dass die Zerstäubungsluft an einem einzigen Punkt in den Hohlraum der Zerstäuberkeappe geleitet wird, verantwortlich ist oder aber die Flüssigkeit selbst schon „schräg“ aus der Lochblende tritt, ist nicht klar.

Bei kleineren Drücken der Zerstäubungsluft erzeugt man insgesamt mehr große Tropfen und auch im zentralen Bereich des Sprays nimmt deren relative Anzahl zu. Der Bereich rechts oben wird weiterhin von Durchmessern kleiner 10 μm dominiert. Demzufolge sind dort weiterhin 90% der Spraymasse in Tropfen mit Durchmessern kleiner 25 μm enthalten.

Im zentralen Bereich findet man vorwiegend kleine Tropfen, die dadurch der Luftströmung gut folgen können und hohe Geschwindigkeit aufweisen. Im Randbereich sind ebenfalls kleine Tropfen, diese werden zusammen mit der Strömung dort im Übergangsbereich zur ruhenden Umgebungsluft aber schon abgebremst.

Die rechteckige Struktur rechts kam zustande, weil dort bei zwei Messpunkten ein Fehler in der Datenerfassung auftrat und dort keine Werte vorhanden sind. Weitere Messungen zu anderen Einstellungen befinden sich in Anhang A.

Der Bereich der großen Tropfen im Spraykegel ist nicht notwendigerweise genau gegenüber der Öffnung der Zerstäubungsluft positioniert, wie sich bei den Messungen mit Cobersol B80 gezeigt hat. Um das Spray des Schwingblendengenerators als Eichstandard oder aber zum Vergleich mit LIF/Mie-Größenmessungen zu verwenden, müssen Signallichtmessungen mit zwei um 90° gegeneinander gedrehten Positionen des Sprays durchgeführt werden. Eine sollte den Bereich der großen Tropfen enthalten, der wegen hoher Signalintensitäten gut zu erkennen ist. Die Orientierung in der D_{32} -Karte sollte dann problemlos möglich sein.

Vergleich LIF/Mie-Streulichttechnik und PDA

Die Messungen mit PDA und LIF/Mie-Streulichttechnik fanden in zwei zueinander senkrechten Ebenen statt. Ein Vergleich ist nur entlang der Schnittlinie möglich. Zu diesem Zweck wird im skalierten LIF/Mie-Verhältnisbild bei der Position der Messebene ein Profil ermittelt. Um Rauschen zu minimieren wird dabei ein Mittelwert von 10 Bildzeilen berechnet (das entspricht $\pm 0,2$ mm). Dies ist zulässig, da die Variation der Werte in senkrechter Richtung nur gering ist. Die Dicke des Lichtschnitts mit 1,2 mm umfasst im PDA-Messgitter zwei Reihen von Gitterpunkten. In Abb. 6.13 wird in dem markierten Bereich des Gitters jeweils der Mittelwert von zwei Punkten in Richtung der X -Achse gebildet.

Die so ermittelten Profile von Signalverhältnissen und PDA-Messung sind in Abb. 6.14 zu sehen. Gleichzeitig enthält die Grafik auch den Vergleich von zwei unabhängigen Messreihen mit unterschiedlicher Tracerkonzentration von Rhodamin 6G in Ethanol. Im linken Teil der Profile findet man innerhalb der Fehlergrenzen der Kalibration eine Übereinstimmung der Werte der beiden Messmethoden. Der Fehler der LIF/Mie-Messung beträgt dort, bedingt durch die Kurvenanpassung der Eichkurve, 45%. Größere Abweichungen treten zum Sprayrand (Pixelposition 300–350) hin auf.

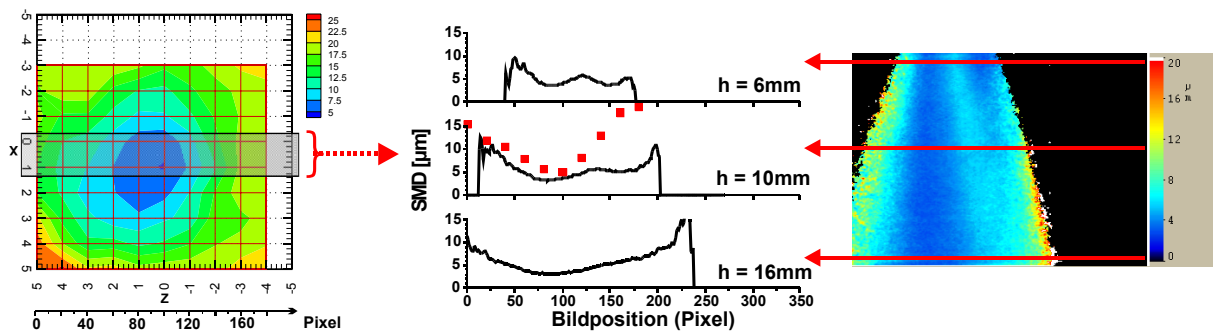


Abb. 6.13. Vergleich der SMD-Werte aus zwei unabhängigen Messmethoden. Ethanol, Massenfluss: 6,24 g/min (Blendendurchmesser 100 μm , $p_{\text{Ethanol}} = 2,0$ bar), $p_{\text{Luft}} = 1,5$ bar, $C_{\text{Rhodamin 6G}} = 0,18$ mg/l. Das Messgitter ist gegenüber der sonstigen Darstellung in den Abbildungen gedreht.

Der Tropfengenerator war bei beiden Messmethoden identisch montiert. Es kann allerdings nicht ganz ausgeschlossen werden, dass der Bereich der bimodalen Verteilung sich an einer anderen Position im Spraykegel befand. Während es bei der Messung mit Ethanol zunächst den Anschein hatte, dass dieser Bereich sich im Spraykegel diagonal gegenüber der Zerstäubungsluftöffnung befindet, war dies bei der Messung mit Cobersol nicht mehr der Fall. Es ist möglich, dass die Position dieses Bereichs, der die größten Tropfen des Sprays enthält, noch von anderen Faktoren beeinflusst wird. Als die LIF/Mie-Messung durchgeführt wurde, waren die Ergebnisse der PDA-Messung noch nicht bekannt und so könnte die Orientierung des Lichtschnitts zum Messgitter des PDA anders als die in Abb. 6.13 gezeigte sein. Das Spray wurde jedoch bei jeder Messung so justiert, dass die Mitte des Spraykegels in der Lichtschnittebene lag. Der zentrale Spraybereich ist daher von beiden Messmethoden erfasst und kann verglichen werden.

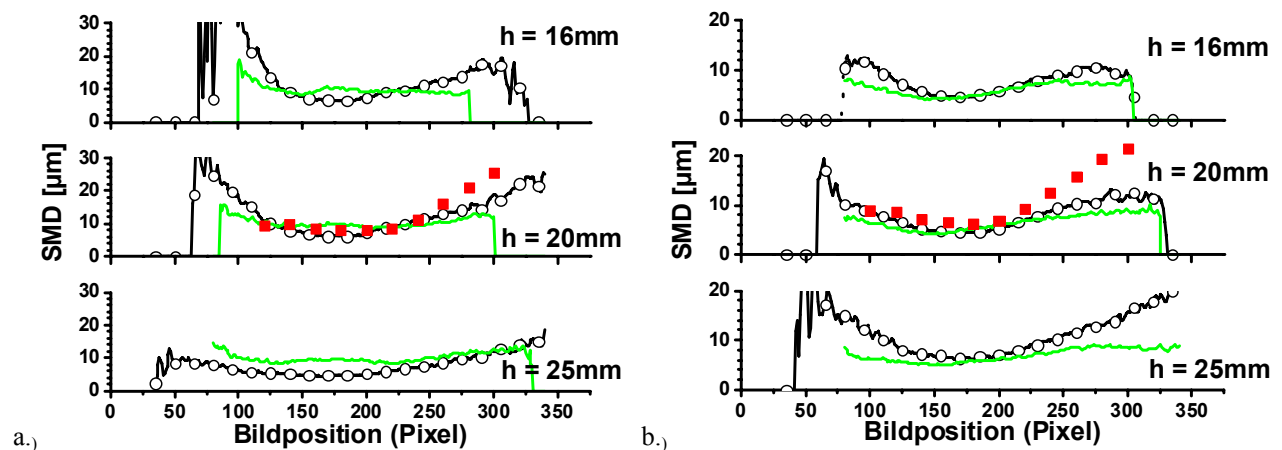


Abb. 6.14. Vergleich der Tropfengößenmessung: PDA und LIF/Mie-Technik. Die beiden Messungen via Signalverhältnis wurden in voneinander unabhängigen Messreihen mit unterschiedlicher Tracerkonzentration von Rhodamin 6G in Ethanol durchgeführt. Durchgezogene Linie: 0,18 mg/l, Linie mit Kreis: 0,22 mg/l (a) $p_{\text{Luft}} = 1,0$ bar (b) $p_{\text{Luft}} = 1,5$ bar. Massenfluss: jeweils 6,24 g/min (Blendendurchmesser 100 μm , $p_{\text{Ethanol}} = 2,0$ bar).

Die Kalibrationskurven für die LIF/Mie-Messungen wurden mit Tropfen im Bereich zwischen 20 und 180 μm ermittelt. Die Übereinstimmung der beiden Messmethoden im Zentralbereich des Sprays, der bei allen Messungen erfasst wurde, zeigt, dass die Extrapolation der Kalibration zu kleinen Durchmessern hin zulässig ist.

Ob die Abweichungen bei den Pixelpositionen 250–340 (vgl. Abb. 6.14) von einer unterschiedlichen Orientierung des Sprays bei den Messungen stammt oder einige wenige, große Tropfen im Spray von den

beiden Messmethoden unterschiedlich gewichtet werden, kann nicht mehr nachvollzogen werden und müsste in einer weiteren Messung geklärt werden, die verschiedene Orientierungen des Lichtschnitts im Spraykegel beinhaltet.

Die Kalibration der LIF/Mie-Technik an der monodispersen Tropfenkette wurde mit gutem Erfolg in einem nichtverdampfenden Spray bei Atmosphärendruck eingesetzt. Farbstoffkonzentration und Laserleistungsdichte müssen sorgfältig gewählt werden, ebenso spielt die Homogenität des Lichtschnitts eine wichtige Rolle für die Genauigkeit der Messung an der Tropfenkette. Eine Verbesserung der Messgenauigkeit lässt sich erreichen, wenn ein kleineres Durchmesserintervall und flächige Strukturen zur Bestimmung der Eichung des Signalverhältnisses verwendet werden. Ein Spray mit enger Durchmesser- und Tropfengrößenverteilung erzeugt z.B. ein Medizinvernebler (Kap. 6.2.2), der nun charakterisiert ist und zur Eichmessung eingesetzt werden kann. Die verschiedenen Spray-Betriebszustände des Schwingblendengenerators bei Betrieb mit den Flüssigkeiten Ethanol und Cobersol B80 wurden charakterisiert und können trotz des polydispersen Sprays auch zur Eichmessung eingesetzt werden, sofern die Lage des Bereichs der größten Tropfendurchmesser eindeutig identifiziert werden kann.

6.2.2 Medizinvernebler

Der Aerosolgenerator (Typ *Inspiron*) wurde am Austritt mit einem Rohr versehen, das gegen Ende in einen ovalen Querschnitt übergeht. Damit kann das Spray besser in einer Ebene konzentriert werden, was bei Fluoreszenzmessungen von Vorteil war. Aus Symmetriegründen wurde nur eine Hälfte des Spray mit dem PDA vermessen. Der experimentelle Aufbau entspricht dem in Abb. 6.9 gezeigten, statt des Tropfengenerators ist der Medizinvernebler eingesetzt. Die Richtung des Aerosols verläuft ebenfalls von oben nach unten.

Der Medizinvernebler erzeugt, entsprechend seiner eigentlichen Aufgabe, ein feines Spray mit enger Durchmesser- und Tropfengrößenverteilung. Der Sauterdurchmesser beträgt im ganzen Spray $6 \pm 1 \mu\text{m}$, das Maximum der Anzahlverteilung liegt bei $3 \pm 1 \mu\text{m}$. Die Geschwindigkeitsverteilung ist einheitlich für alle Durchmesser und nimmt zum Randbereich hin ab; die negative Geschwindigkeit ganz außen deutet auf Rezirkulation bzw. Wirbel hin.

Der medizinische Aerosolgenerator eignet sich damit sehr gut als Eichstandard für den unteren Tropfengrößenbereich, der mit dem Schwingblendengenerator nicht zugänglich ist.

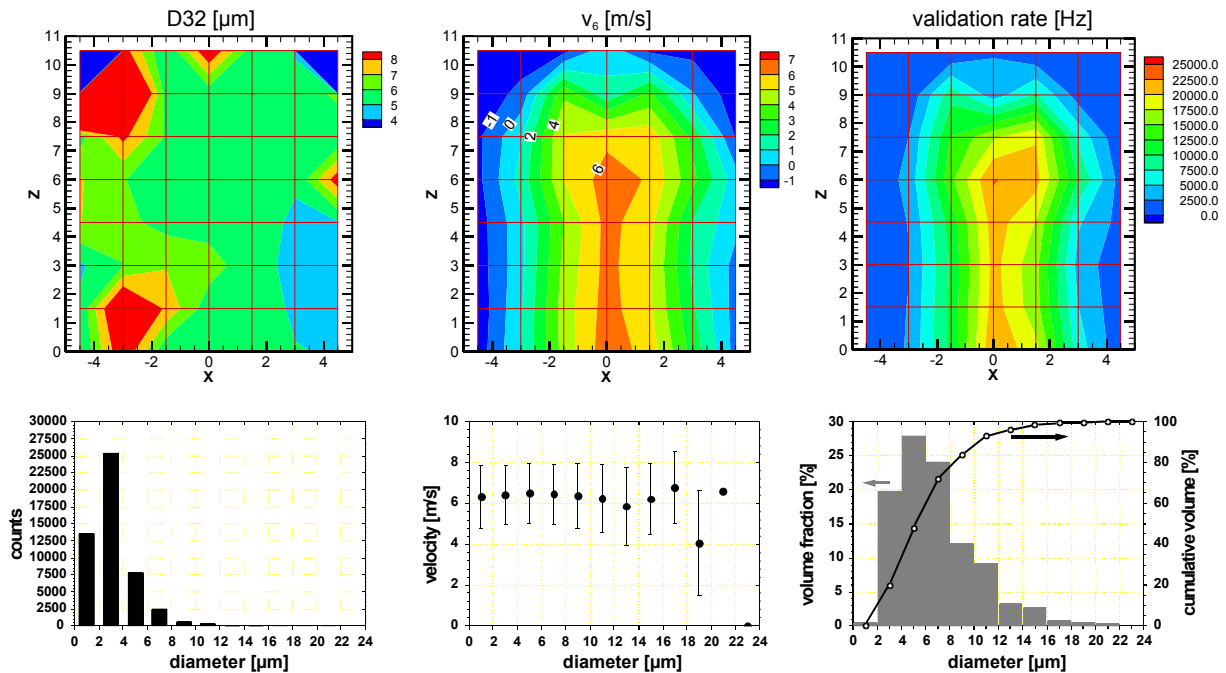


Abb. 6.15. PDA-Messung am Aerosolgenerator (Ethanol), Messebene 10 mm unterhalb Düsenaustritt. Obere Reihe: Sauterdurchmesser, Geschwindigkeitsverteilung der Größenklasse $6 \pm 3 \mu\text{m}$ und Validationsrate. Untere Reihe: Messung an einem zentralen Punkt (0/1,5) nach Größenklassen sortiert: Anzahlverteilung, Geschwindigkeit und Volumenanteil.

6.3 Verdampfendes, nichtreagierendes Spray

6.3.1 Diesel-Spray

Bei einer Messreihe in den Labors von Daimler-Chrysler wurden simultane Aufnahmen des LIF- und Mie-Signal an einem fluoreszenzmarkierten, realen Diesel-Spray aufgenommen. In der Hochtemperatur-Hochdruckkammer (HT) können Einspritzvorgänge von Sprays unter dieselmotorischen Randbedingungen untersucht werden. Eine Modifikation der Lasersteuerung ermöglichte den Doppelpuls-Betrieb des Nd:YAG-Lasers (*Powerlite 7000, Continuum*), sodass mithilfe zweier Streak-Kameras (*StreakStar, LaVision*) die simultane Detektion von LIF- und Mie-Intensitätsverteilungen während zwei Zeitschritten innerhalb eines Einspritzvorgangs ermöglicht wurden.

Die HT-Kammer ist für Spitzendrücke bis 200 bar und Temperaturen bis 2000 K ausgelegt [Steil 1997]. Die hohen Drücke werden kurzzeitig durch eine Wasserstoffverbrennung erzielt. An die Kammer angeschlossen sind eine Gasmischanlage, die Steuereinheit zur Versuchsdurchführung und die Messdatenerfassung. Der Brennraum ist an drei Seiten mit 78 mm dicken Quarzglas-Scheiben (Synsil) versehen, die die Zugänglichkeit für optische Messtechnik gewährleisten. Gegenüber dem Beobachtungsfenster befindet sich der Injektor. Zum Einsatz kam eine 6-Loch Düse, von der ein Strahl nach oben in das Beobachtungsvolumen gerichtet war, die anderen fünf Austritte waren blockiert. Im Bodenflansch befindet sich der Anschluss für das Abgasventil und im Deckflansch sind der Anschluss für das Einlassventil, den Drucksensor und die Zündkerze untergebracht. Der Grundkörper der Kammer wird auf einer konstanten Temperatur von 120°C gehalten um ein Auskondensieren feuchter Luft nach der Vorverbrennung zu verhindern. Der Injektor wird über ein Common-Rail-Einspritzsystem versorgt. Dabei erzeugt eine Radialkolbenpumpe einen permanenten Hochdruck (bis zu 1500 bar) in einem für alle Düsen

gemeinsamen Druckspeicher, genannt „Common Rail“. Überschüssige Kraftstoffmengen aus Pumpe, Rail und Injektor werden in den Tank zurückgeleitet. Die Kraftstoffeindüsung wird durch ein Magnetventil im Injektor geregelt; der Einspritzzeitpunkt wird bei Erreichen eines bestimmten Druckwertes in der Kammer ausgelöst.

Der Trigger-Puls für Laser und Bildaufnahme wird durch den Druckgeber der HT-Kammer bestimmt. Um den Q-Switch des Laser anzusteuern wurde das Triggersignal auf zwei Pulse mit einem Abstand von $100\ \mu\text{s}$ aufgeteilt. Die beiden Pulse wurden symmetrisch um das Maximum der Blitzlampenemission des Lasers gelegt und man konnte damit zwei näherungsweise gleich starke Laserpulse erhalten. Der frequenzverdoppelte Laserstrahl wurde mit einem Teleskop ($f = -40\ \text{mm}$ und $f = +500\ \text{mm}$) auf $44\ \text{mm}$ Höhe aufgeweitet, mit einer Zylinderlinse ($f = 750\ \text{mm}$) zu einem Lichtschnitt mit $100\ \mu\text{m}$ Dicke geformt und mit einem Spiegel in die Kammer gelenkt. Die Unterkante des Lichtschnitts befindet sich $13\ \text{mm}$ oberhalb des Düsenaustritts.

Die Detektion erfolgte durch das vordere Fenster. Die beiden Kameras waren mit identischen Objektiven (*Nikon AF*, $f = 105\ \text{mm}$) ausgestattet. Ein Spiegel (HR532/HT550, 45°) diente als Strahlteiler und gleichzeitig zur Unterdrückung des Streulichtanteils in der Fluoreszenz-Kamera. Zur weiteren spektralen Filterung des Streulichts befand sich noch ein Bandpassfilter ($532 \pm 5\ \text{nm}$) vor der Kamera, vor der LIF-Kamera war ebenfalls ein Bandpass ($580\text{DF}30$, *Omega Optical*) mit einem $60\ \text{nm}$ breiten Transmissionsbereich um $580\ \text{nm}$.

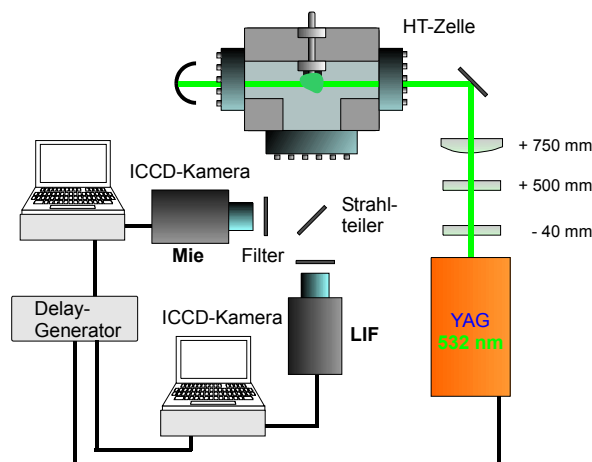


Abb. 6.16. Schematischer Aufbau des Experimentes für Simultan-Aufnahmen in der vorheizbaren Hochdruckkammer. Die Messung von LIF- und Mie-Signal erfolgt simultan mit zwei Streikkameras, sodass die Beobachtung von Zeitserien zur Sprayentwicklung möglich ist. Anregung durch Nd:YAG Laser ($532\ \text{nm}$). Fluoreszenzdetektion bei $580 \pm 30\ \text{nm}$, Mie-Streulicht bei $532\ \text{nm}$.

Aus den Untersuchungen im Fluoreszenzspektrometer (Kap. 4.1.3) ist bekannt, dass der reale Diesel-Kraftstoff im undotierten Fall bei Anregung im grünen Spektralbereich ein, wenn auch geringes, Fluoreszenzsignal emittiert. Einige Komponenten des Kraftstoffs verursachen einen Fluoreszenzuntergrund, der sich dem Tracer-Signal störend überlagert. Bei der Anregung im roten Spektralbereich erscheint der Fluoreszenzuntergrund nicht, da aber ein leistungsstarkes Lasersystem mit geeigneter Emissions-Wellenlänge nicht zur Verfügung stand, wurde vorübergehend ein Nd:YAG-Laser verwendet.

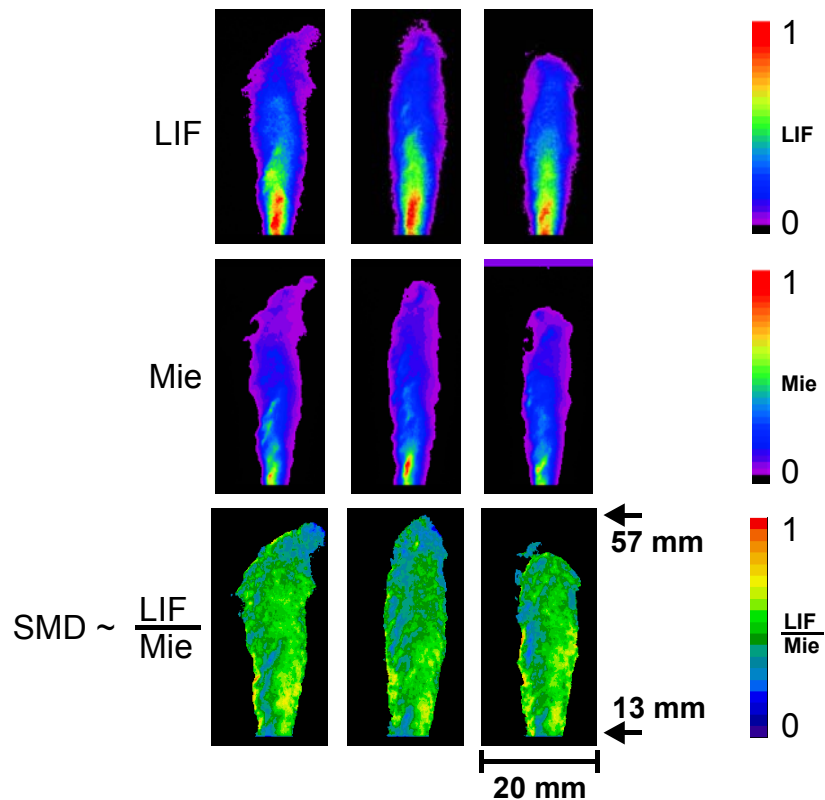


Abb. 6.17. In den beiden oberen Reihen sind simultane Momentanaufnahmen der LIF- und Mie-Intensitätsverteilung für unabhängige Einspritzvorgänge gezeigt. Das LIF-Signal kommt dabei ausschließlich aus der flüssigen Phase. Kammerdruck: 21,5 bar, Kammertemperatur: 20°C, Einspritzdruck: 600 bar, Detektion: 1,6 ms nach ESB (Einspritzbeginn).

Der handelsübliche Dieseldieselkraftstoff wurde mit Rhodamin 6G dotiert, das dafür zuerst in Hexanol (8,75 mg/l) gelöst wurde. Diese Lösung wurde dann mit einem Anteil von 1,3% dem Diesel zugemischt. Die Verwendung von Hexanol als Lösungsvermittler ist nötig, da der Farbstoff aufgrund seiner ionischen Struktur in unpolaren Flüssigkeiten praktisch nicht löslich ist. Damit kam dieses Farbstoffkonzept zum ersten Mal in einem technisch relevanten Spray zum Einsatz.

Abb. 6.17 zeigt die simultanen Momentanaufnahmen der LIF- und Mie-Intensitätsverteilung. Das LIF-Signal kommt dabei ausschließlich aus der flüssigen Phase. In der unteren Reihe ist das jeweilige Verhältnisbild zu sehen, die Intensitätswerte sind proportional zum Sauter Mean Diameter (SMD). Dies gilt natürlich nur bei nichtverdampfenden Tropfen. Diese Einschränkung ist bei der Umgebungstemperatur von 20°C allerdings irrelevant. Der Sauterdurchmesser variiert nur wenig innerhalb der Tropfenwolke. Im Randbereich nimmt der SMD etwas zu, da sich hier vorwiegend kleinere Tropfen ansammeln, die wegen ihrer geringen Masse vom Luftwiderstand stärker gebremst wurden.

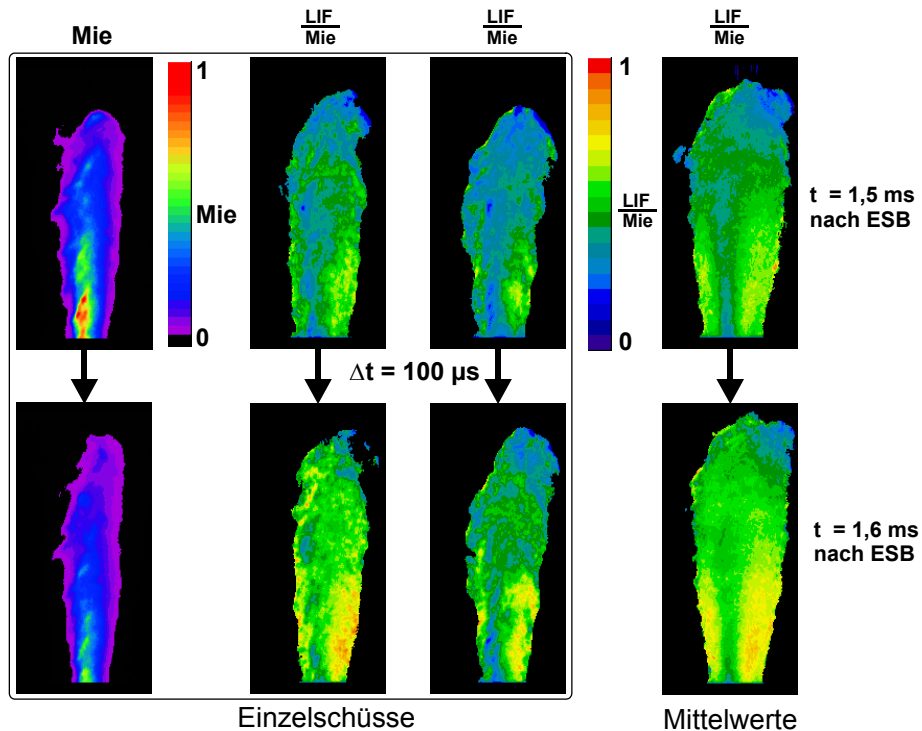


Abb. 6.18. Beobachtung der Sprayentwicklung durch simultane LIF/Mie-Aufnahmen im Doppelpuls ($\Delta t = 100 \mu s$). Man erkennt korrespondierende Strukturen in den aufeinanderfolgenden Aufnahmen. Die steigende Intensität im Randbereich deutet auf kleinere Tropfen hin, die sich dort akkumulieren. Kammerdruck: 21,5 bar, Kammertemperatur: 20°C, Einspritzdruck: 600 bar, Detektion: 1,6 ms nach ESB (Einspritzbeginn).

Jeder Einspritzvorgang erzeugt ein individuell verschiedenes Spray in Form, Eindringtiefe und Verteilung innerhalb des Spraykegels. Aufgrund der hohen Spraydichte mittelt bei dieser Aufnahme bereits jedes Bildelement (Pixel) der Kamera über eine ausreichend große Anzahl von Tropfen. Ein LIF/Mie-Verhältnisbild kann daher schon aus einer einzigen Momentaufnahme erstellt werden. Dies ist wichtig, um in einer Zeitserie die Entwicklung des SMD innerhalb eines einzigen Einspritzvorgangs zu beobachten. Mit dem vorhandenen System (Doppelpuls, Strekkamera) konnten bereits zwei Bilder im Abstand von $100 \mu s$ aufgenommen werden (Abb. 6.18). Trotz des homogenen Sprays kann man korrespondierende Strukturen, die von Clustern höherer Tropfendichte verursacht werden, im Spray erkennen. Die Intensitätsunterschiede im Streulichtbild (Abb. 6.18 links) werden durch unterschiedliche Energien der beiden Laserpulse verursacht, diese Intensitätsunterschiede verschwinden beim Dividieren der beiden Signale.

Im zweiten Teil des Experiments wurde der Einfluss der Verdampfung auf die Sprayentwicklung, besonders auf LIF- und Mie-Signal, untersucht (Abb. 6.19). Zum Vergleich und Test des Systems bezüglich des Verdampfungsverhaltens dienen Bilder, die bei kalter Kammer, d.h. ohne Vorverbrennung aber bei gleicher Dichte des Füllgases aufgenommen wurden. Die Umgebungsbedingungen für die Zerstäubung bleiben damit in beiden Experimenten gleich.

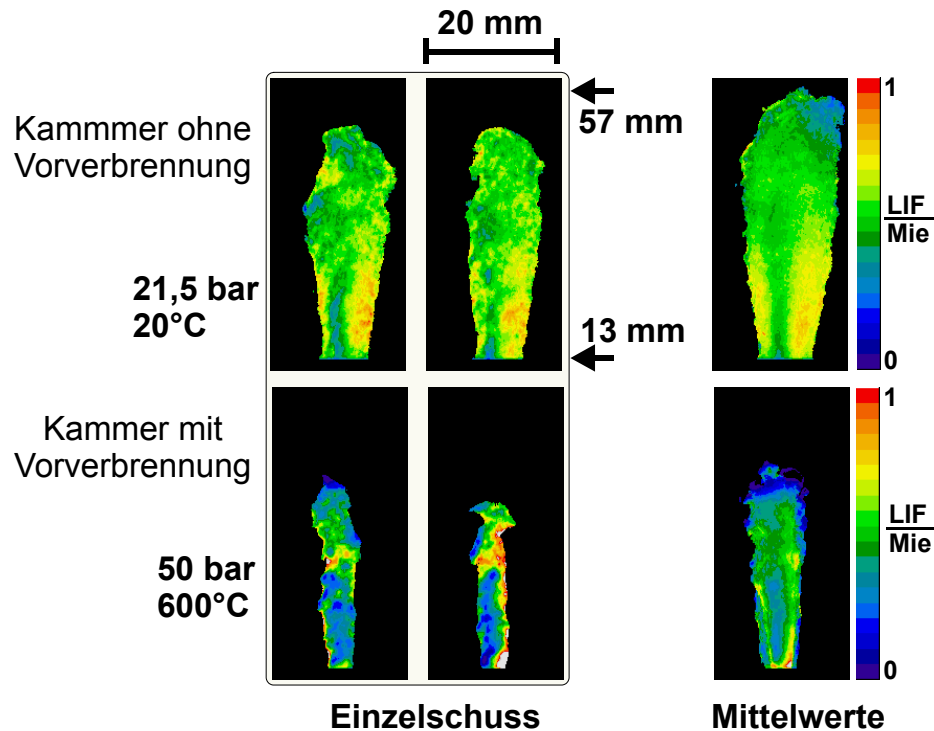


Abb. 6.19. LIF/Mie-Verhältnis-Bilder bei kalter und heißer Kammer. Die Betriebsbedingungen entsprechen 50% Teillast im Dieselmotor. Bei heißer Kammer sinkt die Eindringtiefe des Sprays, und die verstärkte Verdampfung führt zu einer größeren Dynamik der Intensitätswerte. Einspritzdruck: 600 bar, Detektion: 1,6 ms nach ESB.

Auffallend ist zum einen die reduzierte Eindringtiefe. Infolge der Verdampfung ist die Masse der Tropfen reduziert und Tropfen mit geringerem Impuls können von der Luftreibung stärker abgebremst werden und legen daher kleinere Strecken zurück. Zum anderen beobachtet man eine höhere Dynamik des LIF/Mie-Verhältnisses, das nun nicht mehr notwendigerweise den Sauterdurchmesser repräsentiert, sowie geringere Werte des gemittelten Signalverhältnisses in heißer Umgebung. Der Mittelwert konnte hier, bedingt durch den größeren Aufwand des Kammerbetriebs mit Vorverbrennung, nur aus 15 Bildern gebildet werden. Der Mittelwert ist daher weniger aussagekräftig als im Fall ohne Vorverbrennung, dort standen 50 Aufnahmen zur Verfügung. Labormessungen an einer Flüssigkeitsküvette ergaben, dass auch bei 10-facher Erhöhung des Anteils der verwendeten Rhodamin/Hexanol-Lösung im Dieselmotorkraftstoff das Fluoreszenzsignal sich weiterhin proportional zur Konzentration verhielt. Dies erlaubt bei vollständiger, idealer Anreicherung der Tracerlösung im Kraftstoff eine Durchmesserreduktion von fast 50%, bevor Selbstlöscheffekte des Farbstoffs auftreten können. Die lokale Zunahme des LIF/Mie-Verhältnisses in den Momentanaufnahmen deutet bei verdampfenden Tropfen auf eine Anreicherung hin. Der Mittelwert, allerdings mit schlechter Statistik, kann dies nicht bestätigen.

Temperatur, Sauerstoffgehalt und Tracerkonzentration im Tropfen bestimmen die Stärke des LIF-Signals. Die Temperaturabhängigkeit der spektralen Eigenschaften des Farbstoffs war bei Temperaturen unterhalb 70°C vernachlässigbar, doch für den Bereich darüber liegen keine Daten vor. Das Signal war jedoch beträchtlich von der gelösten Sauerstoffmenge abhängig (Abb. 4.25). Die Verdampfung findet innerhalb kurzer Zeit statt, eine Reduktion der Gesamttracermenge im Tropfen (d.h. gleichbleibende Konzentration) ist wahrscheinlicher als ein Eindiffundieren von Sauerstoff in den Tropfen, der die Fluoreszenz quencht. Eine weitere Unsicherheit stellt die Stabilität der Fluoreszenzlösung (Rhodamin/Hexanol) dar. Wie sich bei Messungen von Farbstoffproben aus dem Injektor verschiedener

Messtagen herausstellte, nahm die Fluoreszenz im Laufe der Zeit ab. Der Rücklauf der Kraftstoffleitung fließt wieder in den Tank zurück, trotz Kühlung erwärmt sich die zirkulierende Kraftstoffmenge im Laufe eines Messtages. Weiterhin stand der Teil des Rücklaufs, der aus dem Injektor zurückfließt, in Kontakt mit der Metalloberfläche der erwärmten Düse (evtl. Katalysatorwirkung). Diese Faktoren sind für eine geringer werdende LIF-Intensität verantwortlich. Eine Reaktion des Farbstoffs infolge der langen Temperatureinwirkung kann nicht ausgeschlossen werden, es könnte aber auch nur eine Entmischung stattgefunden haben (s. auch Kap. 4.2.4), dies wird aus der Messung nicht ersichtlich.

Es hat sich gezeigt, dass dieses Farbstoffkonzept in Kombination mit einem Realkraftstoff ein ausreichendes Signal liefert und zudem Zeitserien von LIF/Mie-Verhältnisbildern eines einzigen Einspritzvorgangs möglich sind. Zur Quantifizierung der LIF-Intensität sind aber noch weitere Daten bezüglich Temperaturabhängigkeit, Quenchraten und Farbstoffanreicherung im Tropfen nötig.

6.3.2 Quantifizierung von LIF-Intensitäten bei Hochtemperatur-Hochdruck-Bedingungen

Dieser Teil der Experimente hat das Ziel, einen Beitrag zur Messung quantitativer Kraftstoff-Verteilungen im Brennraum zu leisten. Dabei war die Vorgabe, bei Brennkammer-Messungen an Kerosin-Sprays (Jet A1 und aromatenfreier Ersatzkraftstoff) simultane Messungen des Hydroxyl-Radikals (OH) durchführen zu können. Das OH-Radikal wird in Flammenmessungen zur Detektion der heißen Reaktionszone verwendet, da es als Zwischenprodukt der Verbrennung erst ab 1500 K gebildet wird. Dies stellt bereits einige Anforderungen an den Tracer, denn die Fluoreszenz-Emissionen von OH und Tracer dürfen spektral nicht überlappen. Die Betriebsbedingungen gleichen denen im Gemischbildungsbereich einer Flugzeugturbine und beinhalten hohe Drücke (bis 20 bar) und Temperaturen (Luft-Vorheizung bis 850 K).

Um das für die Verbrennung maßgebende Kraftstoff-Luft-Verhältnis zu ermitteln, wäre natürlich die direkte Messung des Kraftstoff-Anteils in der Gasphase wünschenswert. In der Realität macht dies aber in Gebieten mit gleichzeitig vorhandener flüssiger Phase enorme Schwierigkeiten, da durch den Dichteunterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit sich auch die Emissionsstärke drastisch ändert und das Signal aus der Gasphase von dem der flüssigen Phase in der Regel überdeckt wird. Mit der Verwendung von Exciplexen als Tracer (Kap. 4.2.4.3) kann eine spektrale Trennung von Flüssig- und Gasphase erreicht werden. Exciplex-Fluoreszenz wird jedoch sehr effektiv durch Sauerstoff gelöscht.

Zunächst soll der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Quantifizierung der Flüssigphase liegen, danach kann in zukünftigen Experimenten die Erweiterung auf die Detektion der Gasphase erfolgen, z.B. durch den Einsatz zusätzlicher Tracer, die in einem anderen Spektralbereich emittieren und die Summe aus Flüssig- und Gasphasensignal enthalten. Der Vergleich mit einem Tracer, der ausschließlich aus der Flüssigphase emittiert, enthält dann eine Information über die verdampfte Kraftstoffmenge.

Die Flüssigkeit sollte im Experiment bis nahe an den Siedepunkt geheizt werden mit der Vorgabe, dass der Tracer nur kurz den hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Damit wird verhindert, dass der Tracer schon vor der Messung chemische Reaktionen eingeht, die die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften verfälschen. Eine beheizte Flüssigkeitsküvette schied daher wegen der langen Standzeiten als Messobjekt aus. Ebenso muss die Aufenthaltszeit im Injektor minimal gehalten werden und es darf kein Rückfluss in den Tank stattfinden. Bei Experimenten mit Common-Rail-Einspritzsystemen (Kap. 6.3.1 und [Gronki 2003]) hat sich gezeigt, dass bei rezirkulierenden Kraftstoff-Systemen Veränderungen im

Absorptionsspektrum stattfanden bzw. eine Verringerung der LIF-Intensität auftrat. Vermutlich hat dort der lange und wiederholte Kontakt mit heißen Metalloberflächen die Reaktionen begünstigt. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde der Ansatz gewählt, die Fluoreszenzeigenschaften direkt in einem Spray, das in einen geheizten Luftstrom injiziert wird, zu beobachten. Der Tracer ist damit nur während der Lebensdauer eines Tropfens, die einige Millisekunden beträgt, erhöhten Temperaturen ausgesetzt und die Tracermoleküle passieren das Messvolumen nur einmal.

Bei realen Brennkammern in Motoren und Turbinen erfolgt die Kraftstoffeindüsung in ein Volumen mit erhöhtem Umgebungsdruck und führt zu einer Siedepunktserhöhung der Flüssigkeit. Daraus folgt, dass der Tracer bis zum Ende der Tropfenverdampfung einer Temperatur ausgesetzt ist, die höher sein kann als der Siedepunkt der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck. Um Untersuchungen der Tracerfluoreszenz bei Flüssigkeitstemperaturen oberhalb des atmosphärischen Siedepunkts des Kraftstoffs durchführen zu können, musste für das Experiment ein Versuchsträger gefunden werden, der gleichzeitig hohe Temperaturen und hohe Drücke zur Verfügung stellt.

Die Erfahrung an stationären, optisch zugänglichen Zellen hat gezeigt, dass es enorme Schwierigkeiten macht, die Dichtigkeit der Zelle bei gleichzeitigem Einwirken von hohem Druck und Temperatur zu gewährleisten. Dabei wird vor allen Dingen das Fenstermaterial hohen Belastungen und inneren Spannungen ausgesetzt, die dann zum Bruch führen. Wegen dieser technischen Schwierigkeiten konnten die Messungen nicht in einem einfach aufzubauenden Laborexperiment durchgeführt werden. Die Lösung bestand darin, ein bereits vorhandenes System zu finden und zu nutzen, das unter den experimentellen Randbedingungen von hohem Druck und Temperatur betrieben werden kann.

6.3.2.1 Aufbau des Sprayexperiments

Das Experiment fand an einem optisch zugänglichen Strömungskanal mit Luftvorheizung (Kap. 3.5) des DLR in Köln statt. Ein Mehrkomponenten-Ersatzkraftstoff für Kerosin Jet A-1 wurde von einer einfachen Lochdüse (Plain-Jet) eingedüst, die Aufenthaltszeit im Kanal bzw. die Strömungsgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass keine Verbrennung stattfand. Wegen der spektralen Eigenschaften von Jet A-1 (Kap. 4.1.4) musste ein aromatenfreier Ersatzkraftstoff (Cobersol B80, Eigenschaften s. Kap. 4.1.6) gewählt werden. Damit ist sichergestellt, dass Absorption der Laserstrahlung im Spray oder interferierende Fluoreszenz von Tracer und Kraftstoff nicht auftritt. Die Möglichkeit, zusätzlich zur Luftheizung den Druck in der Messstrecke im Bereich 3–20 bar zu variieren, erlaubt durch die bei steigendem Druck auftretende Siedepunktserhöhung die Messung von LIF-Emissionsspektren in der Flüssigphase über einen weiten Temperaturbereich. Außerdem sollten die Messungen die Frage klären, ob es temperaturabhängige Änderungen im LIF-Spektrum und eine evtl. unterschiedliche Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Emissionswellenlängen gibt.



Abb. 6.20. Kanal mit Düse bei laufendem Betrieb. Man erkennt sehr gut die Phasen des Sprayaufbruchs: zunächst laminarer Flüssigkeitsstrahl, Ausbildung von Ligamenten und schließlich Zerstäubung. Die Strömung verläuft von rechts nach links.

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 6.21 skizziert. Ein frequenzverdoppelter (532 nm) Nd:YAG-Laser (*Spectra Physics, Quanta-Ray GCR-190-10*) wird zum optischen Pumpen des Farbstofflasers (*Laser Analytical Systems LDL 20515*) verwendet, dessen Emission nach Frequenzverdopplung bei 284 nm lag. Der Lichtstrahl passierte zunächst einen variablen Abschwächer (HR266-Spiegel) und wurde mit einem Teleskop bestehend aus zwei Zylinderlinsen ($f = -25,4$ mm und $f = +200$ mm) und anschließend einer sphärischen Linse ($f = +500$ mm) im Verhältnis 1:7 aufgeweitet und zu einem Lichtschnitt von 28 mm Breite und 0,25 mm Dicke geformt. Der Lichtstrahl wurde nach dreimaligem Umlenken senkrecht von oben in den Kanal geleitet, die Energie im Lichtschnitt betrug im Kanal etwa 0,3 mJ pro Laserpuls, dies entspricht einer mittleren Energiedichte am Messort von etwa 0,86 MW/cm². Es standen drei bildverstärkte Kameras (*FlameStar2, LaVision*) zur Verfügung, sodass mit jedem Laserpuls drei Signale simultan detektiert werden konnten: die zweidimensionale Verteilung des Sprays im Strömungskanal, eine spektral aufgelöste Aufnahme des Signallichts entlang des Laserstrahls sowie die Verteilung der Laserenergie im Lichtschnitt.

Zur Messung der Fluoreszenzspektren wurde die schmale Seite des Lichtschnitts gewählt, die senkrecht zur Hauptströmungsrichtung des Sprays orientiert ist. Mit einem Objektiv (*UV-Nikkor, f = 105* mm) wird der Lichtschnitt auf den Eintrittsspalt des Imaging-Spektrometers (*ARC 150, f = 150* mm) fokussiert, die Spaltbreite betrug 0,3 mm. Diese Messung integriert das Spraysignal in horizontaler Richtung über die gesamte Breite (28 mm) des Lichtschnitts, in vertikaler Richtung bleibt die Ortsauflösung erhalten. Für spektral aufgelöste Absorptions- bzw. Extinktionsmessungen war auf der dem Spektrometer gegenüberliegenden Kanalseite eine Xenon-Lampe (*L.O.T. Oriel, Modell 6254*) installiert, die bei Bedarf hinzugeschaltet werden konnte und einen schnellen Wechsel zwischen Fluoreszenz- und Absorptionsmessung gewährleistete.

Die zweidimensional abbildende Kamera war mit einem Scheimpflug-Adapter für das Objektiv ($f = 100$ mm, Fa. *Halle*) ausgerüstet, denn aus Gründen der Zugänglichkeit (endliche Fenstergröße, Anbauteile des Kanals) ist bei dieser Lichtschnittanordnung nur eine Beobachtung unter einem maximalen Winkel von 52° möglich. Linker und rechter Rand des Lichtschnitts können dabei mit dem Objektiv nicht gleichzeitig scharf abgebildet werden. Die Scheimpflug-Optik ermöglicht es, die Verkipfung der

Bildebene (Kamera) gegenüber der Gegenstandsebene (Lichtschnitt) auszugleichen. Dabei dreht der Scheimpflug-Adapter die optische Achse des Objektivs gegenüber der optischen Achse der Kamera. Dies hat zur Folge, dass die Lichtwege vom rechten und linken Bildrand, die bei schräger Beobachtung unterschiedliche Entfernungen zur Kamera aufweisen, nun wieder gleich groß sind. Die Schärfenebene liegt nun wieder parallel zum Lichtschnitt.

Ein kleiner Teil des Anregungslichts wurde mit einer Quarzglasplatte ausgekoppelt und in eine Küvette mit einer Rhodamin 6G-Farbstofflösung geleitet. Das Fluoreszenzlicht aus der Lösung wurde simultan zu jedem Einzelbild mit einer separaten Kamera abgebildet. Damit war es möglich, sowohl die Gesamtintensität als auch die Verteilung der Laserenergie innerhalb des Lichtschnitts in einer relativen Messung zu erfassen.

Die Steuerung der drei bildverstärkten Kameras erfolgte mit einem einzigen Computer, die Daten wurden mittels eines Multiplexers simultan ausgelesen und auf dem Steuerrechner gespeichert. Die Belichtungszeiten betragen 20 ns im Falle von Fluoreszenzaufnahmen und 200 μ s bei Absorptionsmessungen.

Um die Sprayeigenschaften zu charakterisieren, stand ein PDA-System (*Dantec, Modell 57X10* mit Signalprozessor *Modell 56N10*) zur Verfügung (Kap. 3.4). Neben den primären Messgrößen Tropfendurchmesser und -geschwindigkeit erhält man auch statistische Daten wie charakteristische und repräsentative Durchmesser oder den Volumenfluss.

Die gesamte optische Diagnostik (Kameras, Strahlformung, Xenon-Lampe und PDA-System) war auf einem in drei Raumrichtungen beweglichen motorisierten Traversiertisch angebracht. Dadurch konnte ohne zeitraubende Neujustage des Aufbaus zwischen den Messebenen gewechselt werden. Mit einem geringfügigen Umbau (aus Platzgründen musste die Scheimpflug-Kamera gegen die PDA-Empfangsoptik ausgetauscht werden) konnten zeitnahe Messungen der Verteilung von Tropfengrößen und -geschwindigkeiten der jeweiligen Betriebszustände durchgeführt werden.

Auswahl der Tracer

Vorab erfolgte Auswahl und Test aussichtsreicher Tracerkandidaten auf Basis von Löslichkeit, Siedepunkt, Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften, von denen letztendlich zwei (BBQ und Fluoranthen) zum Einsatz kamen. In umfangreichen Vortests wurden die in Frage kommenden Fluoreszenzmarker auf ihre spektralen Eigenschaften untersucht (Kap. 4.2.4). Anschließend wurde in einem Spray (Atmosphärendruck, ungeheizt) die für die Untersuchung wichtigen experimentellen Parameter ermittelt. Dabei wurde der Schwingblendengenerator als Zerstäuber betrieben und die Signallinearität bezüglich Tracer-Konzentration und Laserintensität beobachtet. Die Anregung erfolgte mit einem KrF-Excimerlaser, aus dessen Wellenlänge (248 nm) nach Durchgang durch eine H₂-Ramanzelle die 1. Stokes-Wellenlänge (276 nm) mittels eines Pellin-Broca-Prismas separiert wurde. Oberhalb von 1 MW/cm² zeigten sich bei beiden Farbstoffen Abweichungen vom linearen Verlauf der Fluoreszenzintensität. Abweichungen der Signallinearität mit steigender Farbstoffkonzentration konnten bei BBQ bis zur Löslichkeitsgrenze von etwa 900 mg/l, bei Fluoranthen im untersuchten Bereich bis 210 mg/l nicht beobachtet werden.

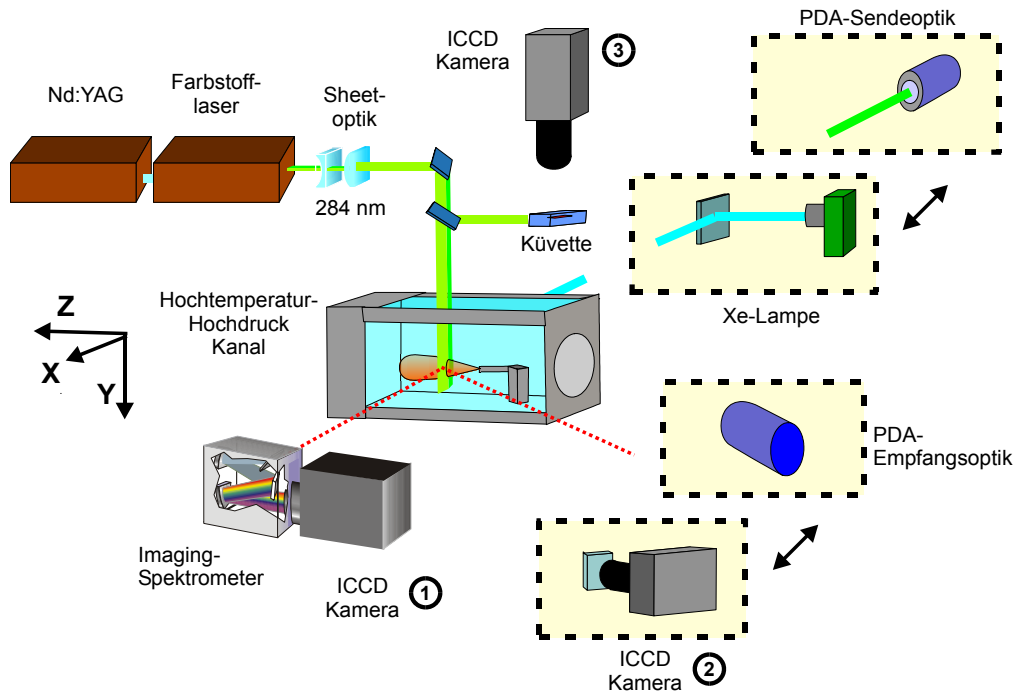


Abb. 6.21. Versuchsaufbau des Sprayexperiments. Strömungsrichtung im Kanal von rechts nach links. Optionaler Aufbau mit PDA-System zur Spraycharakterisierung oder Laser, Xenon-Lampe und Kameras für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen. Der Laserlichtschnitt wird von oben in den an drei Seiten optisch zugänglichen Kanal eingekoppelt. Die schmale Seite des Lichtschnitts wird auf den Spektrometer-Spalt fokussiert. Signalintegration in x -Richtung, Ortsauflösung in y -Richtung (Kamera 1) Zweidimensionale Beobachtung mit Kamera 2 und Scheimpflugoptik. Ein Teil des Anregungslichts wird mit einer Quarzglasplatte in eine Küvette mit Farbstoff-Lösung geleitet. Kamera 3 misst Intensität und Strahlprofil des Lasers.

Die Intensität der Fluoreszenz im Spray hängt ab von:

$$I_{LIF} = \sigma(T, \lambda) \cdot C(T, z) \cdot V(T, z) \cdot I_{Laser}(x) \quad (6.1)$$

- $\sigma(T, \lambda)$ Fluoreszenzquerschnitt (=Absorptionsquerschnitt \times Fluoreszenzquantenausbeute)
- $C(T, z)$ Tracer-Konzentration
- $V(T, z)$ Flüssigkeitsvolumen-Anteil
- T Temperatur
- z Abstand vom Injektor (axial)
- x Messposition (radial)

Die Tracerkonzentration kann, abhängig von der Verdampfungsgeschwindigkeit und den Tracereigenschaften, variieren, wenn etwa ein An- oder Abreicherungsprozess, bedingt durch verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeiten, in den Tropfen stattfindet. Die verschiedenen Messebenen repräsentieren verschiedene Zeitpunkte der Sprayentwicklung und können daher von der Ausgangskonzentration abweichende Tracerkonzentrationen beinhalten. Ebenfalls zeitabhängig ist das Tropfenvolumen und im vorliegenden Fall daher eine Funktion der Messposition entlang der Hauptströmungsrichtung.

Die einzelnen Einflussfaktoren sollen folgendermaßen bestimmt werden:

- V : zeitnahe Messung der Tropfengrößenverteilung mit dem PDA. Aus Geschwindigkeit und Größenverteilung kann das detektierte Flüssigkeitsvolumen berechnet werden.

- I_{Laser} : ein kleiner Teil der Laserstrahlung wird in eine Küvette mit Farbstoff ausgekoppelt und mit einer Kamera wird sowohl die relative Gesamtintensität als auch die Energieverteilung im Laserprofil simultan zu den anderen Aufnahmen erfasst.
- C : Messung der integralen Absorption des ganzen Spraykegels. Aus dem Vergleich des dotierten Kraftstoffs mit der Reinsubstanz ergibt sich der zusätzliche Beitrag durch die Tracerabsorption (Details s. unten).
- σ : spektral aufgelöste Messung der Fluoreszenzintensität in einem Imaging-Spektrometer mit eindimensionaler Ortsauflösung (senkrecht zur Hauptströmungsrichtung, vertikal), in horizontaler Richtung wird das Signallicht aus dem gesamten Spraykegel integriert.

6.3.2.2 Sprayeigenschaften

Zur Sprayerzeugung sollte eine einfache Düse eingesetzt werden, die ein kegelförmiges Spray erzeugt ohne Rezirkulationszonen aufzuweisen. Bei Rezirkulation besteht wegen langer Aufenthaltszeiten der Tropfen in der heißen Umgebung die Gefahr der Selbstzündung des Kerosins, außerdem ist eine eindeutige Beziehung zwischen Düsenabstand (Messposition) und Aufheizzeit bzw. Tropfentemperatur nicht mehr gewährleistet. Die Wahl fiel auf einen Druckzerstäuber, bestehend aus einem Rohr, dessen eines Ende bis auf eine Bohrung mit 0,5 mm Durchmesser geschlossen ist (siehe Abb. 6.20). Da normalerweise eine solche Düse nicht Gegenstand der Untersuchungen am DLR ist, sind auch keine Daten der Sprayeigenschaften vorhanden. Daher musste zunächst das Spray charakterisiert werden.

Wahl der Betriebspunkte

Ziel des Experiments war es, hohe Tropfentemperaturen, also auch Werte über dem atmosphärischen Siedepunkt zu erreichen. Dazu wurden vier Betriebspunkte mit unterschiedlichen Siedetemperaturen von Kerosin definiert. Die dazu notwendige Druckerhöhung hatte zur Folge, dass die Luftdichte nur bei Betriebspunkt 1 und 3 (s. Tabelle 3.2) gleich groß ist und damit nur dort, abgesehen von der Temperatur der Luftvorheizung, gleiche Bedingungen für die Zerstäubung herrschen. Zusätzlich können die für den Zerstäubungsprozess maßgeblichen Stoffeigenschaften des Kraftstoffs durch die Temperatur verändert werden. Die Betriebspunkte unterscheiden sich demnach deutlich, was unterschiedliche Zerstäubungseigenschaften erwarten lässt. Ein veränderter Sprayaufbruch kann zu einer andersartigen Tropfenverteilung führen und infolgedessen zu verändertem Verdampfungsverhalten.

Die Siedetemperaturen von Jet A-1 bei den vier im Experiment gewählten Betriebsdrücken betragen 533 K (3 bar), 592 K (7,7 bar) und 650 K (16 bar) [Rachner 1998]. Dort wurde die Berechnung der Siedetemperaturen mit einem Einkomponenten-Verdunstungsmodell angenähert, der Dampfdruck also als reine Temperaturfunktion betrachtet, was nach [Rachner 1998] mit gutem Erfolg möglich ist. Für Cobersol B80 sind solche Daten nicht vorhanden und die Werte von Jet A-1 wurden als Näherungswert bzw. Abschätzung übernommen. Cobersol und Kerosin unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung hauptsächlich durch den Aromatenanteil, der bei Cobersol fehlt. Die Zusammensetzung der paraffinischen Bestandteile untereinander ist ähnlich. Dies und die Tatsache, dass der Siedebereich von Cobersol zwar enger gefasst ist, aber der Mittelwert des Temperaturintervalls nur geringfügig gegenüber dem von Kerosin verschoben liegt, scheint die Näherung zuzulassen, die Siedetemperaturen von Kerosin unter erhöhtem Druck auch für Cobersol zu verwenden. Gleichzeitig wurde in der Messstrecke eine deutlich höhere

Temperatur als die Siedetemperatur von Jet A-1 beim jeweiligen Umgebungsdruck eingestellt. Damit soll eine schnelle Tropfenaufheizung gewährleistet werden.

Mit den Daten für Kerosin Jet A-1 wurde die erreichte Tropfentemperatur bei den eingestellten Betriebsparametern gerechnet [Rachner 2003]. Dabei wird der Tropfen als gut durchmischt angesehen (keine Gradienten) und Kerosin als Einkomponentenkraftstoff betrachtet. Einzelheiten zum Code finden sich in [Rachner 1996]. Entsprechende Daten liegen für den vorliegenden Fall des Ersatzkraftstoffs Cobersol B80 wiederum nicht vor, sodass die Temperaturen der Kerosintropfen als eine Abschätzung dienen sollen. Demnach beträgt die maximale Temperatur, die ein Kerosin-Tropfen mit Anfangsdurchmesser 25 μm erreicht, 554 K, wenn die Umgebungstemperatur 740 K (bei 16 bar) beträgt ($T = 463$ K bei 3 bar/670 K; $T = 503$ K bei 7,7 bar/670 K). Im ungeheizten Betriebszustand findet der Rechnung zufolge keine Temperaturänderung und auch keinerlei Verdampfung statt.

Während die Streulichtintensität mit der Tropfengrößenverteilung (d.h. der Gesamtoberfläche des Sprays) variiert, sollte jedoch die Fluoreszenz, da sie ein Volumeneffekt ist, von einem veränderten Sprayaufbruch unbeeinflusst sein (der Kraftstoff-Massenfluss war immer konstant). Nur im ungeheizten Fall, bei dem keine Verdampfung stattfindet, gilt die Massenerhaltung des flüssigen Kraftstoffs auch für Messebenen, die sich stromabwärts befinden. Da bei den anderen Betriebszuständen zusätzlich Verdampfung auftritt, muss das momentane Flüssigkeitsvolumen der Messposition bekannt sein, um Aussagen über die reine Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität zu treffen.

Die Verwendung eines unbekanntes Sprays, die veränderten Umgebungsbedingungen bei den verschiedenen Betriebspunkten sowie die Verdampfung bis zur Messebene machten es für die Quantifizierung notwendig, zu jedem Messpunkt der Fluoreszenzmessungen in einer zusätzlichen Messung Tropfengrößen- und Geschwindigkeitsverteilungen und daraus abgeleitet den Volumenfluss zu bestimmen.

Datenauswertung

Die Auswertung der PDA-Daten erfolgte mit einem bei der DLR entwickelten Algorithmus [Brandt 1999], da die Hauptströmungsrichtung (horizontal) von derjenigen abweicht, die vom PDA-Auswerteprogramm verlangt wird (vertikal). Der Standard-Algorithmus geht davon aus, dass die Partikel senkrecht zu der von PDA-Sender und -Empfänger aufgespannten Ebene strömen, wohingegen im Experiment die Hauptströmungsrichtung und die PDA-Optik in einer Ebene lagen. Der Unterschied der beiden Anordnungen liegt darin, dass im vorliegenden Fall ein wesentlicher Teil der Durchtrittslänge der Partikel durch das Messvolumen von der Schlitzblende in der Empfangsoptik begrenzt wird. Bei der Standard-Konfiguration liegen die Schlitze des Empfängers parallel zur Strömungsrichtung der Partikel. Damit entspricht das Messvolumen nicht mehr einem Rotationsellipsoid, sondern hat die Form eines schiefen Zylinders, dessen Seitenflächen von der Blende begrenzt werden.

Tritt ein Partikel durch das Messvolumen, so kann bei großen Teilchen bereits eine teilweise Überdeckung ausreichen, um ein detektierbares Signal zu generieren, während sich kleine Tropfen fast vollständig im Volumen befinden müssen. Damit wird klar, dass das Messvolumen von der Partikelgröße abhängig ist, und zur Berechnung des Volumenflusses für jede Partikelgrößenklasse die Größe des Messvolumens bestimmt werden muss.

Der Algorithmus nimmt weiterhin eine Korrektur für hohe Partikelanzahldichten vor. Das Messprinzip des PDA setzt voraus, dass sich immer nur eine Partikel im Messvolumen befindet. Mehrfachbesetzungen werden vom Kovarianzprozessor verworfen. Unter der Annahme, dass die Partikel unabhängig

voneinander in der Strömung verteilt sind, d.h. die Ankunftszeiten im Messvolumen einer Poisson-Verteilung unterliegen, kann man die Wahrscheinlichkeit für eine Mehrfachbesetzung des Volumens bestimmen, bei der ein Teil des Sprays nicht erfasst wird. Diese Korrektur nach *Edward und Marx* ist im Auswertalgorithmus enthalten.

Die Messung der Phasendifferenz der Signale setzt voraus, dass nur gebrochenes Licht in erster Ordnung den Detektor erreicht. Das Laserlicht ist parallel zur Streuebene polarisiert, die vollständige Unterdrückung des Streulichts erreicht man in diesem Fall, wenn man unter dem Brewster-Winkel beobachtet (bei Kerosin mit $n = 1,46$ ist das 68°). Die optische Zugänglichkeit des Kanals lässt aber nur eine Beobachtung unter einem kleineren Winkel zu, in diesem Experiment waren das 50° . Eine Berechnung mit dem Programm des Herstellers ergab dafür ein Verhältnis von gebrochenem zu reflektiertem Strahl von 150:1 für Kerosin. Der Streulichtanteil ist damit ausreichend unterdrückt.

Ergebnisse der PDA-Messung

Exemplarisch sollen hier die beiden extremen Betriebspunkte mit der höchsten und niedrigsten Temperatur besprochen werden, weitere Messungen befinden sich im Anhang D.

Die Messpunkte des PDA wurden in einem radialen Gitter so gelegt, dass die vom Spray durchsetzte Fläche mit ausreichender Genauigkeit bei vertretbarem Zeiteinsatz vermessen werden konnte. Bei der Datenaufnahme wurden an jedem Punkt maximal 25000 validierte Ereignisse erfasst oder die Einzelmessung nach 15 Sekunden beendet. Bei den folgenden Diagrammen liegt immer nur an den Kreuzungspunkten der Gitterlinien eine Messreihe vor, dazwischen wurden für die flächige Darstellung die Werte interpoliert.

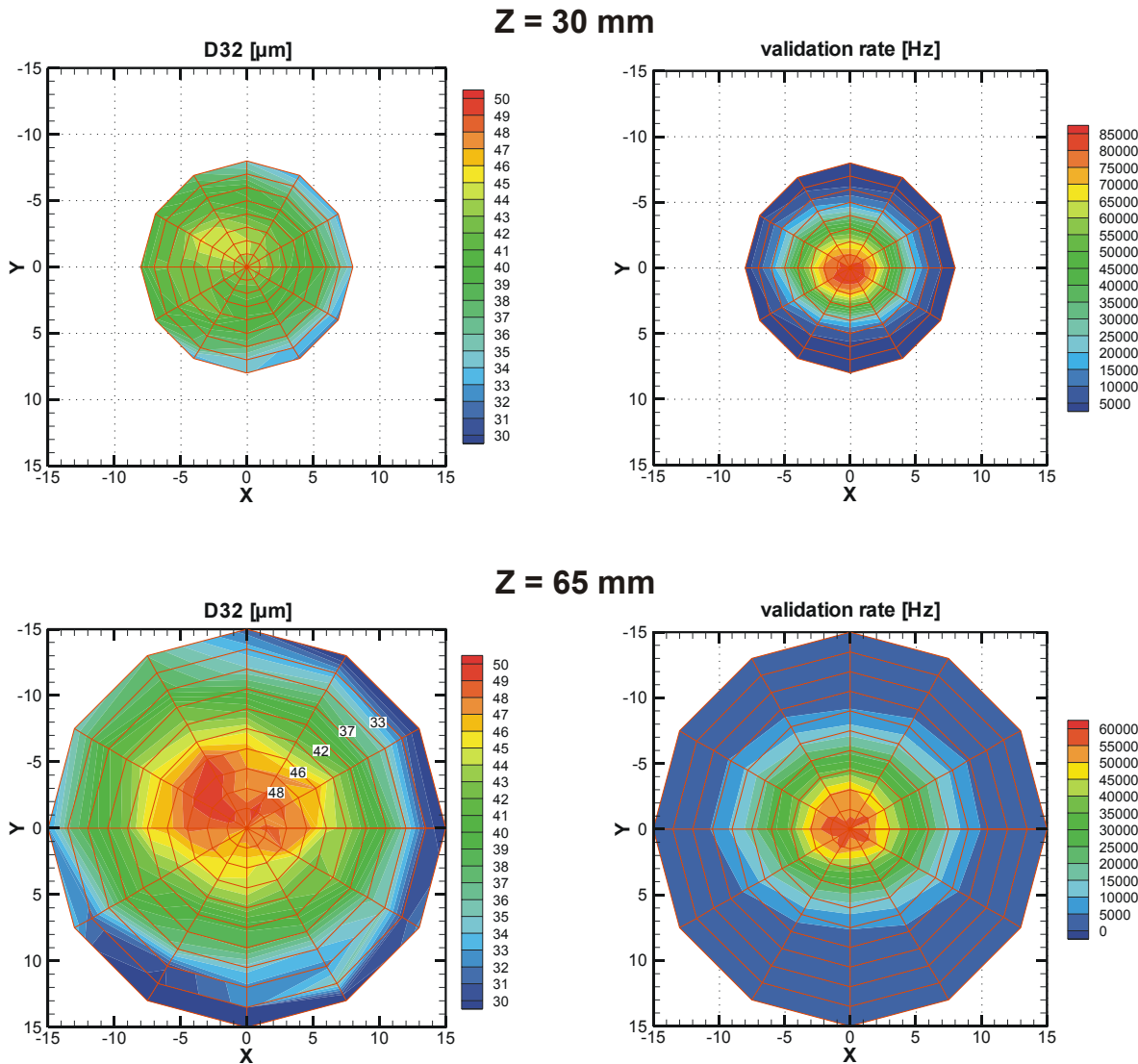


Abb. 6.22. Sauterdurchmesser bei Betriebspunkt 1 ($p_{Luft} = 3$ bar, $T_{Luft} = 276$ K, $v_{Luft} = 50$ m/s) sowie die validierte Datenrate (s. Text).

Im Laborkoordinatensystem wird die y -Achse positiv nach unten gezählt, dies wird auch hier beibehalten. Die Anordnung des Koordinatensystems der Diagramme wurde so gewählt, dass die Strömungsrichtung des Sprays auf den Betrachter zu erfolgt.

Der Sauterdurchmesser wird an allen Messpunkten des Gitters berechnet, auch wenn nur einige wenige Tropfen detektiert werden. Um eine Vorstellung vom Spray zu bekommen, benötigt man also noch eine zweite Information, die angibt, welche Fläche der Messebene vom Spray bedeckt wird. Ein Maß dafür ist die Spraydichte oder die Häufigkeit, mit der Partikel im Messvolumen eintreffen. Deshalb ist zum Sauterdurchmesser immer noch die validierte Datenrate mitangegeben. Sie gibt die auf die Messzeit normierte Anzahl der Partikel an, die erfasst und nach Prüfung (Koinzidenz, Sphärizität) zur Weiterverarbeitung gespeichert und aufgezeichnet wurden. Die Datenrate soll hier als ein Maß für die Ausdehnung des Spraykegels dienen (Abb. 6.22). Man erkennt hier eine leichte Abplattung in vertikaler Richtung, die Sprayfläche entspricht einer Ellipse. Der Sauterdurchmesser steigt innerhalb des Bereichs der größten Tropfenhäufigkeit zur Mitte hin an und zeigt eine Asymmetrie in Richtung der oberen Hälfte des Kanals. Im Vergleich der beiden Messebenen bleibt die Form und relative Verteilung des Sprays

erhalten, der Sauterdurchmesser nimmt stromabwärts leicht zu. Da bei dieser Umgebungstemperatur Verdampfung als Ursache auszuschließen ist, muss eine durch die Strömung bedingte Verringerung des Anteils der kleinen Tropfen vorliegen. Tatsächlich weisen die kleineren Partikel ($d = 4 \pm 2 \mu\text{m}$) eine etwas größere vertikale Geschwindigkeit auf als große ($d = 35 \pm 3,5 \mu\text{m}$) und werden stärker nach außen transportiert (Abb. 2). Damit steigt die relative Häufigkeit der großen Tropfen in der Mitte des Sprays und damit auch der SMD.

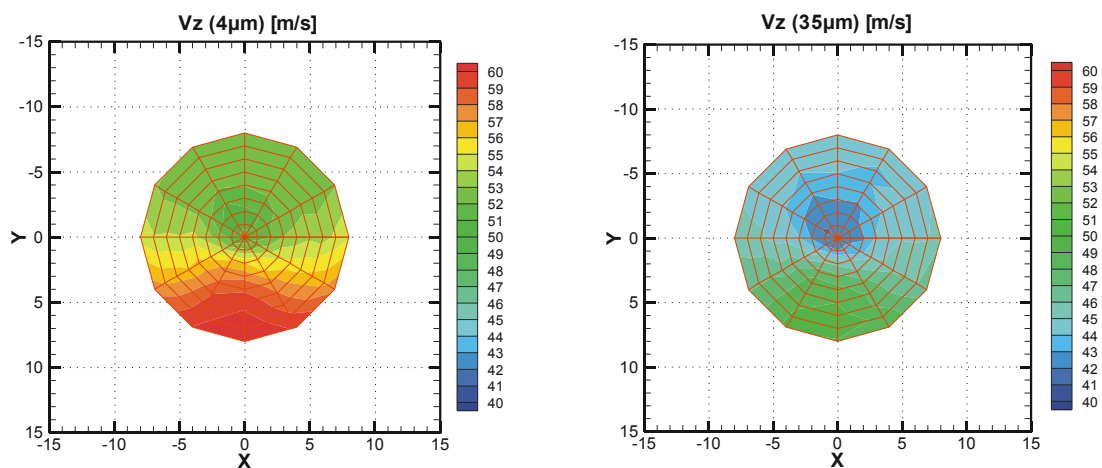


Abb. 6.23. Geschwindigkeitsverteilung in der Hauptströmungsrichtung, senkrecht zur Messebene (30 mm nach Düsenaustritt, $p_{Luft} = 3 \text{ bar}$, $T_{Luft} = 276 \text{ K}$, $v_{Luft} = 50 \text{ m/s}$). Das Spray bewegt sich auf den Betrachter zu.

In Abb. 6.23 ist die Geschwindigkeitsverteilung für zwei Größenklassen ($d = 4 \pm 2 \mu\text{m}$ und $d = 35 \pm 3,5 \mu\text{m}$) dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die kleinen Tropfen gut der Strömung folgen und schon früh sich der Strömungsgeschwindigkeit anpassen. Die Beschleunigung der großen Tropfen dauert länger und ist bei der Messebene, die sich am weitesten stromabwärts befindet, immer noch nicht abgeschlossen. In der Spraymitte werden die Tropfen etwas von der Strömung abgeschirmt und daher auch langsamer beschleunigt.

Bei einigen ausgewählten Gitterpunkten wurde das Ergebnis der Einzelmessung nach Tropfengrößenklassen einer Breite von $2 \mu\text{m}$ aufgeschlüsselt. Die Anzahlverteilung bleibt im gesamten Spraykegel ähnlich mit einem Maximum bei ca. $7 \mu\text{m}$, die relative Anzahl der großen Tropfen ($> 30 \mu\text{m}$) nimmt nach außen hin ab. Dies ist bedingt durch die größere vertikale Geschwindigkeitskomponente der kleinen Tropfen. Betrachtet man das von den Tropfen transportierte Flüssigkeitsvolumen, so fallen die wenigen großen Tropfen deutlich ins Gewicht. In der Einzelmessung mit dem größten radialen Abstand (13,5 mm) in Abb. 6.25 (unten rechts) enthält ein Tropfen mit $120 \mu\text{m}$ Durchmesser 5,2% des Volumens der gesamten Probe. Die Volumenverteilung macht klar, dass die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens in Tropfen mit Durchmessern oberhalb von etwa $55 \mu\text{m}$ enthalten ist und Durchmesser bis zu $120 \mu\text{m}$ nicht zu vernachlässigen sind. Die Verteilung der Tropfengrößen in der Querschnittsfläche durch das Spray ist in guter Näherung radialsymmetrisch, siehe dazu auch Anhang D.

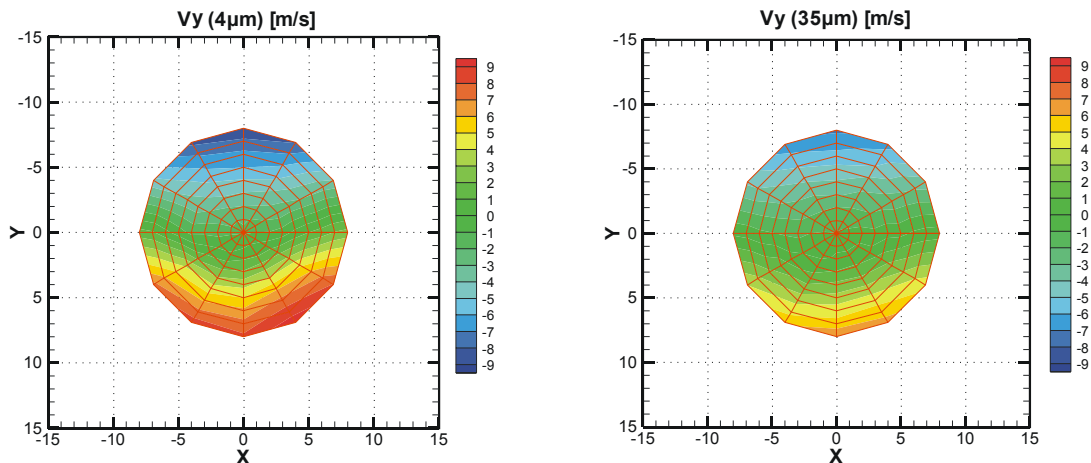


Abb. 2. Geschwindigkeitsverteilung der vertikalen Komponente (30 mm nach Düsenaustritt, $p_{Luft} = 3$ bar, $T_{Luft} = 276$ K, $v_{Luft} = 50$ m/s). Die Geschwindigkeit wird positiv nach unten gezählt, die Beträge sind in etwa achsensymmetrisch zu $y = 0$.

Die Sprayentwicklung bei hoher Umgebungstemperatur ist in Abb. 6.26 gezeigt. Im Vergleich zur Sprayentwicklung in kalter Umgebung ist hier der SMD generell kleiner und bleibt bei allen Messebenen sehr homogen im Bereich des Spraykegels. Es findet kein bevorzugter Transport bestimmter Größenklassen bei der Ausdehnung des Sprays statt. Die Verteilung der Größenklassen ist enger gefasst, insgesamt sind weniger große Tropfen im Spray enthalten (s. auch Anhang D). Auch bei zunehmender Verdampfung stromabwärts ändert sich der SMD sowie auch die Verteilung der einzelnen Größenklassen nur wenig. Dies ändert sich erst gegen Ende der Verdampfungsphase, wenn keine großen Tropfen mehr vorhanden sind. Dieses Stadium konnte aber im Experiment nicht mehr beobachtet werden. Die relative Durchmesserabnahme der kleinen Tropfen ist zwar schneller als die der großen, aber es wirken die großen Durchmesserklassen wie ein Reservoir und füllen die kleineren Klassen immer wieder auf.

Insgesamt liegen hier ganz andere Verhältnisse für die Zerstäubung vor als bei Betriebsbedingung 1 (keine Luftvorheizung). Höherer Druck und Temperatur führen zu einer anderen Luftdichte und daher anderen Bedingungen für die Zerstäubung. Die hohe Umgebungstemperatur heizt schließlich auch die Spraydüse auf und es kommt zu einer Kraftstoff-Vorheizung. Ein weiterer, den Sprayaufbruch beeinflussender Parameter ist die Oberflächenspannung des Kraftstoffs, diese sinkt mit steigender Temperatur der Flüssigkeit. Eine Folge davon ist eine feinere Zerstäubung, es finden sich kaum Tropfen mit Durchmessern größer als $100\ \mu\text{m}$ und rund 90% des Volumens befindet sich in Tropfen mit Durchmessern kleiner als $50\ \mu\text{m}$. Demzufolge ist auch der Sauterdurchmesser klein.

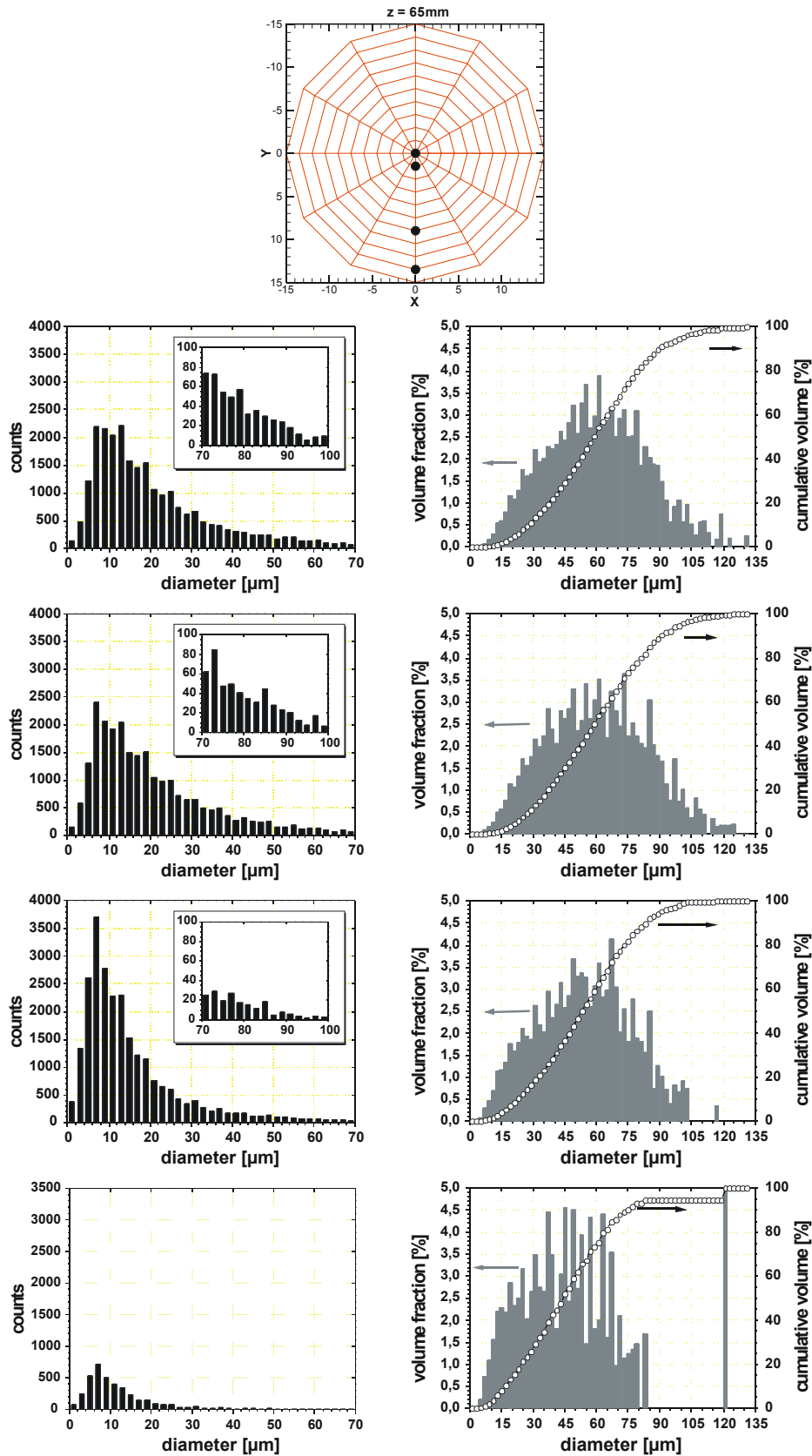


Abb. 6.25. Anzahl und Volumenverteilungen nach Größenklassen für ausgewählte Messpunkte 65 mm nach Düsenaustritt ($p_{\text{Luft}} = 3 \text{ bar}$, $T_{\text{Luft}} = 276 \text{ K}$, $v_{\text{Luft}} = 50 \text{ m/s}$). Der Übersichtlichkeit wegen wurde in den Diagrammen der Anzahlverteilung der maximale Durchmesser begrenzt.

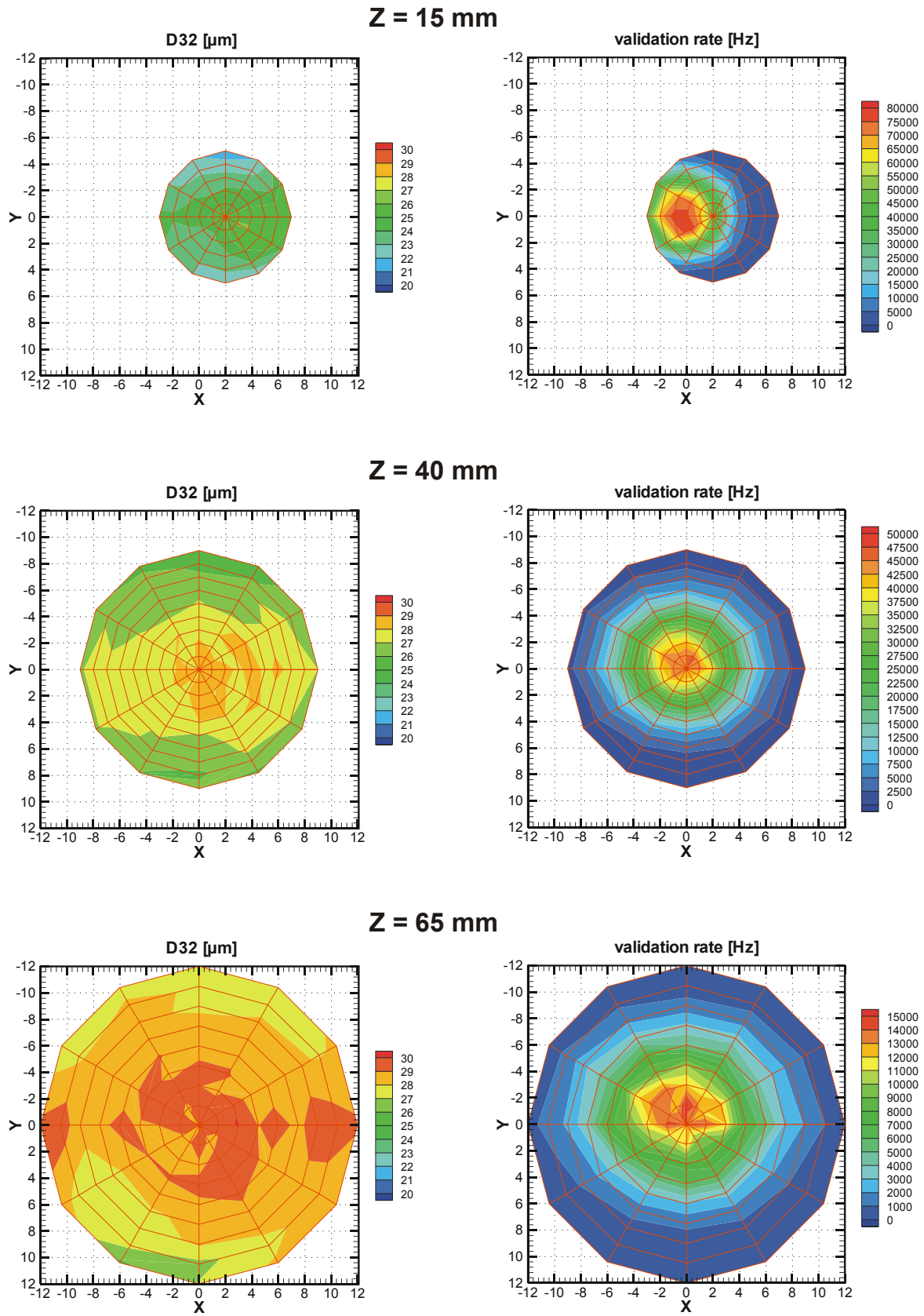


Abb. 6.26. Sauterdurchmesser bei Betriebspunkt 2 ($p_{Luft} = 16 \text{ bar}$, $T_{Luft} = 740 \text{ K}$, $v_{Luft} = 50 \text{ m/s}$).

Bei der Bestimmung des Volumenflusses wird angenommen, dass jeder Messwert an einem Gitterpunkt den Volumenfluss der ihn umgebenden Fläche repräsentiert. Bei dem gewählten radialen Gitter berechnet sich dann der Volumenfluss zu

$$\dot{V}_{ges} = \frac{\pi}{12} \sum_i \dot{v}_i \cdot \left[\left(r_i + \frac{\Delta r}{2} \right)^2 - \left(r_i - \frac{\Delta r}{2} \right)^2 \right] = \frac{\pi}{6} \sum_i \dot{v}_i \cdot r_i \Delta r \quad (6.2)$$

- \dot{v}_i gemessener Volumenfluss am Punkt i
 Δr radialer Abstand der Gitterpunkte
 r_i radialer Abstand des i-ten Gitterpunkts

Jeder Messpunkt repräsentiert jeweils 1/12 der Fläche eines Kreisrings. Der gesamte Volumenfluss des Sprays ergibt sich dann aus der Summation aller Produkte aus Volumenfluss an einem Gitterpunkt mit dem umgebenden Flächenelement.

Tabelle 6.1. Aus den PDA-Messungen ermittelte Volumenflüsse. Die Kraftstoffzufuhr war immer auf 0,6 g/s eingestellt (Anzeige des Massenflussmessers). In der letzten Spalte ist der daraus errechnete Volumenfluss angegeben unter der Annahme, dass die Dichte von Cobersol die gleiche relative Abnahme erfährt wie Jet A-1. Die Flüssigkeitstemperatur von Cobersol B80 wurde ebenfalls mit Werten für die Tropfentemperatur von Jet A-1 abgeschätzt [Rachner 2003].

	Volumenfluss [cm ³ /s]				Zuleitung (Annahme)
	15–20 mm	30 mm	40 mm	65 mm	
BP 1 (3 bar, 276 K)		0,253		0,378	0,757 (276 K)
BP 4 (3 bar, 670 K)	0,234		0,312	0,314	0,908 (463 K)
BP 3 (7,7 bar, 670 K)	0,195		0,314	0,345	0,954 (503 K)
BP 2 (16 bar, 740 K)	0,168		0,231	0,162	1,030 (553 K)

Diskussion

Offensichtlich ist bei der Bestimmung des Volumenflusses ein systematischer Fehler enthalten, wie ein Blick auf Tabelle 6.1 zeigt: Im Fall der ungeheizten Luftströmung, wenn keine Verdampfung stattfindet, erreichen die Werte höchstens die Hälfte des in der Zuleitung eingestellten Volumenflusses. Beim Betrieb mit erhöhter Lufttemperatur steigt das zugeführte Volumen wegen thermischer Ausdehnung des Kraftstoffs an. In Tabelle 6.1 ist in der Spalte „Zuleitung“ eine Abschätzung auf Basis der Stoffdaten von Kerosin Jet A-1 gegeben, da für Cobersol keine Daten der Dichteänderung mit der Temperatur in diesem hohen Temperaturbereich vorliegen. Dabei wird angenommen, dass der zugeführte Volumenfluss nach Verlassen der Düse sofort auf die von den Tropfen erreichte Endtemperatur aufgeheizt wird. In der Realität findet aber schon während der Aufheizphase Verdampfung statt, der errechnete Wert wird nie erreicht werden und stellt nur eine obere Grenze dar. Aber auch bei Messungen in heißer Umgebung nimmt der Volumenfluss mit zunehmendem Abstand zu, das Spray scheint noch zu dicht für PDA-Messungen zu sein. Einzige Ausnahme bildet die Messebene 65 mm bei Betriebspunkt 2 (16 bar und 740 K), die eine Abnahme gegenüber der vorigen Messebene zeigt. Da auch die Datenrate gering ist (Abb. 6.26 unten), könnte dieser Messpunkt den tatsächlichen Volumenfluss anzeigen.

Die Auswertung der von der Messwerterfassung des Prüfstandes aufgezeichneten Werte zeigt eine Korrelation der Schwankung des Kraftstoffmassenflusses mit den Schwankungen des Drucks in der Messstrecke. Ein steigender Luftdruck bewirkt einen steigenden Gegendruck in der Kraftstoffleitung und führt zu vermindertem Massenfluss. Jedoch sind diese Schwankungen keiner Periodizität unterlegen.

Bildet man einen Mittelwert des Massenflusses für die typische Dauer einer PDA-Messung von ca. 30–60 Minuten, so ergeben sich Schwankungen von bis zu 5%.

Die Messungen von Absorptions- und Fluoreszenzsignalen dauerten je nach Umfang der Bilderserie nur 2–5 Minuten. Je nachdem, welchen Zeitbereich man zur Mittelung auswählt, erhält man Schwankungen von 2% bis zu 8%. Eine genaue Zuordnung der Messungen zu den aufgezeichneten Zeitwerten ist wegen fehlender Synchronisation der verschiedenen Rechneruhren nicht möglich.

Die Bestimmung des Volumenflusses mit dem PDA ist generell sehr fehleranfällig, da sich die Fehler der Partikelgrößenbestimmung, der Geschwindigkeitsmessung und der Bestimmung des Messvolumens fortpflanzen und zusätzlich noch die Erfassung sämtlicher, durch das Messvolumen tretender Tropfen eine Rolle spielt. Dabei sind Fehler von 30% bei dichten Sprays durchaus möglich.

In die Berechnung der Teilchendurchmesser geht der Brechungsindex der Grenzfläche Kraftstoff-Luft ein, der eine Funktion der Temperatur in den Medien ist. Eine Untersuchung des Tropfendurchmessers in Abhängigkeit vom Brechungsindex wurde von [Pitcher 1990] für zwei feste Beobachtungswinkel (30° und 70°) vorgenommen. Während bei Beobachtung unter 70° nahe des Brewster-Winkels praktisch keine Veränderung der Phasendifferenz und damit des gemessenen Durchmessers auftritt, finden bei Beobachtung unter 30° deutlich messbare Änderungen statt. Mit den Stoffdaten von Kerosin ($n = 1,46$ bei 300 K bis 1,35 bei 540 K) beträgt die Durchmesserzunahme bis zu 10%. Der hier verwendete Beobachtungswinkel von 50° liegt zwischen den beiden untersuchten Winkeln und damit fällt dann der maximale Fehler kleiner aus, da das Intensitäts-Verhältnis von gebrochenem zu reflektiertem Licht hier viel günstiger ist (150:1 bei 50° gegenüber 50:1 bei 30°).

Die Korrektur nach *Edward und Marx* geht von der Annahme aus, dass die Tropfen im Volumen gleichverteilt sind und statistisch unabhängig voneinander im Messvolumen eintreffen. Dies entspricht nicht ganz der Realität, denn schon beim Zerstäubungsprozess kommt es zu einer Abschnürung von Flüssigkeitsligamenten, die danach erst in Tropfen zerfallen und somit schon bei der Erzeugung nicht gleichverteilt im Volumen vorliegen, sondern in gewissem Maße lokal angehäuft. Auch aus Gründen der Aerodynamik kommt es zur Bildung von Tropfenpaketen, denn der Luftwiderstand im Windschatten eines oder mehrerer Tropfen ist geringer. Daher wird in der Realität, bedingt durch diese Paketbildung, der durch Mehrfachbesetzung verursachte Fehler größer sein als der von der Korrektur angenommene. Allerdings ist die Bedingung bei hinreichend dünnen Sprays gut erfüllt.

Vorraussetzung für die korrekte Messung mit dem PDA ist das Vorhandensein von sphärischen Partikeln, denn nur dann entspricht der gemessene Krümmungsradius, der aus der Phasendifferenz der Detektorsignale berechnet wird, dem Radius der Partikel. Die Dantec-Software enthält eine Kontrolle der Sphärizität, bei der die Phasendifferenzen zweier Detektorpaare miteinander verglichen werden. Ereignisse mit Abweichungen größer als 10% wurden verworfen, aber das Gerät kann diese Kontrolle nur in einer Raumrichtung durchführen. In dieser Art ist die Kontrolle nur wenig brauchbar und es kann durchaus vorkommen, dass Durchmesser falsch erfasst wurden.

Wie man aus Abb. 6.25 sehen kann, reicht die Anzahl der großen Tropfen im Spray gerade noch aus, um einen relativ hohen Anteil des Volumens zu transportieren. So kann ein einziger Tropfen mit $d > 100 \mu\text{m}$ einige Prozent des detektierten Gesamtvolumens enthalten. Doch gerade große Tropfen werden evtl. nicht richtig oder auch mit einem falschen Durchmesser erfasst. Dies kann mehrere Gründe haben: falsch gesetzte Parameter bei der Datenaufnahme, die Abweichung von der Kugelform tritt eher bei großen Tropfen auf und Mehrfachbesetzung des Messvolumens.

Bei den Systemeinstellungen des PDA war die maximal messbare Tropfengröße mit $136\ \mu\text{m}$ eingestellt. Angesichts der Tatsache, dass in dem Spray doch einige Tropfen mit Durchmessern größer $100\ \mu\text{m}$ vorkamen und einen relativ großen Teil des Gesamtvolumens beinhalten, war diese Grenze wahrscheinlich zu niedrig gewählt.

Ein weiteres Auswahlkriterium in den Einstellungen ist die Zahl der vom Detektor gezählten Interferenzstreifen. Durch die Frequenzmodulation in der Bragg-Zelle wandert das Streifenmuster und so werden gerade bei langsamen Tropfen mehr Streifen im Detektor gezählt als bei schnellen. Ein zu niedrig gewählter Wert schließt langsame Partikel von der Auswertung aus, und vorwiegend große Partikel benötigen wegen ihrer Trägheit längere Zeit um auf die Geschwindigkeit der Luftströmung beschleunigt zu werden. Die Empfehlung des Herstellers liegt beim 3-fachen Wert der im Messvolumen befindlichen Streifenanzahl und war bei diesem Experiment auf den 6-fachen Wert eingestellt. Dies sollte also als Fehlerursache auszuschließen sein.

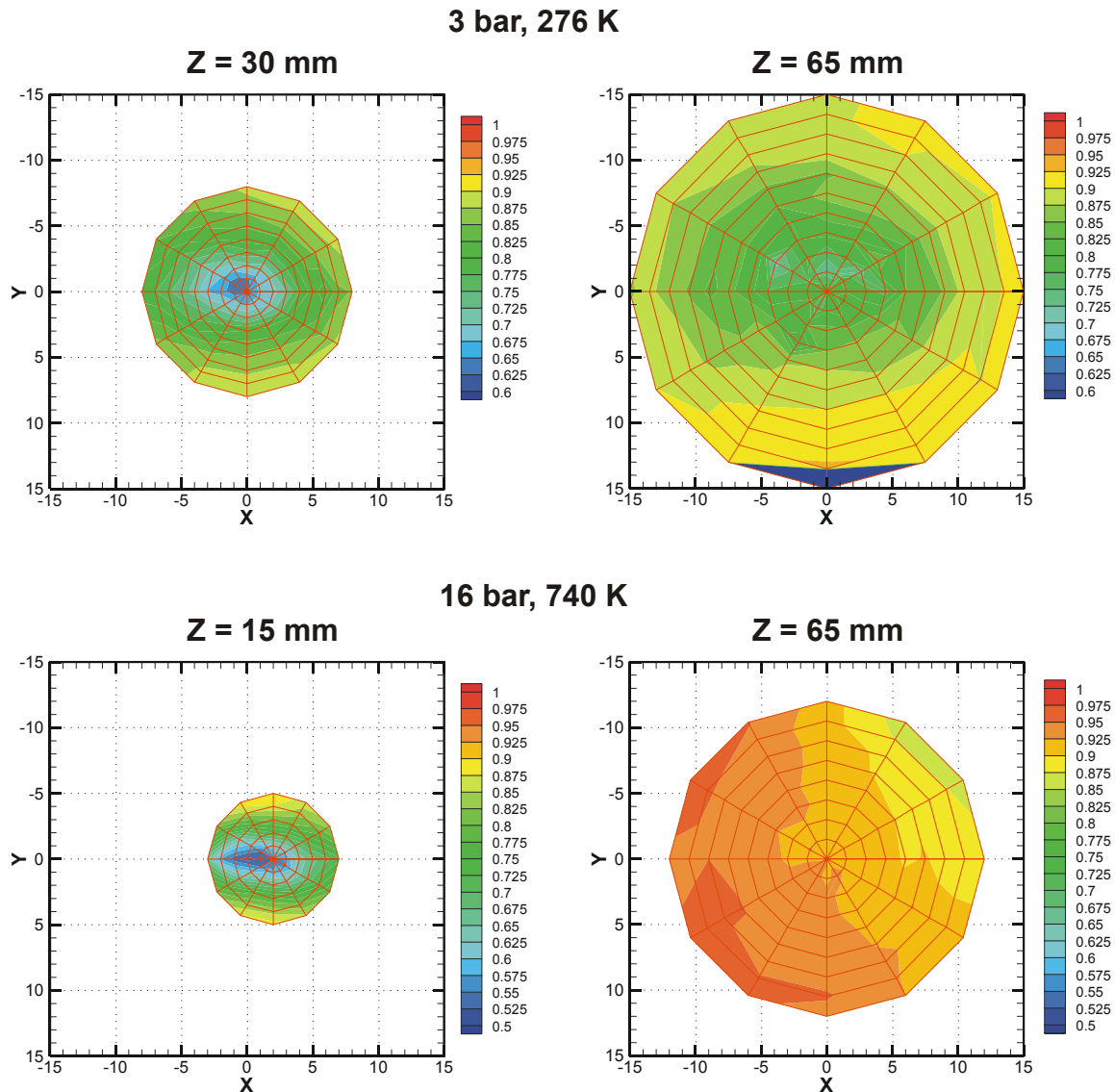


Abb. 6.27. Verhältnis von validierten zu den insgesamt registrierten Ereignissen. Die düsen nahen Messebenen (links) weisen zur Spraymitte hin eine Abnahme und insgesamt eine zu geringe Validationsrate auf: Das Spray ist hier noch zu dicht und es werden nicht alle Tropfen erfasst.

Die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachbesetzung des Messvolumens steigt mit der Aufenthaltszeit im Messvolumen und der Größe des Messvolumens, das wiederum mit der Tropfengröße ansteigt. Große Tropfen sind wegen der längeren Beschleunigungszeit oft langsamer als kleine, die der Strömung besser folgen können. Mit zunehmender Teilchendichte im Spray wächst daher zunächst der Anteil an großen Partikeln, die als ungültig verworfen werden. Bei den experimentellen Bedingungen war die Datenrate bzw. die Spraydichte an den gewählten Messebenen noch zu groß. Ein Indiz dafür ist der Anstieg des gemessenen Volumenstroms mit zunehmendem Düsenabstand. In dieser Richtung verringert sich die Spraydichte und wahrscheinlich kann der Prozessor dann mehr Partikel erfassen, was die Genauigkeit der Messung erhöht. Auch zeigt sich bei Betrachtung des Anteils der insgesamt validierten Ereignisse bei den düsen nahen Positionen eine Abnahme zur Spraymitte hin. Aufgrund der Kanalgeometrie bzw. der Position der Düse im Kanal war aber mit der Ebene 65 mm stromabwärts schon der maximale Abstand gewählt.

Neben der höheren Wahrscheinlichkeit für Mehrfachbesetzung des Messvolumens besteht das Problem eines dichten Sprays in Störreflexen und mangelnder Koinzidenz der Ereignisse. Befinden sich zu viele

Partikel vor und hinter dem Messvolumen im Strahl, so kann Mehrfachstreuung des eigentlichen Signals auftreten und zusätzliches Licht von anderen Partikeln in den Empfänger reflektiert werden. Infolgedessen wird das erforderliche Signal-Rausch-Verhältnis nicht mehr erreicht, das Ereignis wird verworfen. Eine mangelnde Gleichzeitigkeit der Signale entsteht, wenn durch Ablenkung des Laserstrahls im dichten Spray („Beamsteering“) die von den beiden Wellenlängen (488 und 514 nm) gebildeten, zueinander senkrechten Interferenz-Streifenmuster nicht mehr überlagert sind. Mehrfachbesetzung und Mehrfachstreuung sind wahrscheinlich die Probleme, die die Messung im dichten Spray am stärksten beeinflussen und zu dem niedrigen Anteil der validierten Partikel an der Zahl der insgesamt gemessenen Ereignisse führen.

Die Charakterisierung des Sprays mit dem PDA-System gibt einen guten Überblick über charakteristische Durchmesser, Spraygeometrie und Zusammensetzung des Sprays. Zur Bestimmung des Flüssigkeitsvolumens kann die PDA-Messung aber nur an einem Punkt (740 K/65 mm nach Düsenaustritt) herangezogen werden, da dort der Anteil der validierten Ereignisse über 90% liegt (vgl. Abb. 6.27 unten). Bei den anderen wichtigen Fällen mit Verdampfung, wo keine Massenerhaltung der flüssigen Phase mehr gilt, ergibt die PDA-Messung keine verlässlichen Aussagen bezüglich des in den Fluoreszenzmessungen im Mittel detektierten Volumens. Verantwortlich hierfür ist vor allen Dingen die Spraydichte, die eine vollständige Erfassung aller Partikel verhindert. Andere Einflussgrößen wie temperaturabhängige Stoffeigenschaften, Parameter des PDA-Systems und die Schwankungen der Kraftstoffversorgung spielen eine untergeordnete Rolle und können die Abweichungen der Volumenflussmessung von mehr als 60% (bei 3 bar und 276 K) nicht erklären.

Hier zeigen sich die Grenzen der Anwendbarkeit des PDA-Systems. Um dennoch Messungen im dichten Spray ausführen zu können, muss man auf andere Techniken wie z.B. die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte LIF/Mie-Streulichttechnik zurückgreifen oder PDA-Messungen mit einer anderen Technik wie z.B. laserinduzierter Fluoreszenz kombinieren [Ferrand 2001].

Für die Erzeugung eines dünnen Sprays unter den gegebenen experimentellen Bedingungen scheint diese Düse ungeeignet, da es auch praktisch unmöglich war einen geringeren, stabilen Kraftstofffluss einzustellen. Eine kleinere Bohrung am Düsenaustritt oder ein anderes Düsenkonzept könnte hier Abhilfe schaffen.

6.3.2.3 Datenauswertung der Fluoreszenzmessungen

Die Auswertung der Rohdaten umfasste grundlegende Schritte der Bildverarbeitung (Hintergrund- und Störsignale, Kamera-Empfindlichkeit) sowie anschließende Normierung auf Laserenergie, Korrektur bezüglich der Transmission evtl. verwendeter optischer Filter und die Skalierung von Orts- und Wellenlängenkoordinaten.

Da sich der Anteil des Hintergrundsignals (thermisches Rauschen) trotz Kühlung des Kamera-Chips im Laufe eines Messtages veränderte, wurde das Hintergrundsignal jeweils in einem Bildbereich ohne Signalbeitrag bestimmt und subtrahiert. Dadurch wurden gleichzeitig andere globale Störeinflüsse (z.B. Streulicht) eliminiert. Anschließend wurde auf die Sensitivität des Gesamtsystems (Kamera-Objektiv und evtl. Spektrometer) korrigiert. Um diese Verteilung der relativen Lichtempfindlichkeit des Abbildungssystems zu ermitteln, muss man eine möglichst gleichmäßige Weißlichtquelle approximieren. Im vorliegenden Experiment wurde sie mit einer sorgfältig ausgeleuchteten weißen Fläche realisiert, die zusätzlich durch einen Diffusor aufgenommen wurde, der für einen örtlich gleichmäßigen Lichteinfall

sorgt. Fast allen Bildserien war eine periodische Störung in Form von Streifen mit einer Breite von einem Bildpunkt überlagert. Diese wurden durch eine Anfälligkeit des Multiplexer-Systems gegenüber elektromagnetischen Störimpulsen verursacht. Eine Ursache dieser Störungen können Schaltvorgänge bei der Regelung des elektrischen Lufterhitzers des Teststandes sein. Die Korrektur dieser ortsfesten Streifen erfolgte, indem die betroffene Bildzeile ausgeschnitten und mit dem Mittelwert der benachbarten Intensitäten ersetzt wurde. Infolge der Lichtbündelung mit einem Glasfasertaper in der Kamera zwischen Phosphorschirm und CCD-Chip entsteht eine kissenförmige Verzerrung des Bildes, wodurch senkrechte und waagerechte Linien zum Zentrum hin gebogen werden. Nach Aufnahme eines entsprechenden Maßstabsbildes stellt die Kamerasoftware hierfür einen Korrekturalgorithmus zur Verfügung. Abschließend erfolgte noch eine Reduktion der Bildgröße auf die relevanten Bildbereiche.

Nach diesen Vorverarbeitungen wurden die Korrekturen zur quantitativen Auswertung der Aufnahmen durchgeführt. Die Wellenlängeneichung des Spektrometers geschah mit den charakteristischen Emissionslinien einer Quecksilber-Lampe. Aufnahmen des Quecksilber-Spektrums wurden zuvor am Messort zu den jeweiligen Gitterstellungen des Spektrometers gemacht. Zur Bestimmung der Ortsauflösung benutzt man die Aufnahmen eines am Messort befindlichen Maßstabs. Im Normalfall wird dies gleichzeitig mit der Korrektur der Kissenverzeichnung von der Software erledigt. Im Falle des Spektrometers ist die Ortsauflösung auf eine Dimension reduziert und die Skalierung in Ortsrichtung muss manuell ermittelt werden. Bei gleichmäßiger Ausleuchtung des Spektrums (Xenon-Lampe) erzeugt ein Absorber, z.B. ein Metallklotz bekannter Höhe, jeweils zwei waagerechte Linien, deren Abstand man kennt. Diese Linien wurden sowohl zur Skalierung als auch zur Entzerrung genutzt.

Die Normierung der Messungen auf die jeweilige Energie des Laserpulses erfolgte mithilfe der dritten Kamera, die die Energieverteilung des Laserprofils in einer Küvette mit fluoreszierender Lösung misst. Die Aufnahmen der zweidimensional abbildenden Kamera konnten dadurch bezüglich der (gaußförmigen) Energieverteilung im Laserlichtschnitt korrigiert werden. Damit wurden auch gleichzeitig geringfügige Verschiebungen des Energiemaximums innerhalb des Lichtschnitts korrigiert, die sich durch die unterschiedlichen Positionen des Traversiertisches bei den einzelnen Messebenen ergab. Die Normierung der Spektrometermessungen erfolgte lediglich auf den Mittelwert der Intensität eines Laserpulses, da diese Aufnahmen in der Richtung, in der sich die Energieverteilung des Lichtschnitts befindet, keine Ortsauflösung besitzen.

Zur Unterdrückung von Streulicht kamen je nach Messposition verschiedene Farbglasfilter (*Schott*) zum Einsatz. Deren Transmissionskurve wurde gemessen und zur Korrektur der wellenlängenaufgelösten Messungen verwendet bzw. ging im Fall der zweidimensional abbildenden Kamera in einen einzigen, im Bereich der Farbstoffemission gemittelten Korrekturfaktor ein. In den Spektrometeraufnahmen zur Fluoreszenzmessung wurde das Streulicht der Laserwellenlänge durch die Gitterstellung im Spektrometer unterdrückt, sodass dieser Teil des Spektrums nicht mehr erfasst wurde. Es tritt im langwelligen Teil des Spektrums immer noch das Streulichtsignal in 2. Ordnung auf und ist dem Fluoreszenzsignal überlagert, allerdings mit sehr viel größerer Intensität. Dieser Bereich (568 ± 2 nm) wurde mit den Transmissionswerten des jeweiligen Filters bei der Laserwellenlänge korrigiert. Die Intensität in 2. Ordnung ist proportional zur Streulichtintensität, die wiederum der Oberfläche der erfassten Sprayprobe proportional sein sollte und dadurch eine gewisse Information über Änderungen der Sprayeigenschaften liefert.

Schließlich wurde als letzte Korrektur, um die Intensitätswerte vergleichen zu können, der Verstärkungsfaktor des Bildverstärker der jeweiligen Kamera berücksichtigt. Da der Dynamikbereich der Kameras nicht ausreichte, um bei allen Messebenen und Betriebspunkten mit der gleichen Verstärkung zu arbeiten, musste teilweise eine Anpassung der Verstärkung an die Signalstärke vorgenommen werden.

6.3.2.4 Absorption im Spray

Um die aktuelle Farbstoffkonzentration an jeder Messebene im Spray auch nach Verdampfung bestimmen zu können, sollte der vom Tracer absorbierte Lichtanteil gemessen werden. Im Experiment lagen Lichtquelle, Spray und Spektrometer auf einer Linie, es wird die Lichtschwächung durch den Einfluss der zerstäubten Flüssigkeit gemessen. Als Lichtquelle diente eine kollimierte Xenon-Lampe (*L.O.T. Oriol, Modell 6254*). Der Vergleich von Messungen (1) ohne Spray, (2) mit Spray, aber noch ohne Tracer und (3) mit tracerdotiertem Spray liefert die Information über die Farbstoff-Konzentration. Details hierzu finden sich in Anhang E.

Es zeigte sich jedoch, dass der Effekt der Lichtabsorption im Tropfen mit dieser Methode nicht messbar war. Es wird nur ein sehr kleiner Teil des Lichts absorbiert, denn das Volumen der Tropfen und damit auch die optische Pfadlänge im Spray ist gering. Beim Durchgang durch einen Tropfen passiert das Licht zwei gekrümmte Oberflächen und wird beim Eintritt und Austritt aus dem Tropfen gebrochen und daher abgelenkt. Dieses abgelenkte und geschwächte Licht ist nun aus der ursprünglichen Strahlrichtung abgelenkt und zunächst für die Transmissionsmessung verloren. Nur im Falle von Mehrfachstreuung kann ein durch Absorption reduzierter Lichtstrahl wieder in das Spektrometer gestreut werden. Bei den vorliegenden Sprays war dies nicht zu beobachten. Außerdem wird die Messung durch den Umstand erschwert, dass man eine sehr kleine Signalvariation, die einem großen Signalniveau aufmoduliert ist, messen will. Die Auflösung des Detektionssystems reichte nicht aus, um solch geringe Signalunterschiede zu erfassen.

6.3.2.5 Fluoreszenzspektren

Der Vergleich der Emissionsspektren der Sprays, dotiert mit den beiden Farbstoffen BBQ und Fluoranthren, bei den verschiedenen Betriebsbedingungen soll Aufschlüsse über die temperaturabhängige Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften geben.

Zum Vergleich der Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Druck- und Temperatur-Kombinationen sind im Folgenden Spektren dargestellt, die jeweils das Signal der gesamten, in der Messebene befindlichen Spraymasse repräsentieren. Die Messebene wird in diesem Fall durch einen 28 mm breiten und 40 mm hohen Lichtschnitt geformt, dessen schmale Seite (Dicke ca. 250 μm) auf den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet wird (Abb. 6.21). Die Spektrometermessung integriert daher jeweils schon über die Tiefe des Lichtschnitts (28 mm). Um die dargestellten Spektren vergleichen zu können, wurde in den Aufnahmen wie z.B. in Abb. 6.28 zusätzlich noch entlang der Ortsachse summiert. Dabei wurde die Länge des Summationsbereichs entsprechend der Ausdehnung des Spraykegels gewählt. Zum Vergleich mit den Aufnahmen des Spektrometers muss bei direkter Sprayabbildung (in Abb. 6.28 unten) das Fluoreszenzsignal in der vom Spray durchsetzten Fläche summiert werden. Die Sprayfläche lässt sich leicht durch einen Schwellenwert extrahieren.

Eine zusätzliche Messserie mit dem reinen Kraftstoff vor Beginn der Fluoreszenzmessungen diene zur Bestimmung eines etwaigen Fluoreszenz-Untergrundsignals von Cobersol B80. Ein messbares Signal des Kraftstoffs, das bei Wellenlängen kleiner 375 nm auftreten würde (Kap. 4.1.4), war nicht vorhanden (siehe auch Abb. 6.29).

In der Auswertung der Rohbilder wurden die Intensitätswerte bezüglich Laserenergie, Verstärkereinstellung und Transmission der optischen Filter korrigiert. Alle Intensitätswerte in den Spektren zu den verwendeten Farbstoffen Fluoranthren und BBQ in diesem Abschnitt sind daher vergleichbar.

6.3.2.5.1 Fluoranthren

Alle Untersuchungen am Spray wurden mit der gleichen Fluoranthren-Lösung vorgenommen, die Konzentration betrug 157 mg/l in Cobersol B80.

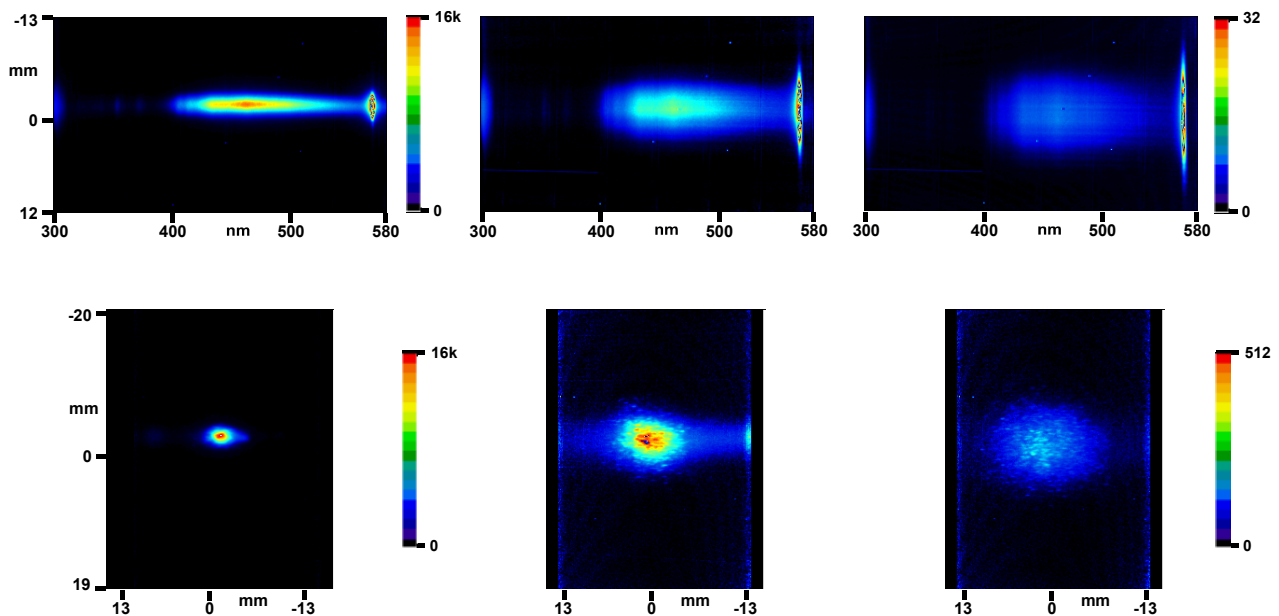


Abb. 6.28. Sprayaufnahmen mit Fluoranthren als Tracer bei 3 bar und 276 K. Obere Reihe: Aufnahmen mit dem Imaging-Spektrometer, Ortsauflösung in einer Dimension. Untere Reihe: zweidimensionale Abbildung der Lichtschnittebene, Detektion mit Langpassfilter (WG 305 und WG 320, Schott). Alle Bilder korrigiert und skaliert. Abstand der Messebenen vom Düsenaustritt: links 5 mm, Mitte 30 mm, rechts 65 mm. Es wurde die gleiche Intensitätsskala für die mittlere und rechte Abbildung verwendet.

Bei den Aufnahmen in Abb. 6.28 war die Richtung des Laserstrahl jeweils von oben nach unten. In der unteren Reihe ist gut zu sehen, dass die Intensitätsverteilung entlang der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls symmetrisch ist. Auf eine Korrektur bezüglich Signallichtabsorption konnte daher verzichtet werden.

Entwicklung des Fluoreszenzsignals bei Sprayausbreitung

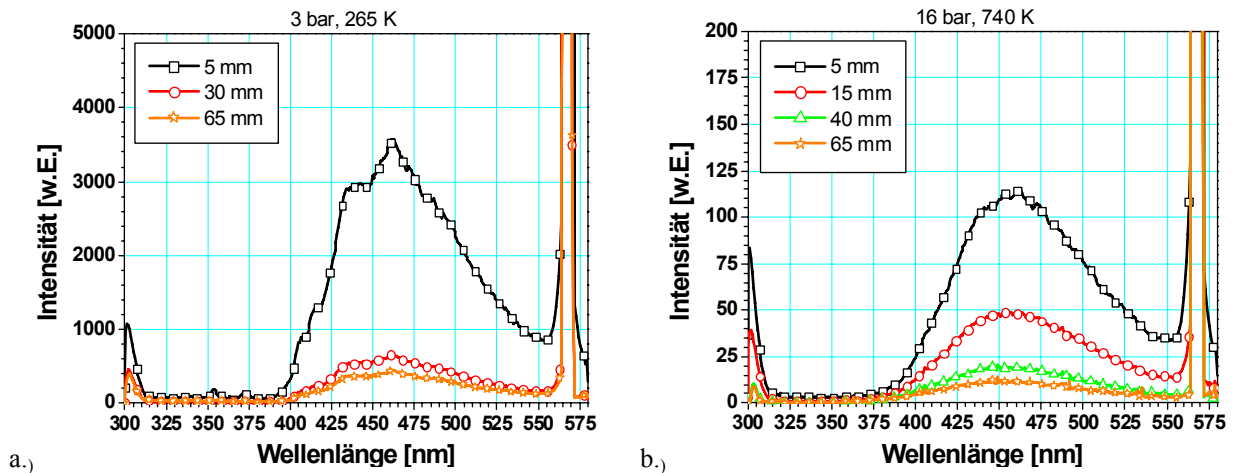


Abb. 6.29. Fluoranthenspektren: Einfluss der Sprayentwicklung auf die Signalstärke. (a) ohne Luftvorheizung, 3 bar und 276 K (b) Betrieb mit Lufterhitzer, 16 bar und 740 K Lufttemperatur. Signalstärken in (a) und (b) sind vergleichbar.

Betrachtet man die Spektren verschiedener Messebenen eines Betriebspunktes mit konstantem Druck und Temperatur, so fällt die Abnahme des in Ortsrichtung integrierten LIF-Signals entlang der Sprayausbreitungsrichtung auf. Zum Vergleich der spektralen Struktur wurden die Profile aus Abb. 6.29 auf das Emissionsmaximum normiert und sind in Abb. 6.30 dargestellt.

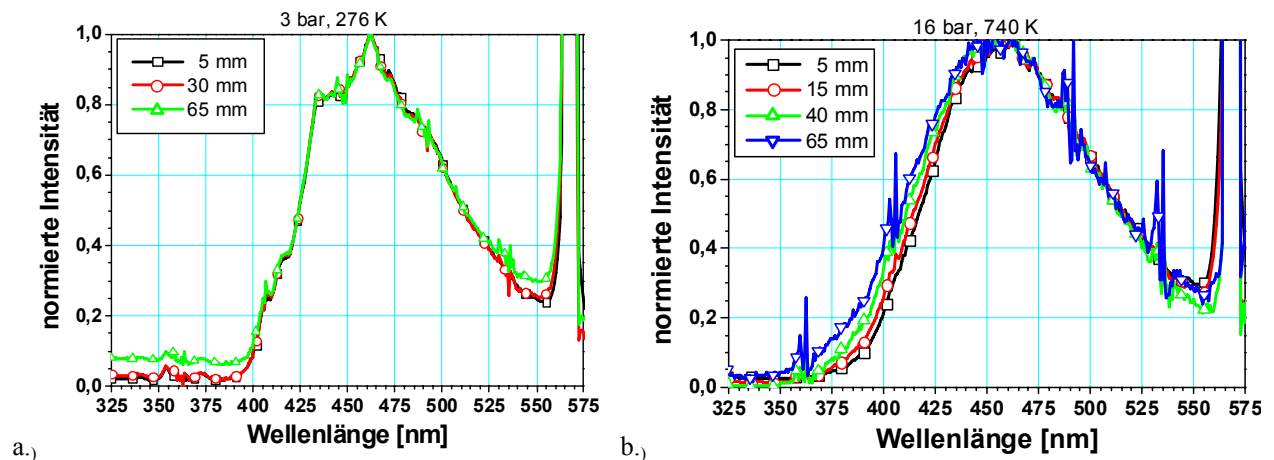


Abb. 6.30. Normierte Fluoreszenzspektren von Fluoranthren. Einfluss der Sprayentwicklung auf die spektrale Form. (a) ohne Luftvorheizung, 3 bar und 276 K (b) Betrieb mit Lufterhitzer, 16 bar und 740 K Lufttemperatur. Die Spektren wurden nicht geglättet. Wegen schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis treten Störsignale in (b) deutlich hervor.

Wird die Luft im Kanal nicht geheizt, so bleibt die Struktur des Spektrums bei allen Messpositionen erhalten. Beim Betrieb mit Luftvorheizung machen sich Änderungen im Spektrum bemerkbar. Der Einfluss der erhöhten Temperatur zeigt sich in einer erhöhten Intensität an der kurzwelligen Kante und in dem Verschwinden der Struktur im Bereich des Maximums, das Spektrum hat dort nun einen „glatten“ Verlauf (vgl. auch Abb. 6.33). Wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses treten Störsignale in Abb. 6.30.b deutlich hervor. Die Spektren jedoch wurden nicht geglättet, um keine Strukturänderung zu eliminieren. Bereits die Messposition 5 mm stromabwärts in Abb. 6.30.b zeigt im Bereich des Emissionsmaximums einen Temperatureinfluss, der durch die Vorheizung in der Spraydüse entsteht.

Während der Ausbreitung des Sprays in der heißen Umgebung nimmt die Intensität an der kurzweiligen Flanke zu, dies zeigt, dass sich das Spray entlang seiner Ausbreitungsrichtung weiter erwärmt. Bei den Voruntersuchungen von Fluoranthren in einer Küvette bis zu Temperaturen von 95°C waren solche spektralen Änderungen nicht zu beobachten (Kap. 4.2.4.4).

Signalabnahme bei Sprayausbreitung

Da nach den PDA-Messungen die Sprayausdehnung, d.h. der Bereich der größten Tropfenhäufigkeit auch an der äußersten Messposition (65 mm stromabwärts) innerhalb der Lichtschnittbreite von 28 mm liegt (Abb. 6.22 unten und Abb. 6.25), wird durch Integrieren entlang der Ortsachse der Spektrometer-Messung die Spraymasse nahezu vollständig erfasst. Die Signalabnahme bei fortschreitender Sprayentwicklung kann prinzipiell folgende Ursachen haben: Verdampfung und damit reduzierte Tracermenge, reduzierte Teilchendichte im Messvolumen, Abnahme der Fluoreszenzintensität durch Temperatureinwirkung oder Quenching und veränderte optische Eigenschaften, z.B. Zunahme von Mehrfachstreuung und Beamsteering.

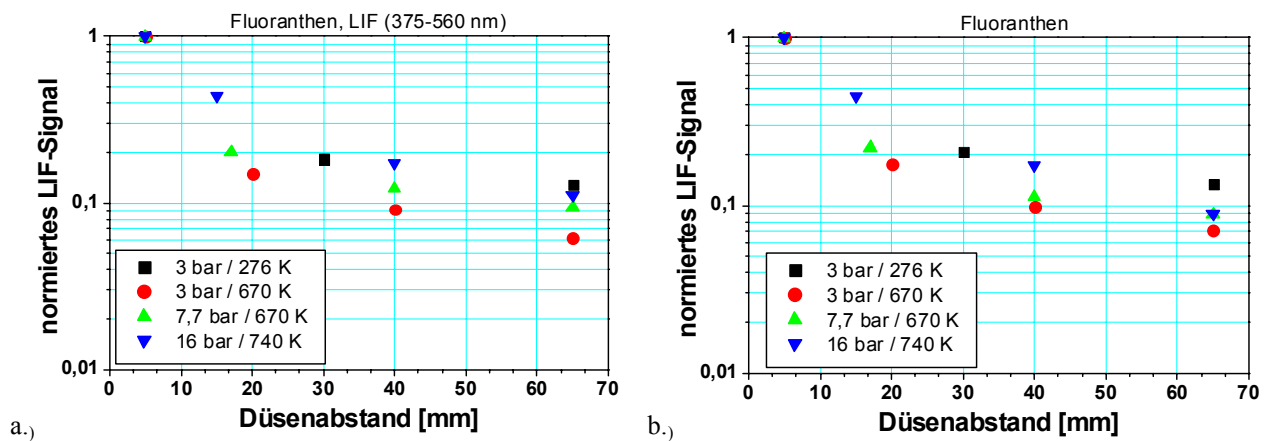


Abb. 6.30. Relative Abnahme der Fluoreszenzsignale. Es wurde jeweils auf den integralen Intensitätswert der düsen nächsten Position bei $z = 5$ mm normiert. (a) Messung mit Spektrometer (b) Messung mit direkt abbildender Kamera.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Intensitätsabnahme während der Sprayausbreitung bei den verschiedenen Betriebsbedingungen wurden die Fluoreszenzsignale auf den Wert der düsen nächsten Position ($z = 5$ mm) normiert. Die zugrundeliegenden Werte wurden durch Integration im Bereich des Spraykegels gewonnen. Ein Vergleich der integralen Fluoreszenzsignale aus der Messung mit dem Spektrometer und der zweidimensional abbildenden Kamera zeigt das gleiche Verhalten mit zunehmendem Düsenabstand für alle vier Umgebungsbedingungen. Ein Fehler der optischen Abbildung, z.B. wegen mangelnder Schärfentiefe des Spektrometers ist damit ausgeschlossen und die Signalabnahme ist in der Sprayentwicklung selbst begründet.

Beeinflussung durch gelösten Sauerstoff

Bei der Messung ohne Luftheizung (276 K) kann Verdampfung und ein Temperatureinfluss auf den Tracer ausgeschlossen werden. Auch eine Fluoreszenzlöschung durch Sauerstoff, der sich bedingt durch den erhöhten Umgebungsdruck und die zunehmend bessere Durchmischung des Sprays mit Luft nun verstärkt in den Tropfen lösen kann, scheint unwahrscheinlich. Die beiden Tracer BBQ und Fluoranthren zeigten in der Küvettenmessung (Kap. 4.2.4) ein deutlich messbar unterschiedliches Verhalten gegenüber

gelöstem Sauerstoff; dabei war BBQ im Gegensatz zu Fluoranthen nur wenig Sauerstoff-sensitiv. Da aber im ungeheizten Fall auch bei BBQ (Abb. 6.34.a und Abb. 6.38) die gleiche Intensitätsabnahme festzustellen ist, ist auszuschließen, dass die Diffusion von Luftsauerstoff in die Tropfen hinein für die beobachtbare Signalabnahme wesentlich ist. Die Intensitätsabnahme lässt sich also nicht durch eine Veränderung der Tracereigenschaften erklären. Der Grund muss in einer mit zunehmendem Düsenabstand reduzierten Tracermenge im Detektionsvolumen zu suchen sein, die nicht auf Verdampfung zurückzuführen ist.

Spraydispersion

Die Fluoreszenzaufnahme stellt eine räumlich mittelnde Messtechnik dar (PDA: zeitliche Mittelung), daher entscheidet die Dichte der detektierten Teilchen (Tropfen bzw. Tracermoleküle) über die Stärke der Fluoreszenz. Die Beschleunigung der Tropfen in der Luftströmung verursacht ein Auseinanderdriften der Tropfen, sie sind in der Hauptströmungsrichtung mit zunehmendem Düsenabstand weniger dicht angeordnet, bis schließlich alle Tropfen an die Strömungsgeschwindigkeit angeglichen sind. Der Kraftstoff tritt aus der Düse mit etwa 4 m/s aus¹⁶, befindet sich als kompakter Strahl zunächst noch im Windschatten der Düse und wird im Bereich des Sprayaufbruchs stark beschleunigt (s. Abb. 6.20 und Tabelle 6.2). Die Messung der Geschwindigkeiten an der düsennahen Position (15–20 mm nach Düsenaustritt) zeigt die größte Geschwindigkeitszunahme im Vergleich zur Geschwindigkeit am Düsenaustritt. Erwartungsgemäß nimmt die Zeit bis zum Erreichen der Endgeschwindigkeit mit steigender Tropfengröße zu. Teilweise hat die Größenklasse 35 µm auch nach 65 mm Weg noch nicht die Strömungsgeschwindigkeit des Gases erreicht.

Tabelle 6.2. Mittlere Geschwindigkeiten in Hauptströmungsrichtung von 4 Tropfengrößenklassen (4 µm ± 50%, 10 µm, 18 µm und 35 µm jeweils ± 10%); Daten aus PDA-Messung ermittelt. Die Luftströmung war auf 50 m/s eingestellt.

	Düsenabstand [mm]	v_4 [m/s]	v_{10} [m/s]	v_{18} [m/s]	v_{35} [m/s]
$p_{Luft} = 3 \text{ bar}, T_{Luft} = 276 \text{ K}$	30	54,0	52,3	49,5	44,6
	65	59,1	58,0	56,3	52,8
$p_{Luft} = 3 \text{ bar}, T_{Luft} = 670 \text{ K}$	20	42,0	41,0	37,2	30,6
	40	48,7	48,2	45,9	40,5
	65	53,0	52,3	50,8	46,6
$p_{Luft} = 7,7 \text{ bar}, T_{Luft} = 670 \text{ K}$	17	44,5	44,0	41,4	37,3
	40	52,3	51,6	50,2	47,2
	65	55,3	54,7	53,8	51,5
$p_{Luft} = 16 \text{ bar}, T_{Luft} = 740 \text{ K}$	15	46,2	46,4	44,5	41,1
	40	54,1	53,5	52,4	50,4
	65	56,2	55,8	55,1	53,7

Die drastischste Signalabnahme findet zwischen den Messebenen 5 und 15 mm (bzw. 17 mm oder 20 mm) stromabwärts statt, danach ist die Signalabnahme und die Geschwindigkeitszunahme geringer; einige kleinere Tropfen haben schon ihre Endgeschwindigkeit erreicht. Das Volumen und damit das Fluoreszenzsignal werden jedoch von den großen Tropfen dominiert, sodass die Intensität bei zunehmendem Düsenabstand weiter abnimmt.

¹⁶ Bei einer Flüssig-Temperatur von 276 K. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte ab und die Austrittsgeschwindigkeit wegen des konstant eingestellten Massenflusses zu.

Einfluss der verschiedenen Umgebungsparameter

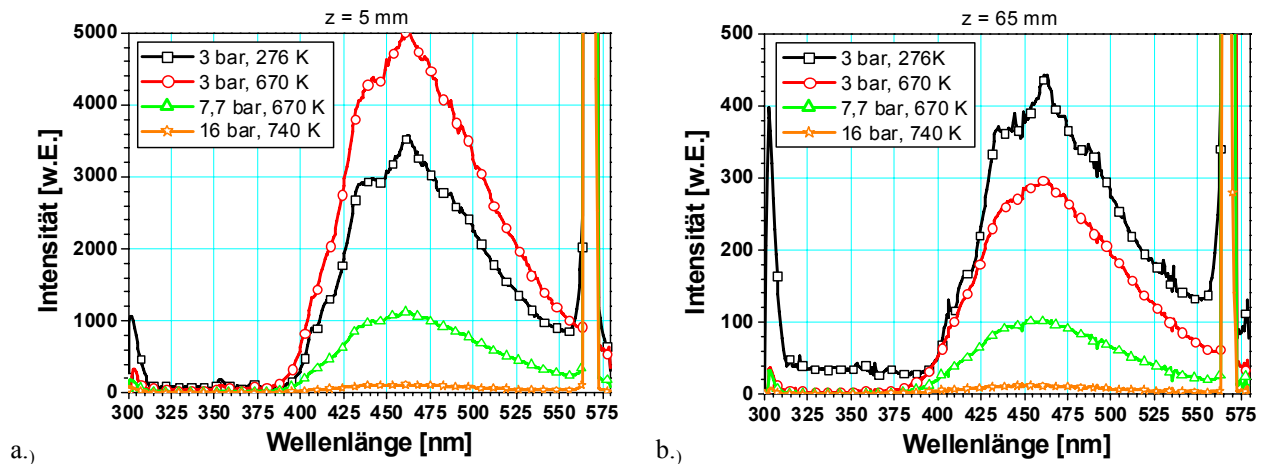


Abb. 6.31. Fluoranthenspektren: Einfluss der Umgebungsparameter a) düsennahe Messebene (5 mm) (b) 65 mm Abstand. Signalstärken in (a) und (b) sind vergleichbar.

Die Signalstärke nimmt bei Messposition 5 mm mit steigender Temperatur zunächst zu und fällt dann ab. Bei der Messebene 65 mm stromabwärts wirkt sich bereits die Tropfenverdampfung aus, das anfänglich intensivste Spektrum bei 3 bar und 670 K ist jetzt schwächer als jenes bei 276 K. Abb. 6.32 zeigt die integrierten Fluoreszenzintensitäten von zwei unabhängigen Messungen mit verschiedenen Kameras, um alle Messpunkte vergleichen zu können.

Bis zur Messposition 5 mm nach Düsenaustritt ist der Strahl noch relativ kompakt und es hat bisher wenig Wechselwirkung mit der heißen Atmosphäre stattgefunden. Beim Betrieb mit Lufterhitzer erwärmt sich auch die Düse, und da die Fließgeschwindigkeit innerhalb der Düse geringer als am Düsenaustritt ist, findet effektiv eine Vorheizung des Kraftstoffs statt. Daher zeigt die düsennahe Messposition (5 mm stromabwärts) hauptsächlich den Temperatureffekt, der durch die Kraftstoffvorheizung in der Düse verursacht wird. Leider war die Temperatur des Kraftstoffs innerhalb der Düse bzw. am Austritt einer Messung nicht zugänglich.

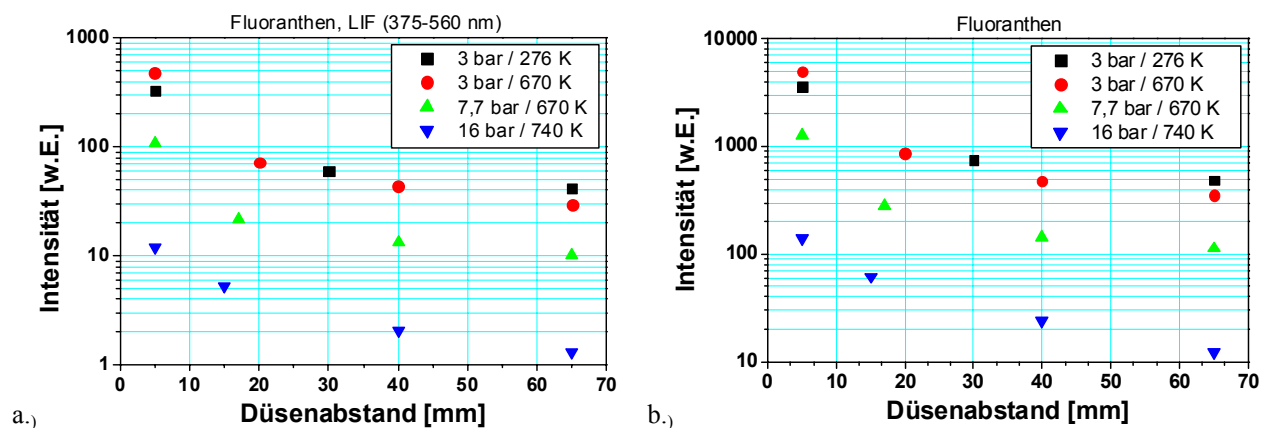


Abb. 6.32. Fluoreszenzsignal, integriert über Spraykegel. (a) aus Spektrometernaufnahme, LIF-Signal von 375–560 nm (b) aus zweidimensional abbildender Kamera. Die beiden unabhängigen Messmethoden zeigen die gleiche Signalabnahme mit steigendem Düsenabstand.

Im Verlauf der Sprayentwicklung findet eine bessere Durchmischung des Sprays mit der heißen Umgebungsluft statt. Da Verdampfung stattfindet, erwartet man ein weiteres Aufheizen der Tropfen. Es liegen jedoch keine Daten der Tropfentemperatur zu den jeweiligen Messebenen vor, daher lässt sich der Temperatureffekt auf die Fluoreszenz nicht eindeutig von der Signalabnahme durch die Spraydispersion trennen. Sicher ist, dass die Erwärmung des Kraftstoffs in der Düse das anfängliche Signal-Niveau entsprechend der Vorheiztemperatur ändert, durch Spraydispersion und Verdampfung nimmt das detektierte Fluoreszenzsignal weiter ab.

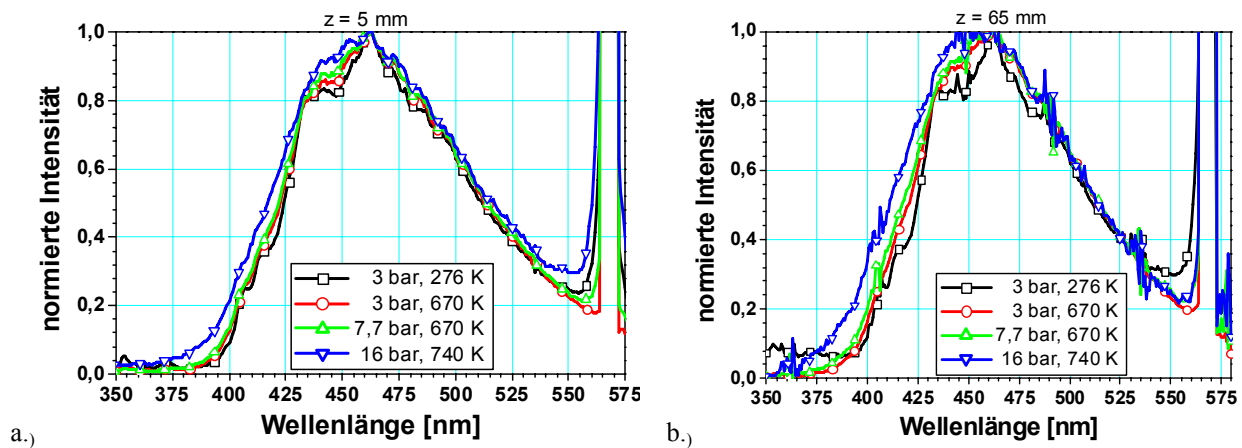


Abb. 6.33. Normierte Fluoreszenzspektren von Fluoranthen. Einfluss der Umgebungsparameter auf die spektrale Form. Die Spektren wurden nicht geglättet. (a) düsennahe Messebene (5 mm) (b) 65 mm Abstand

Betrachtet man die spektrale Form der normierten Fluoranthenspektren in Abb. 6.33, so findet man eine Änderung mit zunehmender Temperatur, die sich bereits beim Vergleich der beiden Betriebspunkte in Abb. 6.33 gezeigt hat. Während bei 3 bar Umgebungsdruck noch die gleiche spektrale Struktur wie bei Atmosphärendruck (Abb. 4.17) zu finden ist, verschwindet das kleine lokale Minimum bei 450 nm mit zunehmender Temperatur. Dies lässt sich wahrscheinlich auf eine höhere Flüssigkeitstemperatur am Düsenaustritt zurückführen. Die Änderung der spektralen Struktur findet unabhängig von der Messposition statt, also auch schon unmittelbar nach Düsenaustritt. Die Messung 65 mm stromabwärts hat geringe Signalintensitäten und ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Mit höherer Temperatur steigt die Intensität vor allem an der kurzwelligen Seite der Emission an, eine deutliche Verschiebung des Spektrums ist nicht zu erkennen. Die Änderung zwischen 375 und 450 nm ist vermutlich zu gering, um sie für eine Charakterisierung der Temperatur in zukünftigen Messungen zu nutzen.

Mit steigender Temperatur in der Messstrecke wird der Kraftstoff schon in der Düse mehr erwärmt, das Fluoranthenspektrum verbreitert sich etwas und ist weniger strukturiert. Im weiteren Verlauf der Sprayentwicklung setzt sich der Trend weiter fort. Kommt das Signal ausschließlich aus der flüssigen Phase, so heißt das, dass sich der Kraftstoff erwärmt. Fluoresziert mit zunehmender Verdampfung ein nennenswerter Anteil des Tracers in der Gasphase, so ist nicht auszuschließen, dass die weitere Veränderung im Spektrum von verdampften Fluoranthen-Molekülen stammt, die sich in einer höheren Umgebungstemperatur als in der Flüssigkeit befinden.

6.3.2.5.2 BBQ

Die Bildauswertung und das Erstellen von Spektren der Messserie mit BBQ als Tracer geschieht analog zu Fluoranthen (s.o.). Die Intensitäten in den gezeigten Diagrammen sind untereinander und mit denen des Tracers Fluoranthen vergleichbar. In den folgenden Messungen wurde eine Lösung von BBQ in Cobersol B80 verwendet, die Konzentration der Farbstoff-Lösung betrug 192 mg/l.

Entwicklung des Fluoreszenzsignals bei Sprayausbreitung

Die Intensität der Fluoreszenz von BBQ nimmt mit steigender Temperatur ab, auch am düsennahen Messpunkt (5 mm). Wie auch bei Fluoranthen zeigt der Farbstoff BBQ zunächst eine drastische Signalabnahme mit fortschreitender Sprayentwicklung. Da dies auch hier im Falle ohne Verdampfung (Abb. 6.34.a) auftritt, scheidet eine Verringerung der Anzahl der Tracermoleküle in den Tropfen durch Verdampfung als alleinige Ursache aus.

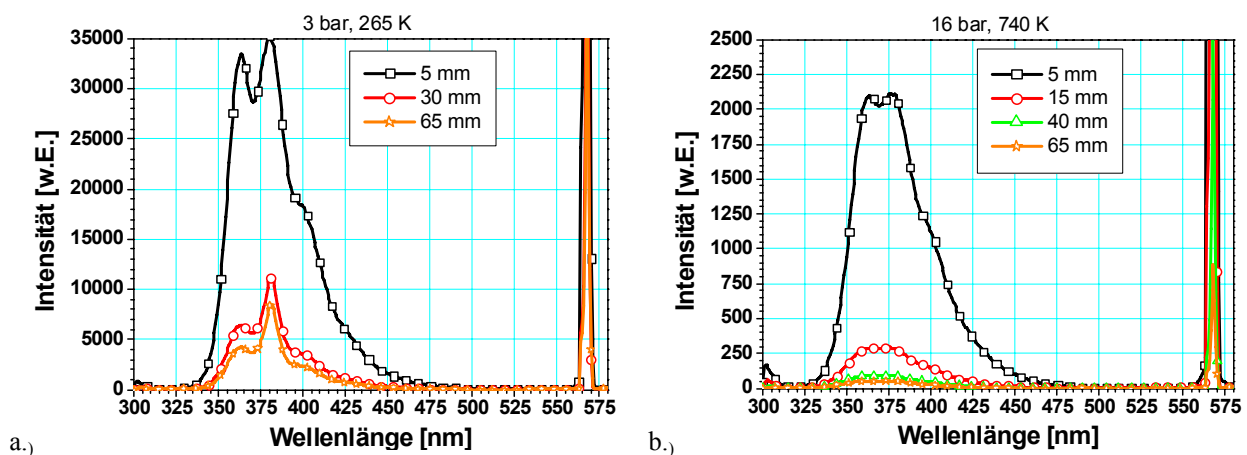


Abb. 6.34. BBQ-Spektren: Einfluss der Sprayentwicklung auf die Signalstärke. (a) ohne Luftvorheizung, 3 bar und 276 K (b) Betrieb mit Lufterhitzer, 16 bar und 740 K Lufttemperatur. Signalstärken in (a) und (b) sind vergleichbar.

Wie bei Fluoranthen bereits erwähnt, wurde bei vorbereitenden Messungen in der Küvette (4.2.4) für beide Tracer ein messbar unterschiedliches Signal-Verhalten gegenüber gelöstem Sauerstoff festgestellt (Fluoranthen wird gequencht, BBQ nicht). Der Vergleich von Abb. 6.36 und Abb. 6.30 zeigt aber eine ähnlich starke Intensitätsabnahme bei beiden Tracern, diese kann daher nicht von Sauerstoff verursacht werden.

Auch die zweidimensionale Aufnahme zeigt diesen Effekt (Abb. 6.38), sodass auch hier die Beschleunigung der Tropfen und die damit verringerte Tropfendichte in den Messebenen weiter stromabwärts für das abnehmende Signal verantwortlich ist (s. Bemerkungen zu Spraydispersion bei Fluoranthen).

Änderung im Fluoreszenzspektrum

In Abb. 6.34.a fällt vor allem die Veränderung im Fluoreszenzspektrum von BBQ bei den beiden Messebenen 30 und 65 mm nach Düsenaustritt auf. Die Spektren aus Abb. 6.34 werden im Folgenden auf ihr jeweiliges Emissionsmaximum normiert dargestellt, um die Signaländerung ohne den Einfluss der Spraydispersion zu sehen. Wie sich deutlich zeigt, nimmt die relative Stärke der beiden Maxima bei 363 nm und 380 nm bei kalter Umgebungsluft stark zugunsten des langwelligeren Bereichs zu, während die Form des Spektrums an den Flanken identisch ist. Im Fall der hohen Lufttemperatur nimmt die relative

Intensität im kurzwelligen Teil des Spektrum zu, wenn die Messebene weiter von der Düse entfernt ist. Im Bereich der beiden Maxima ist wegen der bereits erhöhten Austrittstemperatur die spektrale Form weniger strukturiert als bei Raumtemperatur. Letzteres hat sich schon bei den Messungen im Fluoreszenzspektrometer angedeutet (Abb. 4.8).

In den Voruntersuchungen der Tracer (Kap. 4.2.4) war BBQ nur wenig empfindlich gegenüber in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff, daher wird die spektrale Veränderung sehr wahrscheinlich nicht durch einen Quenching-Effekt verursacht.

Das relative Anwachsen der Intensität bei 380 nm kann auch nicht durch ein Abkühlen des Sprays erfolgen, da bei diesem Betriebspunkt keine nennenswerte Verdampfung stattfindet. Die Temperaturdifferenz des Kraftstoffs im Tank zur Luft im Kanal betrug nur ca. 15 Kelvin, ein solch deutlicher Effekt bei geringer Temperaturzunahme wäre schon bei der Küvettenmessung bemerkt worden.

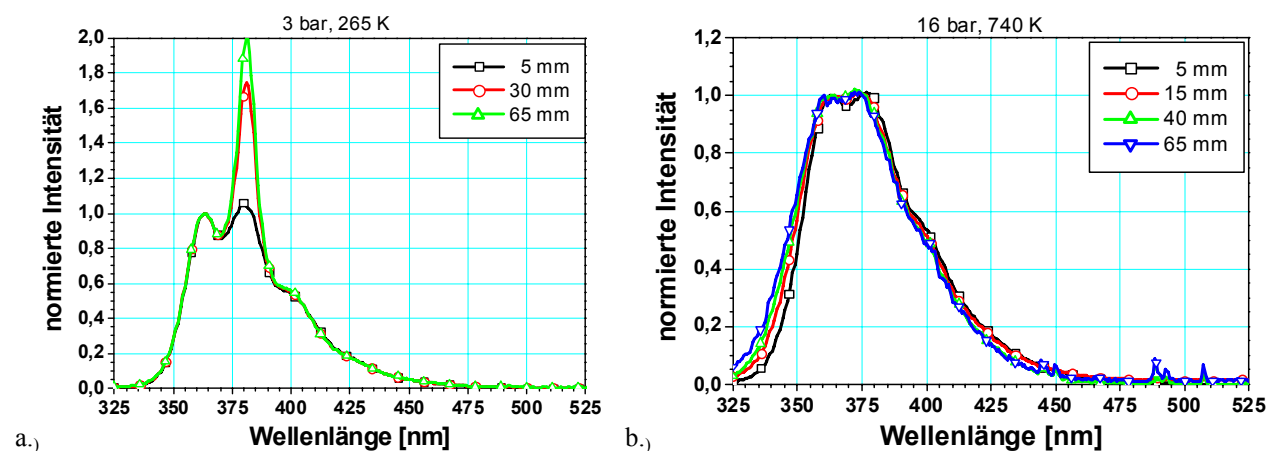


Abb. 6.35. Normierte Fluoreszenzspektren von BBQ. Einfluss der Sprayentwicklung auf die spektrale Form. Die Spektren wurden nicht geglättet. (a) ohne Luftvorheizung, 3 bar und 276 K (b) Betrieb mit Lufterhitzer, 16 bar und 740 K Lufttemperatur.

Die düsennahe Messposition zeigt noch das unveränderte BBQ-Spektrum. Dort ist die Flüssigkeit noch sehr kompakt, hauptsächlich in Form von Ligamenten vorhanden. Die Änderung des Spektrums hängt also mit der Tropfenbildung und Spraydispersion zusammen. Infolge der unterschiedlichen Luftdichten und Oberflächenspannungen des Kraftstoffs bei den verschiedenen Temperaturen bilden die erzeugten Sprays bei jeder Betriebsbedingung andere Tropfengrößenverteilungen aus; der Anteil der Tropfen mit Durchmessern größer als 100 μm ist bei der kalten Umgebung am höchsten (s. auch Anhang D). Sehr wahrscheinlich schaffen es diese großen Tropfen, die für Lasertätigkeit nötige Schwelle zu überschreiten und emittieren dann verstärkt in diesem Wellenlängenbereich, der durch einen vom Tropfen gebildeten Resonator festgelegt wird [Serpengüzel 1992]. Der bevorzugte Abstimmbereich bei Verwendung von BBQ als Laserfarbstoff wird mit 365–405 nm (in Dioxan) angegeben, das Maximum liegt dabei je nach Pumpwellenlänge bei 388 nm oder 383 nm (Anregungswellenlänge 308 nm bzw. 337 nm). Die hier beobachtete verstärkte Emission im Spray liegt genau in diesem Bereich.

Der Anteil der großvolumigen Tropfen im Spray nimmt in diesem Experiment mit steigender Temperatur und Druck ab. Damit verringert sich bei konstanter Laser-Leistungsdichte auch der Anteil der zur Lasertätigkeit fähigen Tropfen, die verstärkte Emission bei 380 nm nimmt ab und verschwindet bei 16 bar / 740 K (siehe dazu auch Abb. 6.39.b).

Signalabnahme bei Sprayausbreitung

Zu jeder Messebene wurde das LIF-Signal simultan mit zwei Kameras sowohl flächig als auch spektral aufgelöst detektiert. Zum Vergleich der beiden Messreihen wurde das Fluoreszenzsignal über den gesamten Emissionsbereich (Abb. 6.38.a) bzw. die räumliche Ausdehnung (Abb. 6.38.b) integriert. In Abb. 6.36 sind die Intensitäten normiert dargestellt, Bezugspunkt ist jeweils die Messebene 5 mm nach Düsenaustritt.

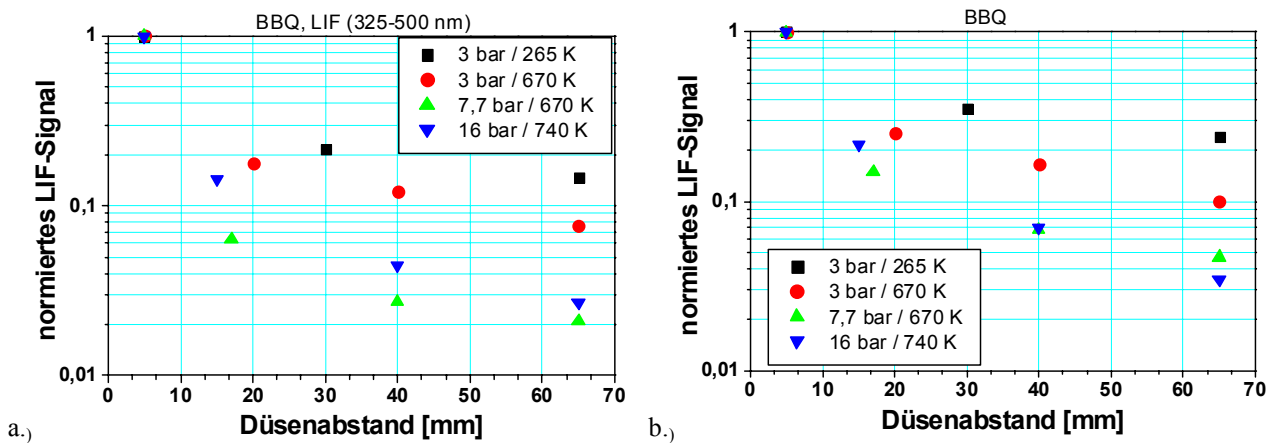


Abb. 6.36. Relatives Fluoreszenzsignal von BBQ, integriert über Spraykegel. Es wurde jeweils auf den integralen Intensitätswert der düsen nächsten Position bei $z = 5$ mm normiert. (a) aus Spektrometernaufnahme, LIF-Bereich von 324–500 nm (b) aus zweidimensional abbildender Kamera.

Die beiden Messungen zeigen in diesem Fall Abweichungen in der relativen Intensitätsabnahme. Dem liegt wahrscheinlich ein Fehler der Messwerte bei 5 mm Düsenabstand zugrunde (s. auch Abb. 6.38). Die qualitative Abnahme mit größerem Düsenabstand ist in den beiden unabhängigen Messungen bei jeder Betriebsbedingung gleich. Da die beiden Messungen das gleiche Ergebnis liefern, liegt die Ursache der Signalabnahme in der Sprayentwicklung selbst. Die Werte des kalten Betriebspunkts (265 K bei 3 bar) aus Abb. 6.36.a sind in Übereinstimmung mit den beiden Messungen in Abb. 6.30, dort war Fluoranthren als Tracer eingesetzt. Dies bestätigt noch einmal, dass unabhängig von der Fluoreszenzintensität des verwendeten Farbstoffs bei kalter Umgebung nur der Einfluss der Spraydispersion zu sehen ist.

Einfluss der verschiedenen Umgebungsparameter

Auch bei BBQ zeigt sich ein deutlicher Temperatureffekt. Mit zunehmender Umgebungstemperatur nimmt die gesamte Fluoreszenzintensität stetig ab. Man kann dies schon unmittelbar nach Düsenaustritt beobachten, denn durch die hohe Lufttemperatur findet in der Düse eine effektive Vorheizung des Kraftstoffs statt. Die Flüssigkeit liegt dort noch sehr kompakt vor, Dispersion oder Verdampfung ist vernachlässigbar. Die Intensitätsabnahme geht auf den reinen Temperatureffekt zurück.

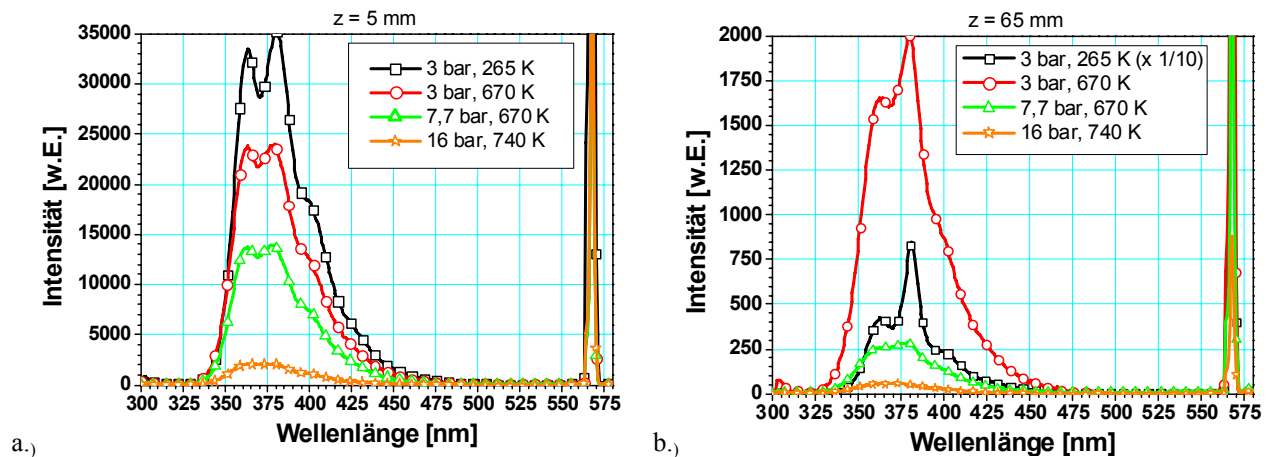


Abb. 6.37. BBQ-Spektren: Einfluss der Umgebungsparameter bei den Messebenen (a) 5 mm und (b) 65 mm nach Düsenaustritt. Zur besseren Übersicht wurde das intensivste Spektrum (3 bar, 265 K) in (b) um den Faktor 10 verkleinert. Signalstärken in (a) und (b) sind vergleichbar.

Ein Vergleich der Fluoreszenzintensitäten aller Messpunkte der beiden Kameras ist in Abb. 6.38 gezeigt.

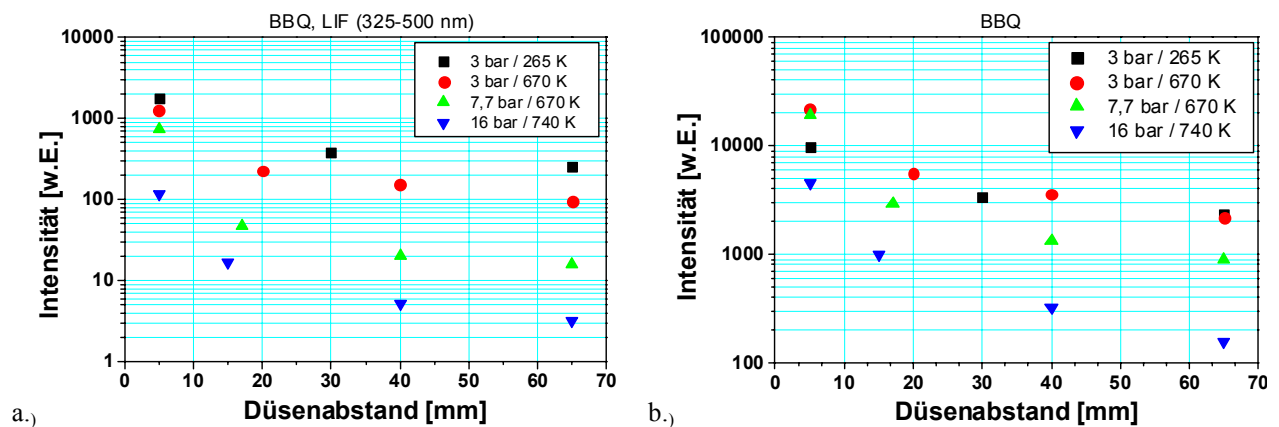


Abb. 6.38. Fluoreszenz von BBQ, integriert über Spraykegel. Vergleich der Messpositionen. (a) aus Spektrometernaufnahme, LIF-Signal von 325–500 nm (b) aus zweidimensional abbildender Kamera. Die beiden unabhängigen Messmethoden zeigen gleiche Signalabnahmen mit steigendem Düsenabstand. Messwerte bei 5 mm Abstand und 3 bar geben wahrscheinlich zu niedrige Werte an (s. Text).

Bei den Messwerten zu den Betriebspunkten mit 3 bar Umgebungsdruck findet sich keine Übereinstimmung. Möglicherweise trat bei den Kameraaufnahmen in Abb. 6.38.b ein Sättigungseffekt des Bildverstärkers auf. Bei kurzen, lichtintensiven Ereignissen können Abweichungen von der Linearität auftreten [Heinze 2003]. Die intensivsten Ereignisse waren immer bei 5 mm Düsenabstand zu finden und im Gegensatz zur Spektrometernaufnahme wird die gesamte Intensität bei der zweidimensional abbildenden Kamera im Bildverstärker räumlich stärker konzentriert. Ein zu niedriger Wert bei dieser Messebene erklärt auch die schwächere Signalabnahme in Abb. 6.36.b, wenn der Bezugspunkt der Normierung zu niedrig gemessen wurde.

Wie auch bei Fluoranthren findet bei BBQ mit zunehmender Temperatur eine qualitative Änderung des Spektrums statt. Am düsen nahen Messpunkt verliert das Spektrum an Struktur, die beiden Maxima bei 365 und 380 nm verschmelzen. Dieses Verhalten deutete sich bereits bei der Messung in der Küvette an (Abb.4.8). Ein relativer Intensitätsanstieg findet sich wieder bei Wellenlängen kleiner 360 nm, die

langwellige Flanke des Spektrums ist wie bei Fluoranthren nicht betroffen. Eine deutliche Verschiebung des Emissionsbereichs kann nicht festgestellt werden.

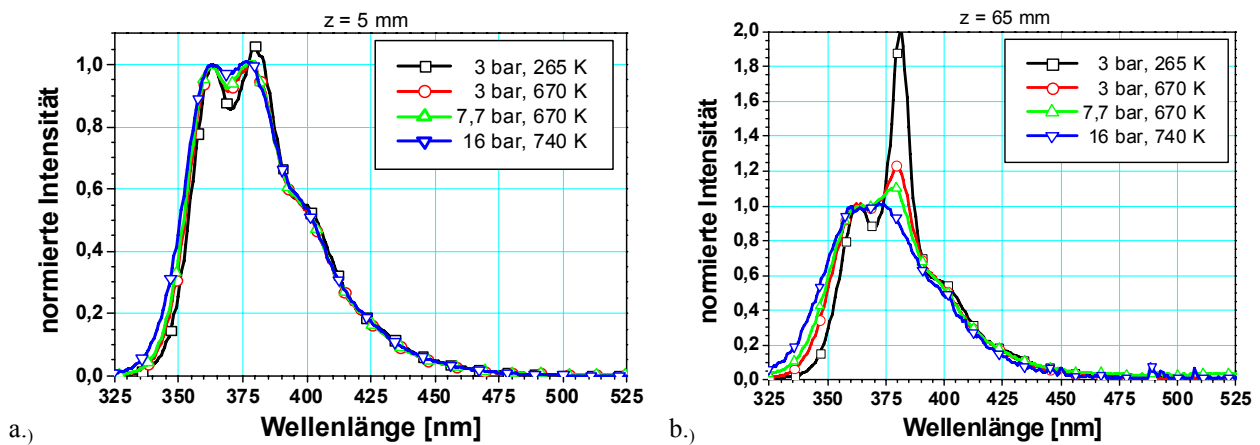


Abb. 6.39. Normierte Fluoreszenzspektren von BBQ. Einfluss der Umgebungsparameter auf die spektrale Form. Die Spektren wurden nicht geglättet. (a) düsennahe Messebene, 5 mm Abstand (b) 65 mm Abstand.

Die Messebene mit 65 mm Düsenabstand zeigt bei steigender Temperatur ebenfalls die Änderung bei kurzen Wellenlängen sowie eine zunehmend geringere Überhöhung des Maximums bei 380 nm. Es kann aber nicht nur eine Erwärmung der Tropfen im Spray verantwortlich dafür sein, denn in Abb. 6.35.a war zu beobachten, dass der Effekt auch in kalter Umgebungsluft stattfindet. Die Stärke hing dabei vom Düsenabstand ab. Es müssen also noch sprayspezifische Eigenschaften daran beteiligt sein. Eine mögliche Erklärung ist das Auftreten von Lasertätigkeit in großen Tropfen (s.o.).

Signalvergleich der beiden Tracer BBQ und Fluoranthren

Das dichte Spray stellte das Phasen-Doppler-Anemometer vor erhebliche Probleme und die Bestimmung des Volumenflusses lieferte nur zu einem Messpunkt ein verlässliches Ergebnis (Kap. 6.3.2.2). Die Fluoreszenzsignale können daher nicht mit dem detektierten Flüssigkeitsvolumen skaliert werden. An dieser Stelle kann daher nur eine qualitative Betrachtung in einem direkten Vergleich der Signale von BBQ und Fluoranthren stattfinden.

Dazu wurde das Verhältnis der integrierten Fluoreszenzsignale der beiden Tracer bei ansonsten gleichen Umgebungsbedingungen gebildet. Alle Effekte, die an das dynamische Verhalten der Flüssigphase geknüpft sind, wie Spraydispersion und Volumenabnahme durch Verdampfung, sind in beiden Signalen zu gleichen Teilen enthalten und entfallen bei der Division. Als Nettoeffekt bleibt die relative Änderung der Entwicklung der Fluoreszenzintensität durch die Umgebungsbedingungen in der Messstrecke wie Temperatur, Druck, Sauerstoffkonzentration usw. übrig.

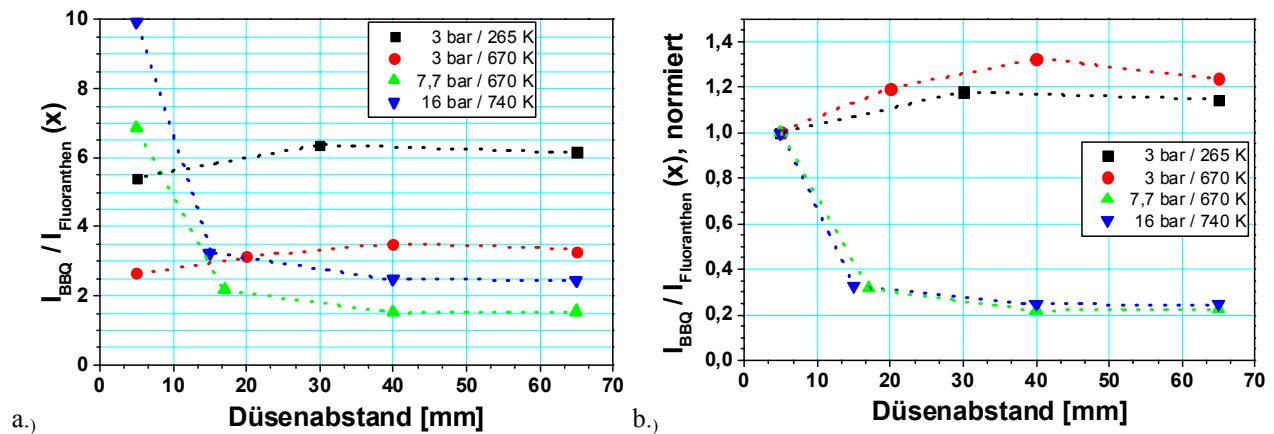


Abb. 3. Signalverhältnisse von BBQ und Fluoranthren. (a) Signalverhältnis zu jedem Messpunkt (b) Quotienten zu einer Betriebsbedingung jeweils auf den düsenahen Messwert 5 mm nach Düsenaustritt normiert.

Betrachtet man zunächst die düsenahen Messebene 5 mm nach Düsenaustritt in Abb. 3.a, so kann man hier überwiegend einen Temperatureffekt beobachten. Bei diesem Abstand hat noch keine nennenswerte Verdampfung stattgefunden, da das Spray noch zu kompakt ist. Das Signalverhältnis BBQ/Fluoranthren nimmt mit ansteigender Temperatur zu, mit Ausnahme eines Messpunkts. Bei 3 bar / 670 K wurde die höchste Fluoranthren-Intensität der vier Betriebsbedingungen gemessen, daher der kleine Wert des Verhältnisses (Abb. 6.32). Bei dieser Messebene zeigt sich, dass Fluoranthren stärker von der Temperatur beeinflusst wird als BBQ. Das BBQ/Fluoranthren-Signalverhältnis geht von 5,4 über 2,7 nach 6,8 und 9,9, wenn die Temperatur-Druck-Kombination der Umgebung ansteigt. Steigende Temperatur lässt die Fluoranthren-Fluoreszenz stärker absinken als die von BBQ.

Die letzte zugängliche Messebene 65 mm stromabwärts zeigt ein entgegengesetztes Verhalten des Quotienten der beiden Signale. Mit höherer Umgebungstemperatur nimmt das Signalverhältnis ab. Die Fluoranthren-Intensität steigt dort relativ zu BBQ an. Die Messreihe bei 16 bar beginnt mit einem höheren Wert des Quotienten und hat auch bei 65 mm Abstand größere Verhältniswerte. Um die Betrachtung unabhängig vom Ausgangswert zu führen, wurden die Messpunkte in Abb. 3.b auf den BBQ/Fluoranthren-Quotienten bei 5 mm Düsenabstand normiert. Damit ist die Entwicklung des Quotienten unabhängig von der Ausgangstemperatur der Flüssigkeit aufgetragen.

Der Betriebspunkt mit kalter Umgebungsluft (265 K bei BBQ-Messung, 276 K bei Fluoranthren) sollte wegen fehlender Verdampfung und Kraftstoffvorheizung in der Düse ein konstantes Signalverhältnis aufweisen. Der geringe Anstieg des Signalverhältnisses kann mehrere mögliche Ursachen haben. Bei den Fluoreszenzspektren von BBQ war ein Anstieg der Fluoreszenz bei 380 nm zu verzeichnen (wahrscheinlich Tropfen-Lasing, s.o.), die Fluoranthren-Intensität könnte wegen steigender Sauerstoffkonzentration in den Tropfen abgenommen haben oder bei der düsenahen Messung, die in Abb. 3.b als Bezugspunkt dient, war der Bildverstärker der Kamera in Sättigung und gab zu niedrige Werte an. Ein Sättigungseffekt würde sich bei BBQ stärker als bei Fluoranthren auswirken, da BBQ ein intensiveres Signal hatte.

Beim Betrieb mit Lufterhitzer zeigen die beiden Betriebspunkte mit 7,7 und 16 bar Druck ein ähnliches Verhalten. Das BBQ/Fluoranthren-Signalverhältnis sinkt zunächst stark ab und bleibt dann ab 40 mm Düsenabstand näherungsweise konstant. Dabei muss die BBQ-Intensität stärker abnehmen als die von Fluoranthren. Eine Temperaturerhöhung infolge der Tropfenerwärmung kommt als Erklärung nicht in

Betracht, denn bei einem reinen Temperaturanstieg (siehe Messebene bei 5 mm Abstand) beobachtet man den umgekehrten Effekt und das Verhältnis steigt an. Die Abnahme des Signalverhältnisses mit zunehmendem Düsenabstand liegt in der Sprayentwicklung begründet. Um eine relative Zunahme der Fluoranthren-Intensität trotz hoher und evtl. im Verlauf der Sprayausbreitung noch ansteigender Temperaturen erklären zu können, bleibt nur Verdampfung übrig. Dabei nimmt die Anzahl der zur Fluoreszenz fähigen BBQ-Moleküle ab, während die Zahl der fluoreszierenden Fluoranthren-Moleküle relativ dazu weniger stark abnimmt. Somit muss ein Anreicherungseffekt von Fluoranthren (oder bevorzugte Verdampfung von BBQ) vorliegen oder ein Teil der fluoreszierenden Fluoranthren-Moleküle liegt in der Gasphase vor.

Der Betriebspunkt mit 3 bar / 670 K enthält eine Mischung aus den beiden obigen Extremfällen. Es findet zuerst ein Anstieg des Signals bis zur Messebene bei 40 mm statt, danach wird das BBQ/Fluoranthren-Verhältnis kleiner. Im ersten Teil findet eine Erwärmung der Spraymasse statt, die Fluoranthren-Intensität nimmt stärker ab als die von BBQ. Mit zunehmender Verdampfung ab 40 mm sinkt auch die BBQ-Intensität, und zwar stärker als bei Fluoranthren (vgl. heiße Betriebspunkte 7,7 bar / 670 K und 16 bar / 740 K).

Für ein sinkendes BBQ/Fluoranthren-Verhältnis muss das BBQ-Signal stärker abnehmen als das von Fluoranthren. Da Fluoranthren einen definierten Siedepunkt besitzt, BBQ jedoch nicht, und zudem ein Gasphasensignal von Fluoranthren berichtet wird [Cignoli 1992], ist es wenig wahrscheinlich dass eine bevorzugte Verdampfung von BBQ für die Abnahme des Signalverhältnisses verantwortlich ist. Eine bevorzugte Verdampfung von Fluoranthren hingegen würde, sofern das Signal ausschließlich aus der Flüssigphase stammt, ein Ansteigen des Quotienten bewirken.

Für den Temperatureinfluss auf die Tracer ergibt sich damit folgendes Bild:

- Mit steigender Temperatur der Flüssigkeit nimmt die Signalintensität von BBQ kontinuierlich ab, die Fluoranthren-Fluoreszenz steigt zunächst an und nimmt dann stärker ab als die von BBQ. Die Messungen in der Küvette zeigten im Bereich bis ca. 90°C mit zunehmender Temperatur eine konstante Intensität bei BBQ (Abb. 4.8) und eine Intensitätsabnahme bei Fluoranthren (Abb. 4.17).
- Im Bereich des verdampfenden Sprays nimmt die Intensität von BBQ stärker ab als die von Fluoranthren. BBQ reichert sich während der Verdampfung wahrscheinlich nicht, auf jeden Fall aber weniger stark als Fluoranthren im Tropfen an. Findet keine Anreicherung von BBQ statt, dann verlassen beide Komponenten den Tropfen und ein Teil der Fluoranthren-Moleküle emittiert aus der Gasphase.

Ergebnisse der Spraydotierung mit BBQ und Fluoranthren

Die Fluoreszenzintensität der beiden eingesetzten Tracer BBQ und Fluoranthren nimmt mit steigender Temperatur ab. Im Experiment zeigt sich dies hauptsächlich bei der düsennahen Messposition, bei der die Flüssigkeit noch sehr kompakt als Strahl oder in Ligamenten vorliegt und noch keine sprayspezifischen Eigenschaften hinzukommen. Die Temperatur der Flüssigkeit ist hier noch weitestgehend durch die Vorheizung in der Düse bestimmt, war aber einer Messung nicht zugänglich.

Im Verlauf der Sprayausbreitung findet eine weitere Signalabnahme bei beiden Tracern statt, die auf eine geringere Tropfendichte in der Messebene zurückzuführen ist. Die Beschleunigung der Tropfen in der Strömung führt zu einer räumlichen Separation und macht sich bei der hier eingesetzten räumlich mittelnden Messtechnik der laserinduzierten Fluoreszenz bemerkbar.

Die spektrale Form der Fluoreszenzspektren ändert sich bei Fluoranthren und bei BBQ infolge des Temperatureinflusses. An der kurzwelligen Flanke des Spektrums findet eine relative Zunahme der Intensitäten statt, außerdem verschwinden die bei Raumtemperatur noch sichtbaren Strukturen im Bereich um die Maximalwerte der Emission. Bei BBQ zeichnet sich ein solcher Trend auch in den Küvetten-Messungen ab. Es findet aber keine deutliche Verschiebung des Emissionsbereichs statt, wie sie z.B. bei Naphthalin gefunden und dort zur Temperaturmessung vorgeschlagen wurde [Ossler 2001]. Die starke relative Intensitätszunahme im Spektrum von BBQ bei 380 nm in Richtung großen Düsenabstands sowie zu kleinen Temperaturen ist mit einem Temperatureffekt allein nicht zu erklären und wahrscheinlich auf Lasing in großen Tropfen zurückzuführen.

Es ist kein Sauerstoff-Quenching in der Flüssigphase innerhalb des Bereichs, der der Messung zugänglich war, beobachtbar. Zwei Tracer mit unterschiedlichem Quenchverhalten wurden eingesetzt, Fluoranthren zeigte in Küvettenmessungen deutliche Signalabnahme infolge erhöhter Sauerstoffkonzentration, BBQ nicht. Bei kalter Umgebungsbedingung (3 bar / 276 K), wo Temperatureffekte auszuschließen sind, war das Signalverhalten gleich. Eine zusätzliche Signalabnahme durch Sauerstoffeintrag in das Spray war nicht feststellbar. Der Kraftstoff war bereits mit Sauerstoff gesättigt, eine Beschleunigung der Sauerstoffdiffusion und temperaturabhängige Variation der Löslichkeit ist zu langsam um sich während der kurzen Zeitspanne bis zum Erreichen des Beobachtungsorts eine nennenswerte Signalabnahme zu verursachen (vgl. auch Kap. 5.2.3).

Im Bereich des verdampfenden Sprays nimmt die Intensität von BBQ stärker ab als die von Fluoranthren. Eine Analyse der relativen Signaländerungen ergibt, dass sehr wahrscheinlich keine Anreicherung des Tracers BBQ in den Tropfen stattfindet. Bereits verdampfte Fluoranthren-Moleküle tragen dann zur Gesamtemission bei, während BBQ verloren ist. Für die LILF/Mie-Größenmessung, bei der das Fluoreszenzsignal ausschließlich aus der flüssigen Phase kommen soll, erscheint daher BBQ als der geeigneter der beiden untersuchten Farbstoffe.

Das Verhältnis der Fluoreszenzsignale der beiden untersuchten Tracer kann somit aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens bei Verdampfung in einem Verfahren zur Messung von lokalen Verdampfungsraten eingesetzt werden. In ähnlicher Form wurde dies bereits z.B. für Ethanol als Kraftstoff mit den unterschiedlich verdampfenden Tracern Aceton/Toluol/Cumarin47 realisiert [Düwel 2003b]. Für eine quantitative Analyse dieser Effekte sind jedoch weitere Experimente erforderlich.

7 Zusammenfassung

Bei motorischen Brennverfahren mit Direkteinspritzung spielt die Verteilung des Kraftstoffs nach der Einspritzung und die anschließende Sprayverdampfung eine entscheidende Rolle für den Ablauf der Verbrennung in Bezug auf Effizienz und Schadstoffbildung. Zum besseren Verständnis dieser Zusammenhänge müssen zeitaufgelöste, berührungslose Messungen des Gemischbildungs- und Verbrennungsprozesses direkt im Brennraum unter möglichst realistischen Bedingungen erfolgen. Laserdiagnostischer Methoden eignen sich dazu besonders, seit leistungsstarke Laser verfügbar sind.

Für kommerziell erhältliche Laser-Messtechniken, die meist auf Interferenz-Effekten wie z.B. bei Laser-Doppler Verfahren beruhen, ergeben sich beim Einsatz in technischen Sprays aufgrund der hohen Spraydichte Schwierigkeiten. Diese Verfahren sind in der Regel darauf angewiesen, dass jeweils nur *ein* Tropfen zu jedem Zeitpunkt das Messvolumen passiert. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zweidimensionales Verfahren zur Messung mittlerer Tropfengrößen, basierend auf unterschiedlichen Durchmesserabhängigkeiten von laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) und Mie-Streuung eingesetzt, bei dem einzelne Tropfen optisch nicht aufgelöst werden müssen und daher auch die Regionen hoher Spraydichte einer Messung zugänglich sind.

Um definierte, reproduzierbare Fluoreszenzsignale zu erhalten, müssen dem Kraftstoff Tracer zugegeben werden. Kommerzielle Kraftstoffe enthalten zwar fluoreszierende Bestandteile, deren Gesamtanteil wie auch ihre Zusammensetzung ist aber produktionsbedingten Schwankungen unterworfen. Die spektroskopischen Eigenschaften der verschiedenen Komponenten unterscheiden sich ebenfalls.

Für die Anregung im ultravioletten Spektralbereich wurden als Tracer die Farbstoffe *BBQ* (*4,4-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-quaterphenyl*), *Fluoranthren*, *PPF* (*2,5-Diphenylfuran*) und *POPOP* (*1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzol*) ausgewählt. Deren Absorptions- und Emissionsbereich liegt so, dass mit nur einer Anregungswellenlänge die Fluoreszenz von Hydroxyl-Radikal (OH) und Tracer angeregt und simultan detektiert werden kann. Das OH-Radikal wird in Flammenmessungen zur Detektion der heißen Reaktionszone verwendet, da es als Zwischenprodukt der Verbrennung erst ab 1500 Kelvin gebildet wird. Dabei musste auf einen nichtfluoreszierenden Ersatzkraftstoff ausgewichen werden, da Realkraftstoffe sowohl durch hohes Absorptionsvermögen im ultravioletten und blauen Spektralbereich als auch mit Emission von Fluoreszenzlicht, das sich dem der zudotierten Tracer störend überlagert, optische Messungen erschweren.

Um den transparenten Spektralbereich eines Realkraftstoff zu nutzen, benötigt man Tracer, die sich im gelben oder roten Spektralbereich zur Fluoreszenz anregen lassen. Diese sind meist nur in polaren Flüssigkeiten löslich. Mit Hilfe von Hexanol, das als Lösungsvermittler eingesetzt wurde, konnten die polaren Tracermoleküle *Rhodamin 6G* und *Rhodamin 800* im unpolaren Dieselmotorkraftstoff eingesetzt werden.

Die Tracerfluoreszenz kann erheblich von den Umgebungsparametern des Experiments beeinflusst werden. Die Änderung der spektralen Eigenschaften bei Variation der Einflussgrößen Tracerkonzentration, Temperatur und Sauerstoffgehalt wurde für die gewählten Tracer im Labor untersucht.

Bei dem eingesetzten Messverfahren ist das Signalverhältnis von Fluoreszenz und Miestreuung proportional zum Sauterdurchmesser. Der Sauterdurchmesser ist definiert als Quotient aus der Summe aller Tropfenvolumina und der Summe aller Tropfenoberflächen einer Sprayprobe. Im Idealfall hat die Fluoreszenz, da sich der Tracer im Innern des Tropfens befindet, eine kubische und die Streuung als Oberflächeneffekt eine quadratische Abhängigkeit der Signalstärke von Tropfendurchmesser. Das Fluoreszenz-Signal geht daher bei diesem Verfahren entscheidend in die Größenmessung ein. Da dabei von einem Intensitätsverhältnis auf den Durchmesser zurückgeschlossen wird, muss eine Größeneichung erfolgen. Dazu wurden monodisperse Tropfenketten mit einem Schwingblendengenerator erzeugt, dessen Betriebszustände zunächst charakterisiert wurden. Die Tropfen wurden direkt in einem Durchlichtverfahren mit Hilfe hochauflösender Optik (1 $\mu\text{m}/\text{Pixel}$) abgebildet und die Größe geometrisch ermittelt. Bei bekannten Tropfengrößen von 20–180 μm wurden anschließend die Intensitäten von Mie-Streuung und laserinduzierter Fluoreszenz detektiert. Es wurden unabhängige Eichungen mit verschiedenen Konzentrationen (0,004–0,8 mg/l) von *Rhodamin 6G* in Ethanol durchgeführt und in einem Spray bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur eingesetzt. In einer vergleichenden Messung wurde dieses Spray mit einem *Phasen Doppler Anemometer (PDA)* vermessen. Die durch die LIF/Mie-Streulichttechnik ermittelten Sauterdurchmesser des Sprays lagen im Bereich von 5–10 μm und stimmen mit den Werten des PDA innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Haben Tracer und Kraftstoff unterschiedliche Siedepunkte, so kann dies während der Sprayverdampfung zu einer Änderung der Tracerkonzentration im Spray führen und die Fluoreszenzintensität beeinflussen. Um für die Anwendung in verdampfenden Systemen das dynamische Verhalten der Fluoreszenz relevanter Tracer unter Temperatureinfluss detailliert untersuchen zu können, wurde in einem Experiment mit hochauflösender Abbildung das Fluoreszenzsignal an verdampfenden Einzeltropfen beobachtet. Mit einem CO_2 -Laser wurden Rhodamin 6G-dotierte Wassertropfen von etwa 1 mm Durchmesser aufgeheizt. Nach einer anfänglichen Abnahme der Fluoreszenzintensität, die auf Löschung durch Sauerstoff zurückgeht, blieb die Fluoreszenzintensität konstant, der Farbstoff reicherte sich in diesen großen, langsam verdampfenden Tropfen vollständig an.

Bei technisch relevanten Brennkammern werden, bedingt durch den hohen Umgebungsdruck, Flüssigkeitstemperaturen erreicht, die über dem Siedepunkt des Kraftstoffs bei Atmosphärendruck liegen. Hohe Temperaturen führen zudem zu einer beschleunigten Verdampfung. Ein Experiment in einem Hochtemperatur-Hochdruck-Kanal in den Labors des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt wurde zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Tracerfluoreszenz unter realen Bedingungen in einem verdampfenden, nichtreagierenden Sprays durchgeführt.

Die beiden eingesetzten Tracer *Fluoranthen* und *BBQ* zeigten unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeiten. Mit steigender Flüssigkeitstemperatur nimmt die Signalintensität von BBQ kontinuierlich ab, die Fluoranthen-Fluoreszenz erreicht ein Maximum und nimmt dann stärker ab als die von BBQ. Im Bereich des verdampfenden Sprays verläuft die Intensitätsabnahme von Fluoranthen langsamer als die von BBQ. Dort tragen wahrscheinlich bereits verdampfte Fluoranthen-Moleküle zur Gesamtemission bei. Somit erscheint BBQ geeignet für den Einsatz im LIF/Mie-Größenmessverfahren, da die Fluoreszenzemission auf die flüssige Phase beschränkt ist. Infolge des Temperatureinflusses findet sich

bei beiden Tracern jeweils an der kurzwelligen Flanke des Spektrums eine relative Zunahme der Intensitäten, jedoch keine messbare Verschiebung des Emissionsbereichs. BBQ zeigt zudem eine relative Intensitätszunahme um 380 nm bei Sprayausbereitung, was wahrscheinlich auf Lasertätigkeit in großen Tropfen zurückzuführen ist. Die Ergebnisse erlauben nun eine bessere Interpretation von in Sprays entstehenden Signalintensitäten und erweitern dadurch die diagnostischen Möglichkeiten zur Untersuchung technischer Sprayprozesse, die sich durch hohe Spraydichte und hoher Umgebungstemperatur auszeichnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Aspekte von Tracer Fluoreszenz-Verfahren in der Spraydiagnostik untersucht. Für die Erweiterung des LIF/Mie Streulichtverfahrens auf technische Sprays unter realistischen Brennkammerbedingungen und unter Verwendung von Realkraftstoffen wurden zwei Konzepte entwickelt. Um den transparenten Bereich eines kommerziellen Dieselmotorkraftstoffs auszunutzen, konnten Tracer mit Absorptionsbanden im roten Spektralbereich gefunden, in Lösung gebracht, charakterisiert und unter Brennkammerbedingungen getestet werden. Für die Anregung im ultravioletten Spektralbereich in Verbindung mit einem nichtfluoreszierenden Multikomponenten-Ersatzkraftstoff für Kerosin konnte der Einfluss von Temperatur, gelöstem Sauerstoff und Verdampfung während der Sprayausbereitung in einem Hochtemperatur-Hochdruck-Kanal auf die Fluoreszenz bestimmt werden. Zur Quantifizierung der ermittelten relativen Abhängigkeiten sind weitere Experimente mit bekannter Flüssigkeitstemperatur und -volumen notwendig.

A Schwingblendengenerator

A 1 Betrieb mit Tropfenkette

Reproduzierbarkeit der Tropfengrößen: Fehler bei der Druckeinstellung am Gerät

Für den Flüssigkeitsstrom durch die Lochblende der Tropfengenerators gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{V} = v \cdot A. \quad (\text{A.1})$$

\dot{V} Volumenfluss
 v Flüssigkeitsgeschwindigkeit
 A Querschnittsfläche der Lochblende

Die Flüssigkeitsgeschwindigkeit kann aus der Bernoulli Gleichung

$$p_{Gen} = p_i - p_a = \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (\text{A.2})$$

p_{Gen} Druckballast auf Flüssigkeitstank

bestimmt werden [Moritz]. Der Durchmesser d der Tropfen berechnet sich aus Gl. 3.5 mit Gl. A.1 und Gl. A.2 zu

$$d = c \cdot \sqrt[6]{p_{Gen}}. \quad (\text{A.3})$$

c Proportionalitätskonstante

Der absolute Fehler beträgt damit nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta d = c \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial d}{\partial p_{Gen}}\right)^2} \cdot \Delta p_{Gen}^2. \quad (\text{A.4})$$

Daraus ist der relative Fehler der Tropfengrößen:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{6} \cdot \frac{\Delta p_{Gen}}{p_{Gen}}. \quad (\text{A.5})$$

Tabelle A.1. Ungenauigkeiten der Tropfengröße, die bei einem Ablesefehler der Druckeinstellung von 0,05 bar (Teilstriche im Abstand von 0,2 bar) bei verschiedene Betriebsdrücken folgende zu erwarten sind.

p_{Gen}	1,5 bar	2,0 bar	4,0 bar
$\frac{\Delta p_{Gen}}{p_{Gen}}$	0,033	0,025	0,0125
$\frac{\Delta d}{d} [10^{-3}]$	5,55	4,17	2,08
Fehler bei 100 μm Tropfengröße	0,6 μm	0,4 μm	0,2 μm

Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über stabile Betriebsbedingungen des Schwingblendengenerator. Die Werte solle als Anhaltspunkte dienen, eine genaue Überprüfung ist vor allem dann nötig, wenn eine der vorhandenen Lochblenden durch neue ersetzt werden. Die Monodispersität der Kette muss während jeder Messung kontrolliert werden

Tabelle A.2. Betriebsdaten des Schwingblendengenerators bei Betrieb mit Ethanol, monodisperse Kette. Frequenzbereich wurde i.d.R. so gewählt, dass eine Durchmesservariation von $\pm 0,1\mu\text{m}$ resultierte. Welcher Frequenzbereich zu stabilen Betriebszuständen führt, muss vor jeder Messung überprüft werden.

Blende [μm]	Druck [bar]	Frequenz [kHz] (Sinusspannung, 10 V_{SS})	Tropfengröße [μm]	Frequenzvariation	Beginn des Kohärenz- bereichs nach Düsenaustritt [mm]
100	1,5	37	181	+	>60
		54	159	+	
	2,0	66	156	+	
50	2,0	42 / 47,5	182 / 174	+ / +	30–35
		54	110	0	
	3,5	82	96	0	
		73 / 76 / 79	107	+ / + / +	
		109,5	95	+	
		124 / 127	91	+ / +	
40	5,0	140	89	0	70
	3,5	82	94	0	35
135		80	0		
155		76	0		
170		74	0		
30	3,5	108,2	70	-	15–20
		122,5 / 127	67	+ / +	
		155	62	+	
		178	60	+	
25	3,5	149	49	+	10
		173,5 / 178	46	+ / +	
		236 / 243	42	+ / +	
		254	41	+	

Tabelle A.2. Fortsetzung

20	3,5	145	48	0	20
		174	45	0	
		212	42	0	
		235	41	0	
		250	40	0	
15	3,5	155	38	+	5–10
		247 / 251	32	+ / +	
		303	30	+	
	5,0	351 / 362	29	+ / +	
		165	39	0	
10	4,5	400	29	0	10
		146	33	0	
		178	32	0	
		239	28	0	
		275	27	0	
		306	26	0	
		359	25	0	
8	3,5	162	30	0	0–3
		260 / 281	25	+ / +	
		384 / 390	22	+ / 0	
4	5	340 / 348 / 363 / 381	15	0 / 0 / + / 0	0
		601 / 618 / 642	13	0 / 0 / +	
		680	12	0	

+: möglich; 0: nicht ausprobiert; -: nicht möglich

Tabelle A.3. Betriebsdaten des Schwingblendengenerators bei Betrieb mit Cobersol B80, monodisperse Kette. Frequenzbereich wurde i.d.R. so gewählt, dass eine Durchmesservariation von $\pm 0,1 \mu\text{m}$ resultierte.

Blende [μm]	Druck [bar]	Frequenz [kHz] (Sinusspannung, $10 V_{SS}$)	Tropfengröße [μm]	Frequenzvariation	Beginn des Kohärenz- bereichs nach Düsenaustritt [mm]
100	2,0	66	156	+	>60
		42	181	0	
50	3,5	124	93	+	30
		145	88	+	
25	3,5	145	49	+	10
		178	46	+	
		195	44	-	
15	3,5	148	38	+	10
		161	37	+	
		196	35	+	
		249,3	32	-	
4	4,5	148	19	+	0
		310	15	+	
		325	14	0	

+: möglich; 0: nicht ausprobiert; -: nicht möglich

A 2 Betrieb als Druckzerstäuber

Ethanol (6,24 g/min), $P_L = 1,0$ bar, 20 mm nach Düse

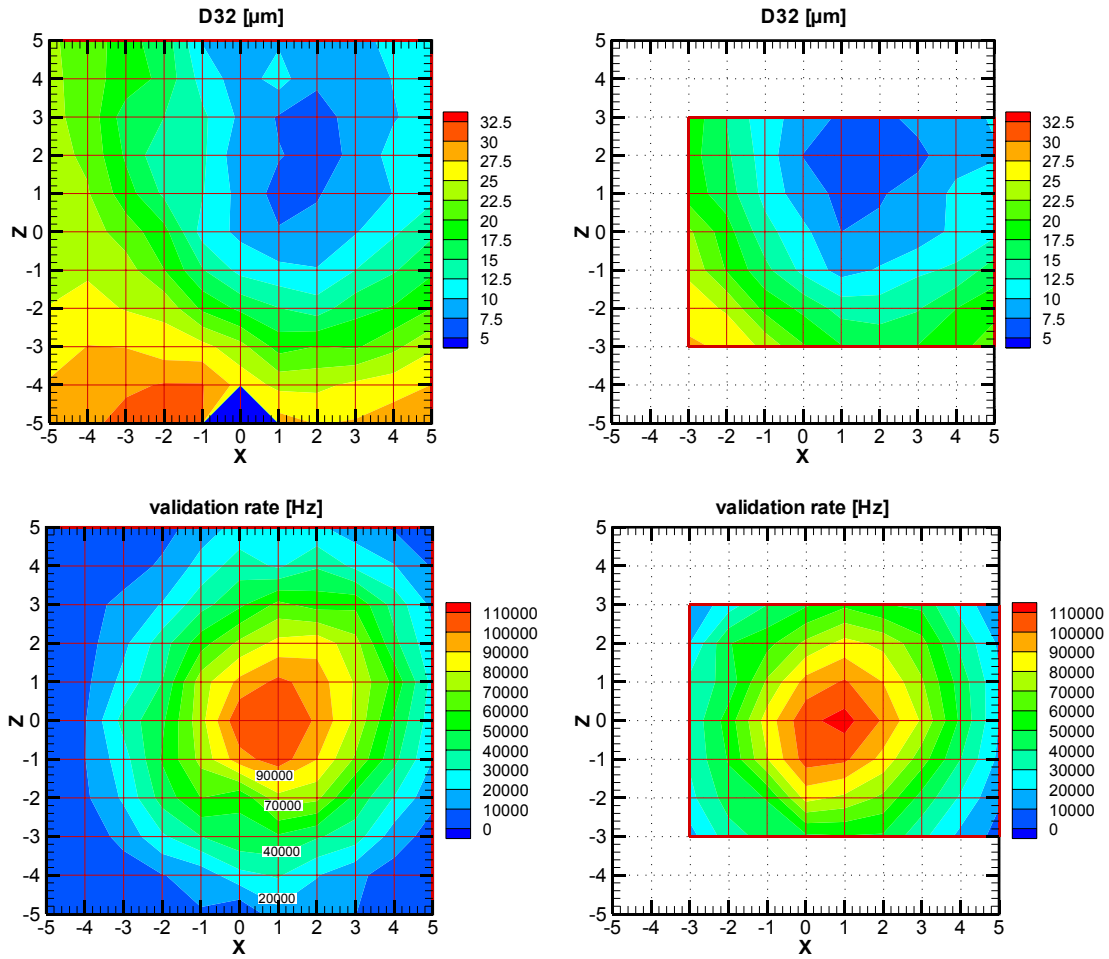


Abb. A.4. Reproduzierbarkeit des Sprays-Betriebs. Sauterdurchmesser, an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gemessen. (Ethanol, Blende 100 μm , $p_{\text{EtOH}} = 2,0$ bar (6,24 g/min), $p_L = 1,0$ bar, Messebene 20 mm nach Düsenaustritt)

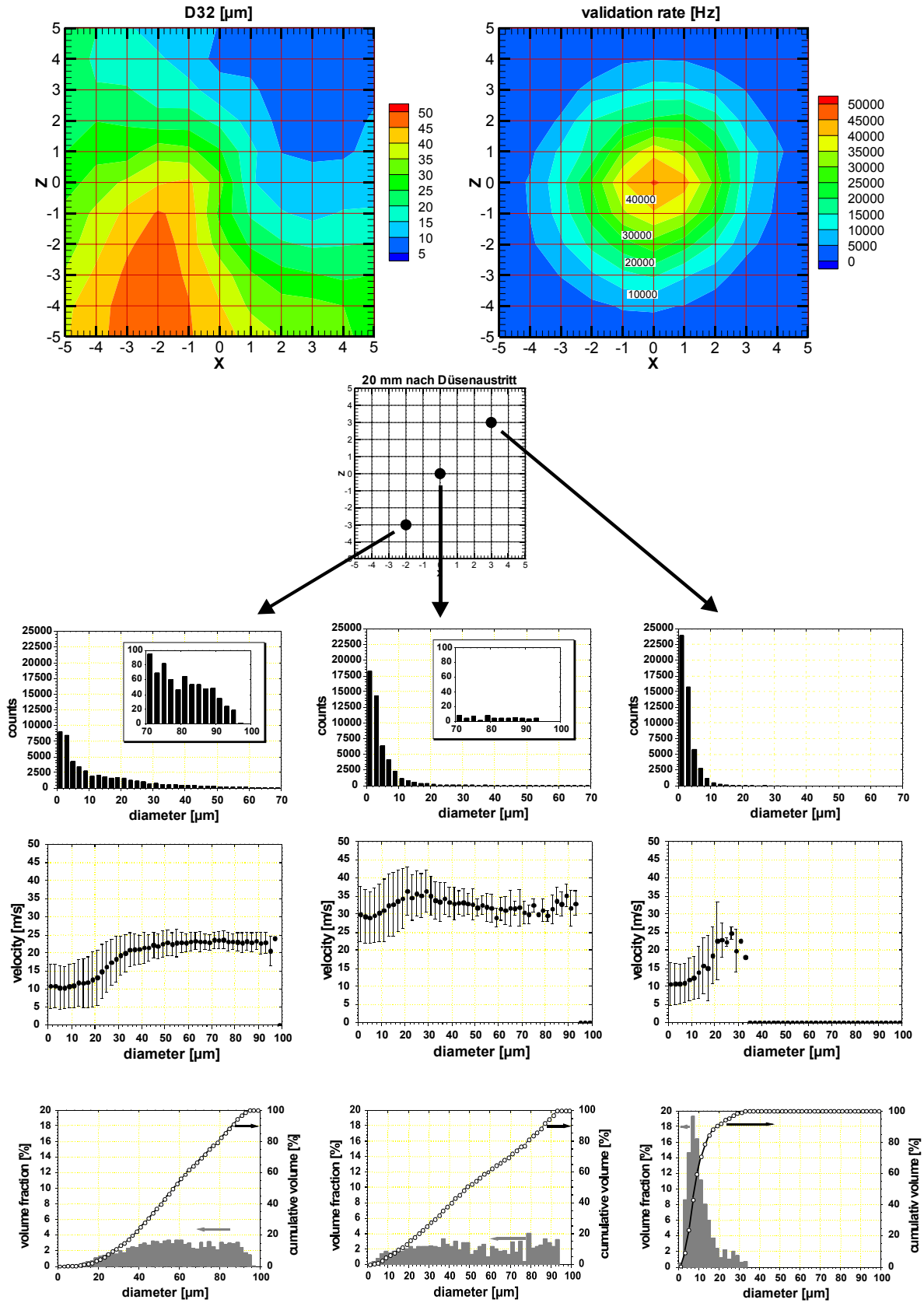


Abb. 4.5. Ethanol spray: Größenklassenaufgelöste Darstellung an ausgesuchten Gitterpunkten (Blende 100 µm, $p_{\text{EtOH}} = 2,0$ bar (6,24 g/min), $p_L = 0,5$ bar, Messebene 20 mm nach Düsenaustritt). Die Luftaustrittsöffnung befand sich in Richtung der Diagonale nach rechts oben (5/5).

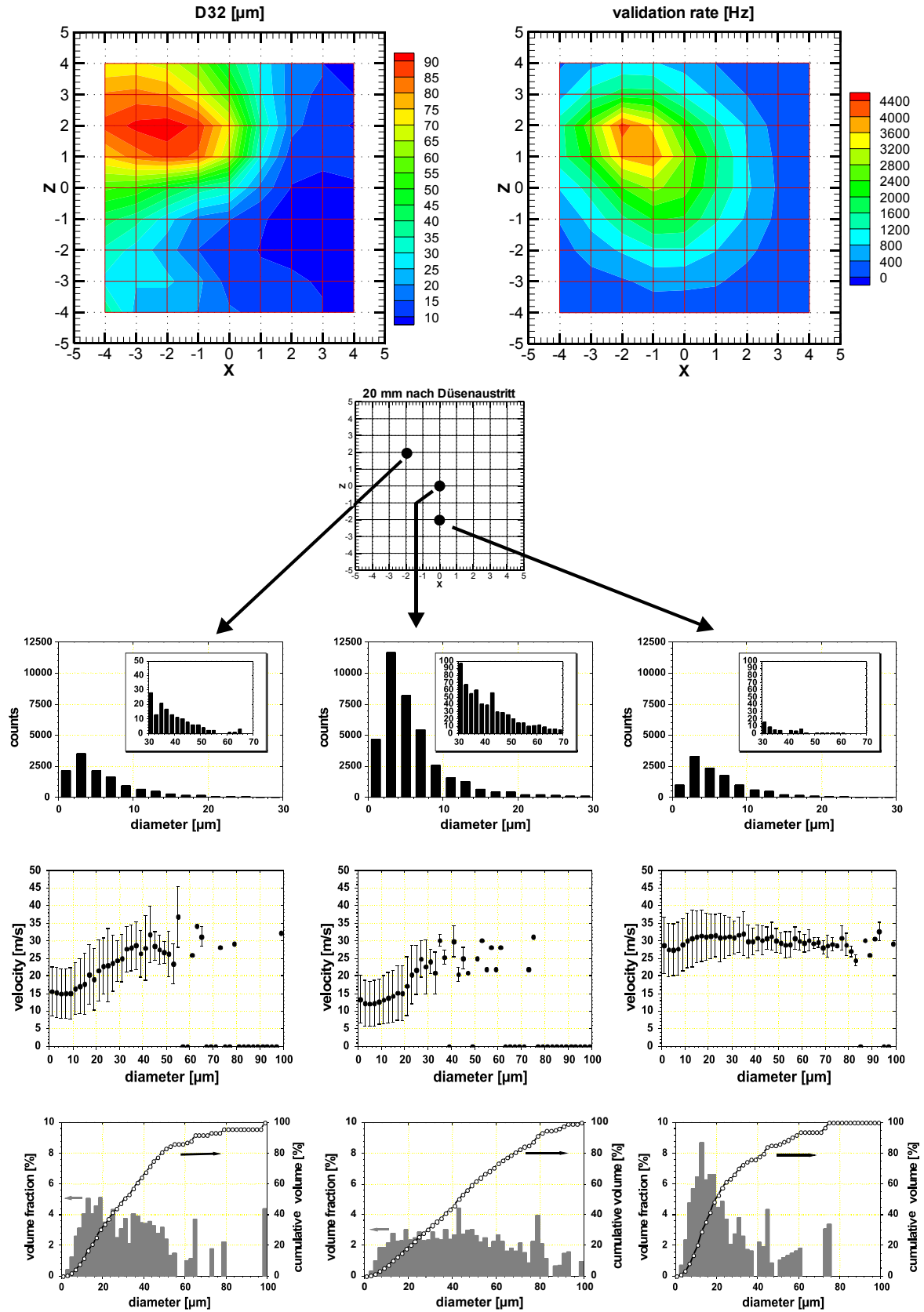


Abb. 4.6. Cobersol B80 Spray: Größenklassen aufgelöste Darstellung an ausgesuchten Gitterpunkten (Blende 100 µm, pCobersol = 2,0 bar (6,16 g/min), $p_L = 0,5$ bar, Messebene 20 mm nach Düsenaustritt). Die Öffnung der Zerstäubungsluft befand sich unten (0/-5).

B Fluoreszenztracer

In den folgenden Tabelle finden sich weitere mögliche Fluoreszenzmarker und die wichtige Eigenschaften für den Einsatz in Kraftstoffsprays, soweit Daten verfügbar waren.

B.1 Aromatische Verbindungen

Tabelle B.4. Aromatische Verbindungen, die als Laserfarbstoffe Verwendung finden. Siehe dazu auch [Brackmann].

Tracer	Absorption (@ λ_{exc}) [10 ⁴ l/mol*cm]				Emission [nm]	Quanten- ausbeute	Lsg.-Mittel hydrophob/ hydrophil	Schmelz punkt [°C]	Koch- punkt [°C]	CAS- Nr.	Bemer- kung
	266	280	308	355							
BBQ (BiBuQ)	1	2	5,4	0,5	370-405	0,11	x/(x)				s. Kap. 4.1.2
BMQ	3	3,2	0,7	-	335-375	0,09	x/-				
DMQ	2,5	3,7	2	-	350-375	0,09	x/-				
PBBO	1,2	1,5	2,7	1,7	385-420	0,07	x/-				
PBD	1,1	2,2	3,5	-	355-390	0,04	x/x	170		852- 38-0	
Polyphenyl 1	1,5	3	5	-	365-405	0,12	-/x				
PPF 2,5-Diphenyl-Furan		0,7	2,7	-	340-460	1,0	x/x	88		955- 83-9	s. Kap. 4.1.2
PPO (2,5-Diphenyl-Ooxazol)	0,7	2	2,8	-	360-380	<0,025	x/x				
PQP (p-Quaterphenyl)	1,1	2,8	3,5	-	360-390	0,11	x/				
PTP (p-Terphenyl. 1,4-Diphenyl-Benzol)	2,4	3,0	1	-	330-360	0,05- 0,14	x/-				
QUI	1,3	2,3	6	0,4	370-405	0,11	x/				
Quinolon 390 (LD390)			0,7	4,4	360-450		/x				[Bayra ktar 2001]
TBS	1	2	6,5	1,3	365-410	0,11	x/				
TMI	2	3,6	3,6	-	355-395	0,11	x/				
TMQ	3,8	2,8	-	-	340-360	0,01	x/-				

Tabelle B.5. andere aromatische Verbindungen

Tracer	Absorption (@ λ_{exc}) [10 ⁴ l/mol*cm]				Emission [nm]	Quanten- ausbeute	Lsg.-Mittel hydrophob/ hydrophil	Schmelz- punkt [°C]	Koch- punkt [°C]	CAS- Nr.	Bemer- kung
	266	280	308	355							
1,1-Binaphthyl	0,8	1,4	0,5		320-460	0,77	x/	145	360	604-53-5	
1,1-Diphenyl-Ethylen	0,8	0,1	-	-	285-390		x/	6	270	622-15-1	<4°C lagern
1,2-Diphenyl-Acetylene	0,18	2,52	0,04	-	280->450			60	170 ^a	501-65-5	
1,3,5-Triphenyl-Benzol	3,9	1,2	-	-	320-420	0,27	x/	174	460	612-71-5	
1,4-Diphenyl-Butadiene (PPB)	0,29	0,64	2,09	0,57	330-500			153	350	886-65-7	
11H-Benzo(b)Fluoren	4,65				320-440		x/	210	^m	243-17-4	
1-Naphtol	0,16	0,37	0,37		315-410	0,21	x/x	96	279	90-15-3	^{e, f}
2,3-Dimethyl-Naphtalin	0,49	0,6			315-390	0,38	/x	105	269	581-40-8	
2-Methyl-Anthracen	3,5				375-500		x/	204	^m	613-12-7	^e
2-Phenyl-Naphtalin	11				320-450		x/		^m		
4,5-Methylen-Phenanthren	1,6				330-425 260-500 ^v		x/	115	^m	203-64-5	
4-Benzyl-Biphenyl	1,8	0,4	-	-	290-370	0,2	x/	85	^m	613-42-3	
4-Biphenyl-Ether	2,3	1,1	-	-	300-385	0,09	x/		^m		
4-Vinyl-Biphenyl	2,45	2,8	0,4		305-410	0,61	x/		^m		
9,10-Diphenyl-Anthracen	-	-	-	0,9	385-530		x/	250	^m	1499-10-1	
9-Methyl-Anthracen	1,5				375-520		x/	79	196 ^b	779-02-2	
9-Vinyl Anthracen				0,5	390-530	0,76	x/	65	64 ^c	2444-68-0	<4°C lagern
Acenaphten	0,26	0,63	0,24		310-390	0,6	x/	93	279	83-32-9	^{g, j}
Acridin Orange	4,59	3,4	4,8	0,22	430-750			165	^m	10127-02-3	^{h, i, j}
Anisol (Methyl-Phenyl-Ether)	0,16	0,18	0,29	-	280-340	0,29	x/x	-37	154	100-66-3	^{g, j}
Anthracen	0,2	-	-	0,65	375-540	0,36	x/x	217	340	120-12-7	^f

Tabelle B.5. Fortsetzung

Anthranilsäure	-	0,003	0,12	0,38	365-520	/x	146	^m	88-68-6	^{g, l}	
Azulen			0,12	0,06	345-450	x/	100	242	275-51-4		
Benzo(a)Pyren	4,91				375-525 340- >600 ^v	x/	178	495	50-32-8	^h	
Carbazol			0,32		325-410	0,38	x/x	245	355	86-74-8	^e
Chrysen + Gasphase	9,6				340-480		x/	254	448	218-01-9	^{h, k}
Coronen	0,45				380-540 350-550 ^v		x/	439	525	191-07-1	^h
Diphenyl	0,8	0,18	-	-	290-380	0,17	x/	58	184 ^d	3218-36-8	^{g, l}
Diphenyl-Ether	0,165	0,185	-	-	280-345	0,03	x/	28	259	101-84-8	^{g, l}
Ethyl-p-Dimethyl- Aminobenzoate	0,18	0,79	2,29	-	295-450			64	^m	10287-53-3	
Fluoren	1,8	6,0			295-370	0,8	x/	115	298	86-73-7	
Fluoranthren + Gasphase	0,95				380->600 360->600		x/	110	384	206-44-0	^{e, Kap. 4.1.2}
Indolin	0,5	0,54			290-440		-/x	-21	220	496-15-1	^e
Naphtalin	0,5	0,32	-	-	305-390	0,23	/x	80	218	91-20-3	^{e, j}
Perylen	0,9 0,9 ^v	0,18	0,04	0,22	420-570 340-600 ^v		x/	278	^m	198-55-0	^{e, k}
Phenanthren	4,8				320-480 260-500 ^v		x/	100	336	85-01-8	^{e, k}
p-Methyl-Anisol	0,08	0,2	-	-	285-350	0,26	x/x		174	104-93-8	^e
Pyren	1,8 1,35 ^v	0,15	1,22	0,22	340-480 300-550 ^v		x/	150	393	129-00-0	
Salicylsäure, Natriumsalz	0,03	0,18	0,26	-	355-500		?/x		200	54-21-7	^{e, f}
Stilben	1,28	2,42	2,73	-	305-450			122	307	103-30-0	trans-Stilben

a: 12 Torr, b: 19 Torr, c: 10 Torr, d: 11 Torr

e: gesundheitsschädlich, f: lichtempfindlich, g: reizend, h: giftig, j: hygroskopisch, k: karzinogen, l: umweltgefährdend

m: kein definierter Siedepunkt vorhanden

v: Signal aus Gasphase

B.3 Amine

Tabelle B.6. Amine

Tracer	Absorption (@ λ_{exc}) [10 ⁴ l/mol*cm]				Emission [nm]	Quanten- ausbeute	Lsg.-Mittel hydrophob/ hydrophil	Schmelz- punkt [°C]	Koch- punkt [°C]	CAS- Nr.	Bemer- kung
	266	280	308	355							
1-Naphtyl-Amin	-	0,16	0,48		335-475	0,46	x/x	48	^c	134- 32-7	^{a,b}
Triphenyl-Amin	0,38	1,4	-	-	330-440	0,03	x/-	126	347	603- 34-9	

a: giftig, b: umweltgefährdend

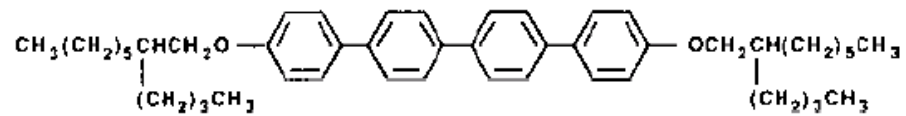
c: kein definierter Siedepunkt vorhanden

C Strukturformeln

Strukturformeln der in Kapitel 4 besprochenen Tracer

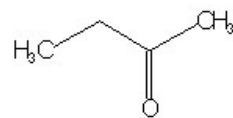
BBQ (4,4-Bis-(2-butyloctyloxy)-p-quaterphenyl)

$C_{48}H_{46}O_2$



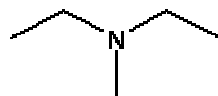
2-Butanon (Ethylmethylketon)

C_4H_8O



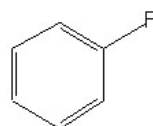
DEMA (Diethylmethylamin)

$C_5H_{13}N$



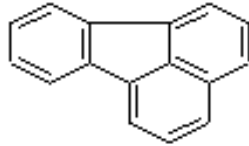
Fluorbenzol

C_6H_5F



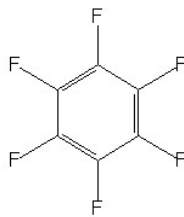
Fluoranthren

C_xH_x



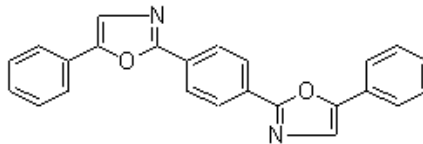
Hexafluorbenzol

C_6F_6



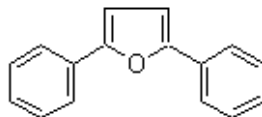
POPOP (1,4-Bis(5-phenyl-2-oxazolyl)benzol)

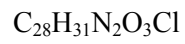
$C_{24}H_{16}N_2O_2$



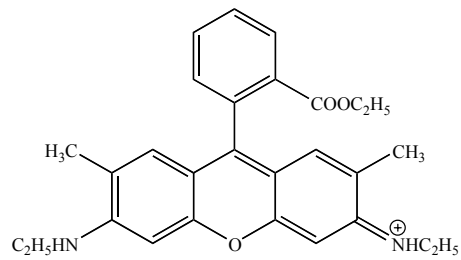
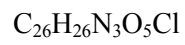
PPF (2,5-Diphenylfuran)

$C_{16}H_{12}O$

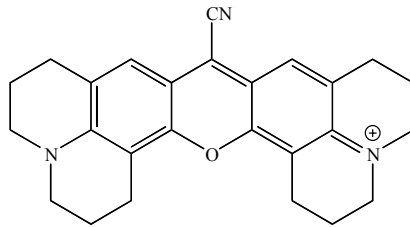


Rhodamin 6G

Struktur des Kations:

Anion: ClO_4^- **Rhodamin 800**

Struktur des Kations:

Anion: Cl^-

D PDA-Messungen im Hochtemperatur-Hochdruckkanal

In diesem Abschnitt werden zusätzliche Messungen zur Charakterisierung der Spray-Eigenschaften des in Kap. 4.3.2 verwendeten Druckzerstäubers gezeigt. Bei allen Messungen zu den vier Betriebszuständen der temperierbaren Hochdruckzelle wurde der aromatenfreie Mehrkomponenten-Ersatzkraftstoff Cobersol B80 (s. auch Kap. 4.1.1.6) verwendet.

D.1 Spraysymmetrie

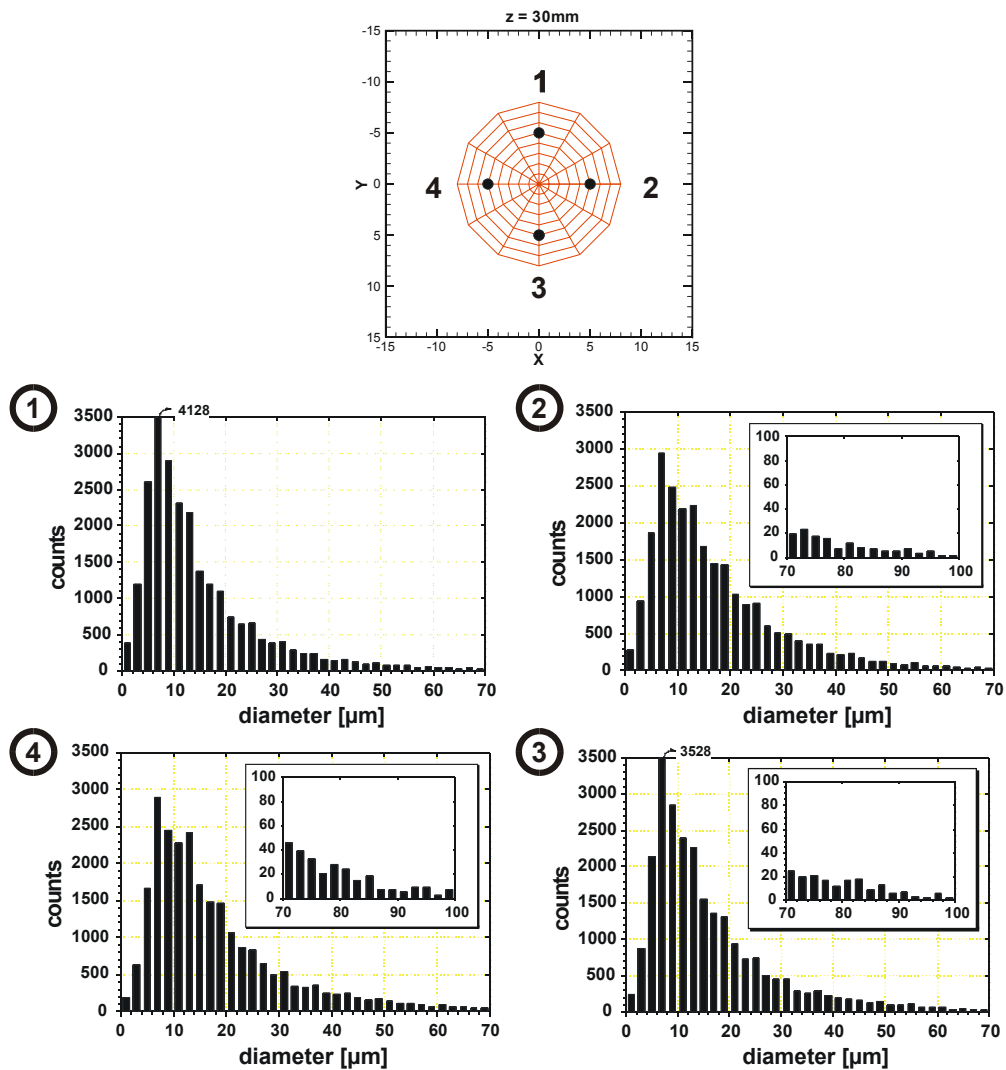


Abb. D.7. Anzahlverteilung einiger Einzelmessungen. 30 mm nach Düsenaustritt ($p_L = 3\text{ bar}$, $T_L = 276\text{ K}$, $v_L = 50\text{ m/s}$)

Betrachtet man die Darstellung der Tropfenhäufigkeit für einige ausgewählte Einzelmessungen nach Größenklassen sortiert, so findet man einen leicht erhöhten Anteil der kleinen Tropfengrößensklassen in vertikaler Richtung (Messpunkte 1 und 3). Im wesentlichen jedoch kann man die Verteilung der Größenklassen als radialsymmetrisch bezeichnen.

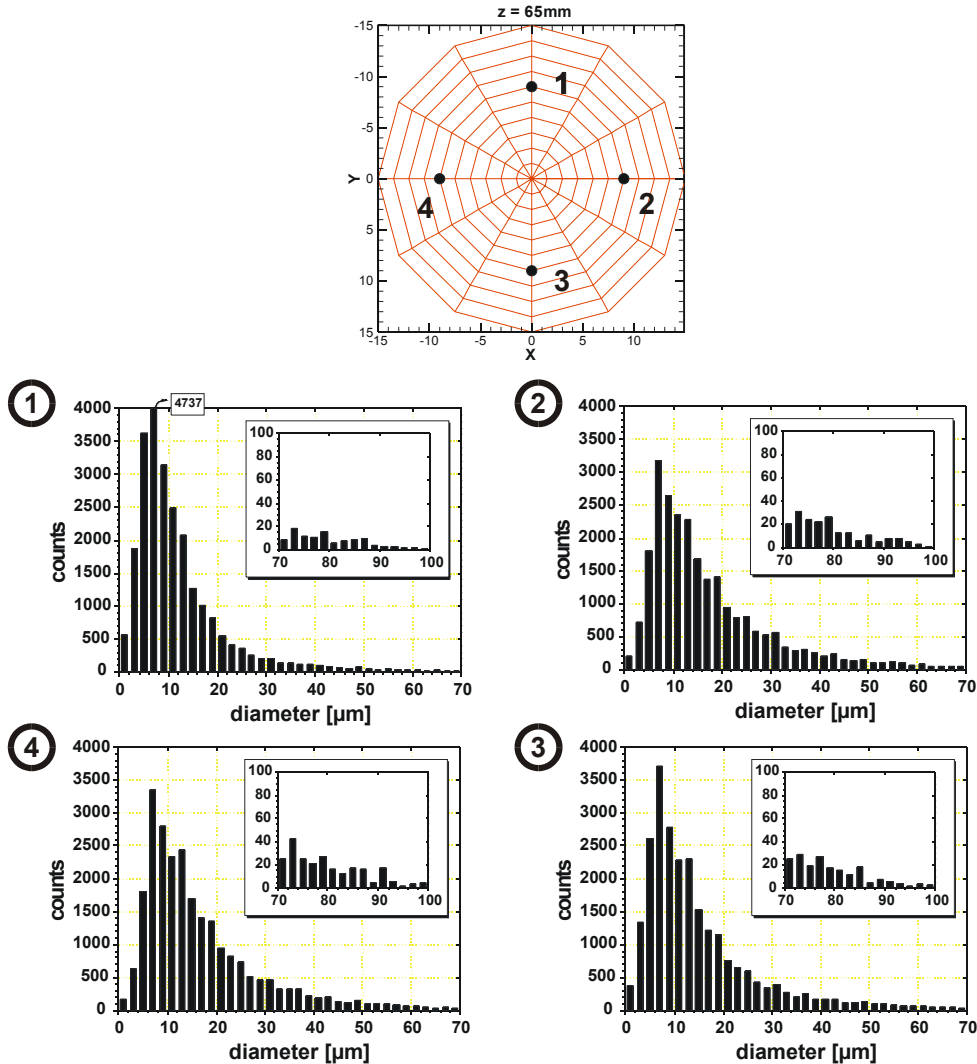


Abb. D.8. Anzahlverteilung von Einzelmessungen 65 mm nach Düsenaustritt ($p_L = 3$ bar, $T_L = 276$ K, $v_L = 50$ m/s)

Bei den beiden Messebenen 30 und 65 mm stromabwärts sind jeweils in konstantem radialen Abstand die Anzahlverteilungen dargestellt. In Abb. D.8 wurde der radiale Abstand von der Mitte so gewählt, dass die Messpunkte in etwa denen von Abb. D.7 entsprechen, die wegen der Spraydispersion nach außen gewandert sind. Es findet keine qualitative Änderung gegenüber der vorigen Messebene statt. Zur weiteren detaillierten Betrachtung kann man sich also auf die Untersuchung in einer Raumrichtung beschränken.

Die Anzahlverteilung sagt nicht alles aus. Welche Bedeutung der auf den ersten Blick geringe Anteil von Durchmessern mit mehr als $40 \mu\text{m}$ für die Volumenflussmessung hat, wird erst in Abb. D.9 deutlich. Dort ist zusätzlich noch der Volumenanteil der jeweiligen Größenklassen berücksichtigt. Will man aus den Messungen den Volumenfluss des Sprays durch die Messebene bestimmen, so muss man alle Durchmesserklassen berücksichtigen. Die vollständige Erfassung der wenigen großen Tropfen kann für das Messverfahren ein Problem darstellen (s. Kap 4.3.2).

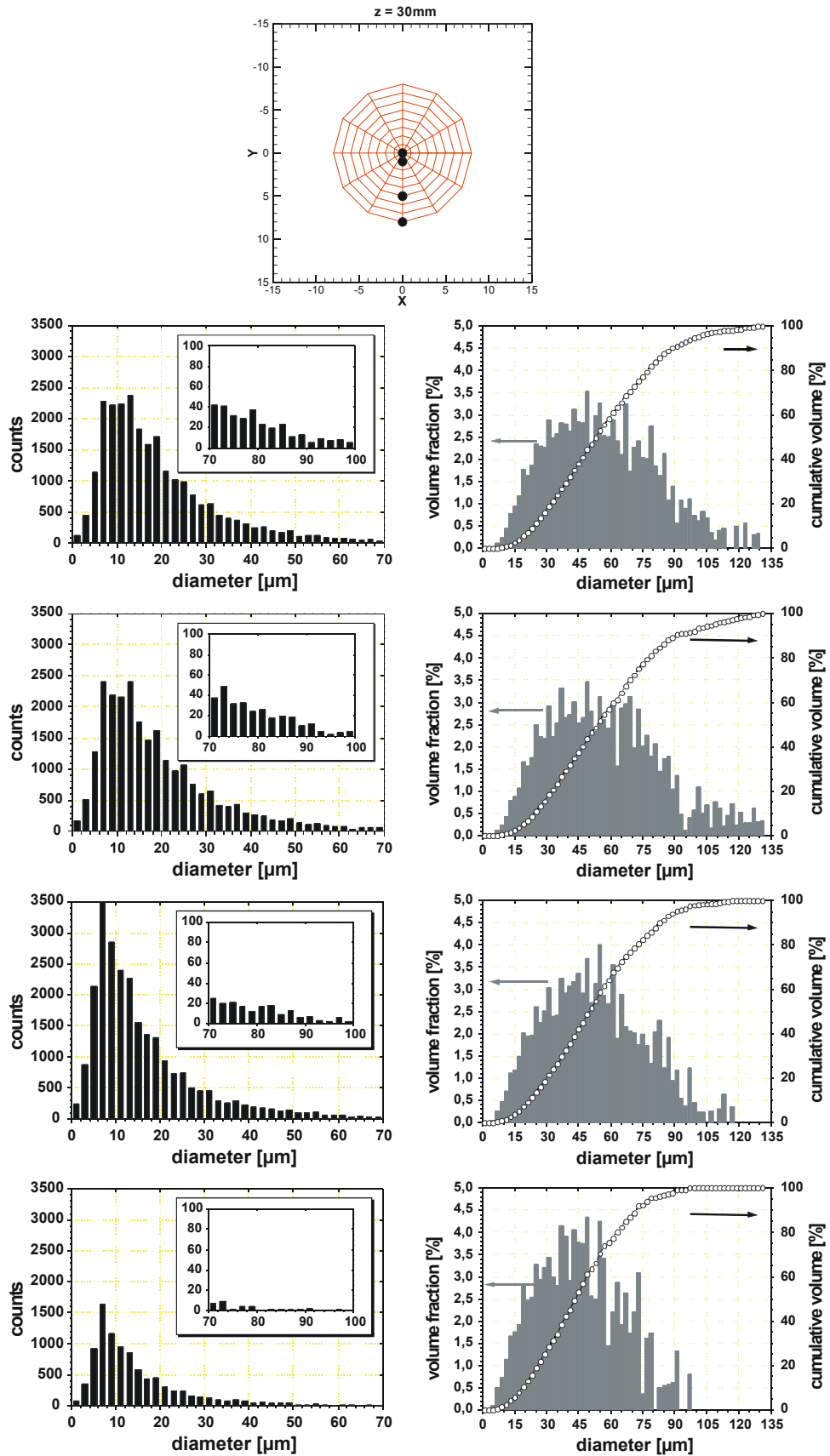


Abb. D.9. Anzahl und Volumenverteilungen nach Größenklassen für ausgewählte Messpunkte 30 mm nach Düsenaustritt ($p_L = 3\text{ bar}$, $T_L = 276\text{ K}$, $v_L = 50\text{ m/s}$). Der Übersichtlichkeit wegen wurde in den Diagrammen der Anzahlverteilung der maximale Durchmesser begrenzt

Bei diesen Betriebsbedingungen wird durch niedrige Relativgeschwindigkeit bei der Zerstäubung ein polydisperses Spray mit einer breiten Tropfengrößenverteilung erzeugt. Dies bedeutet vor allen Dingen eine lange Verdampfungszeit der großen Tropfen. Bei einer Anwendung der Düse in einer Brennkammer würde dies eine rasche Durchmischung von Kraftstoff und Luft verhindern.

Weiterhin zeigt Abb. D.9, dass der Anteil der großen Tropfen nach außen hin abnimmt, da die kleinen Tropfen der für die Spraydispersion verantwortlichen Luftströmung besser folgen können.

D.2 Sprayentwicklung bei veränderten Umgebungsbedingungen

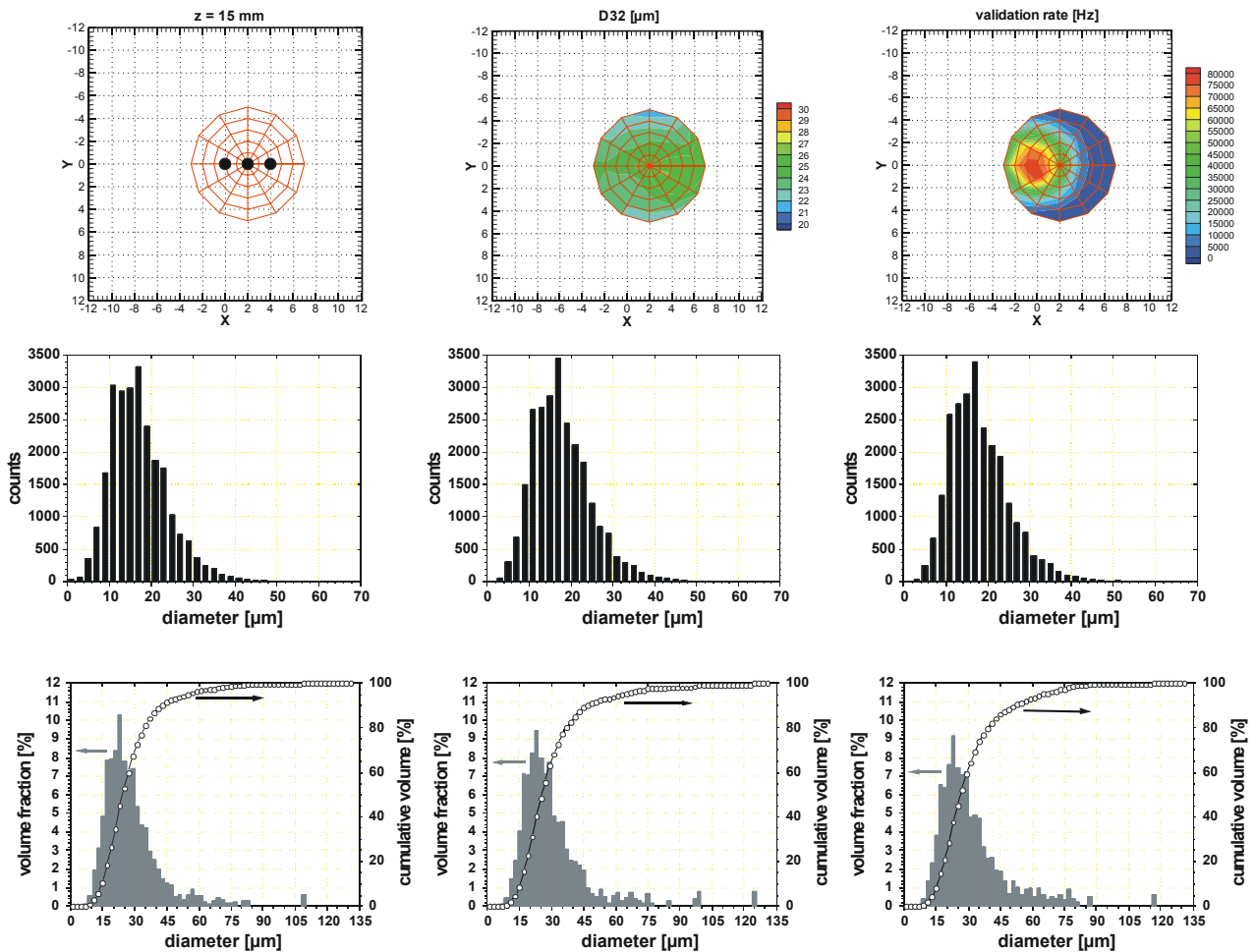


Abb. D.10. Sauterdurchmesser und validierte Datenrate (oben), Anzahlverteilung (Mitte) und Volumenanteil nach Größenklassen (unten) bei Messebene 15 mm nach Düsenaustritt. ($p_L = 16$ bar, $T_L = 740$ K, $v_L = 50$ m/s). Die größenklassenabhängige Darstellung der drei Einzelmessungen entsprechen den oben links markierten Gitterpunkten (von links nach rechts)

Bei Betriebspunkt 2 (Abb. D.10– Abb. D.12) liegen ganz andere Verhältnisse für die Zerstäubung vor als bei Betriebsbedingung 1 (keine Luftvorheizung). Höherer Druck und Temperatur führen zu anderer Luftdichte und die Oberflächenspannung des Kraftstoffs sinkt mit steigender Temperatur der Flüssigkeit. Eine Folge davon ist eine feinere Zerstäubung, es finden sich kaum Tropfen mit Durchmessern größer als $100 \mu\text{m}$ und rund 90% des Volumens befindet sich in Tropfen mit Durchmessern kleiner als $50 \mu\text{m}$. Demzufolge ist auch der Sauterdurchmesser (SMD) klein.

Mit fortschreitender Verdampfung des Sprays steigt der SMD nur wenig an. Weiterhin ist auffallend, dass sich die Verteilung der relativen Häufigkeiten der einzelnen Durchmesser kaum ändert. Die kleinen, schnell verdunstenden Durchmesserklassen werden also eine Zeit lang von den großen Klassen wieder aufgefüllt.

Im vorliegenden Fall ändern sich auch die Anteile großer und kleiner Tropfen nicht zwischen den inneren und äußeren Positionen. Alle vorhandenen Tropfengrößen können fast gleich gut der Strömung folgen, eine Dispersion wie bei der Zerstäubung in kalter Strömung liegt nicht vor.

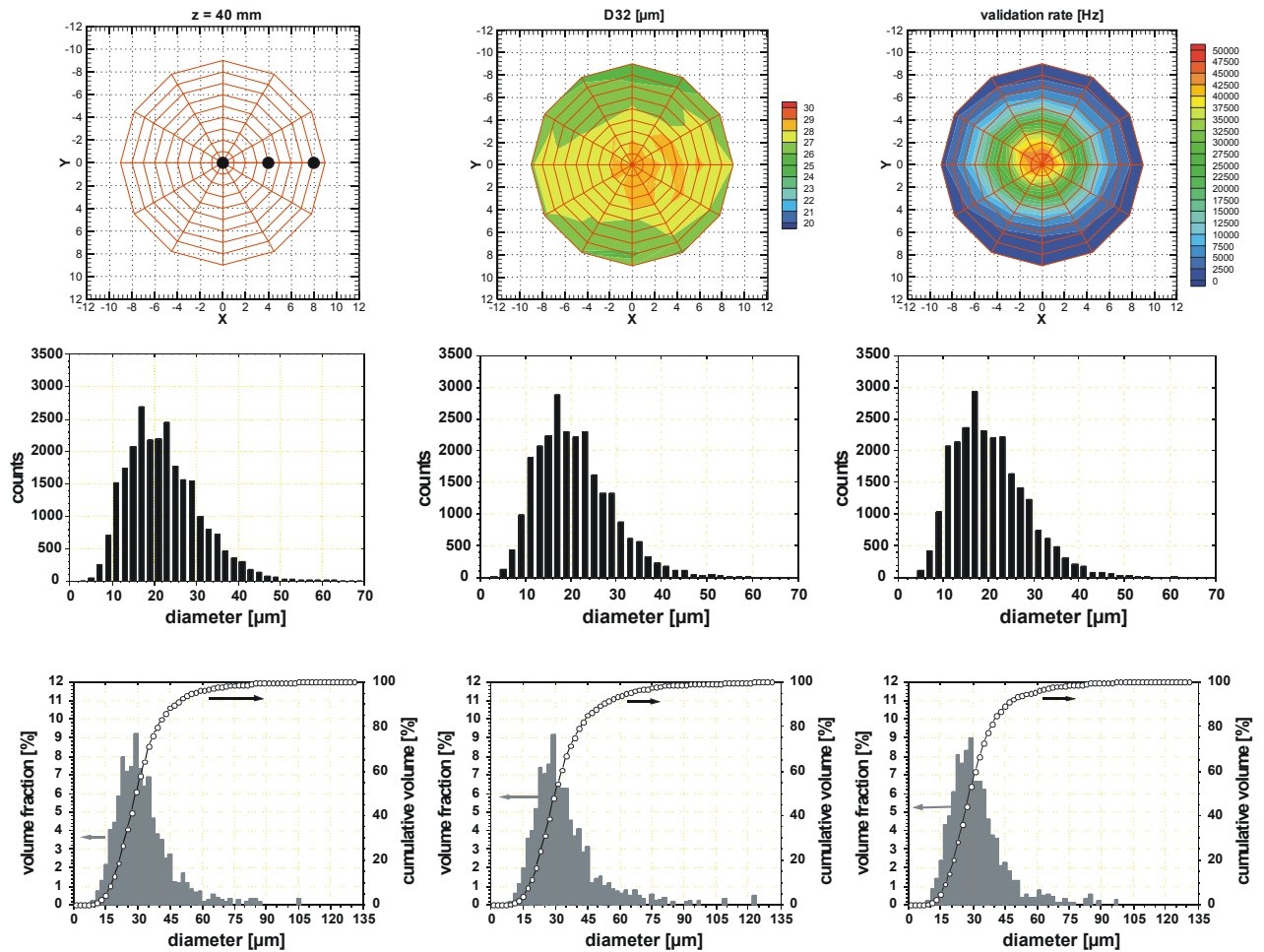


Abb. D.11. Sauterdurchmesser und validierte Datenrate (oben), Anzahlverteilung (Mitte) und Volumenanteil nach Größenklassen (unten) bei Messebene 40 mm nach Düsenaustritt. ($p_L = 16$ bar, $T_L = 740$ K, $v_L = 50$ m/s). Die größenklassenabhängige Darstellung der drei Einzelmessungen entsprechen den oben links markierten Gitterpunkten (von links nach rechts)

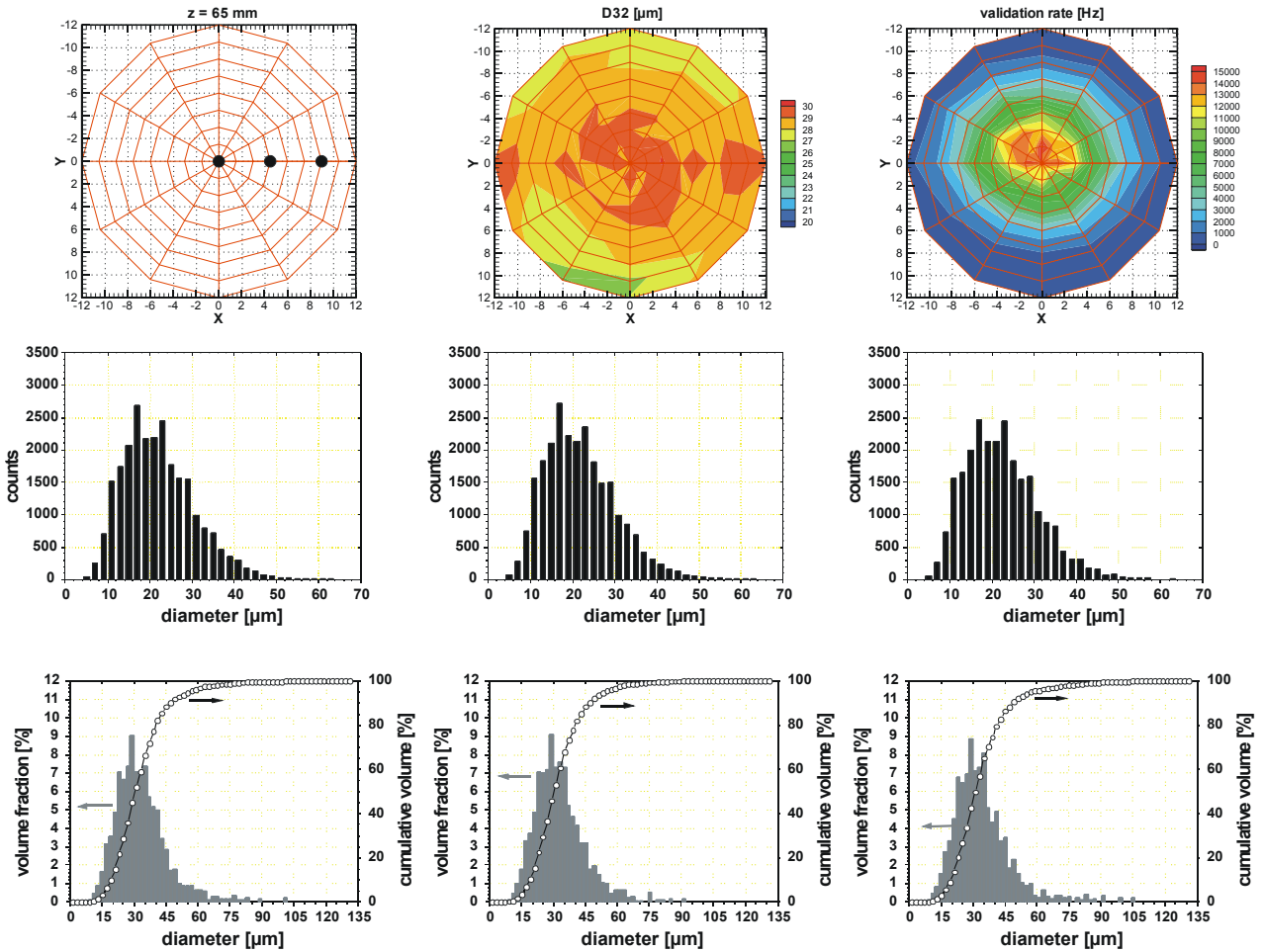


Abb. D.12. Sauterdurchmesser und validierte Datenrate (oben), Anzahlverteilung (Mitte) und Volumenanteil nach Größenklassen (unten) bei Messebene 65 mm nach Düsenaustritt. ($p_L = 16$ bar, $T_L = 740$ K, $v_L = 50$ m/s). Die größenklassenabhängige Darstellung der drei Einzelmessungen entsprechen den oben links markierten Gitterpunkten (von links nach rechts)

Die Luftdichte und der Druck im Kanal nimmt von Betriebspunkt 4 über 3 zu 2 hin zu. Dies führt zu einer feineren Zerstäubung des Sprays, der Anteil der großen Tropfen ($d > 100 \mu\text{m}$) nimmt ab und der SMD wird insgesamt kleiner und ist gleichmäßiger über die Sprayfläche verteilt.

Betriebspunkt 3 und 1 stimmen in der Luftdichte überein, unterscheiden sich aber in der Lufttemperatur. Bei der hohen Lufttemperatur findet in der Düse schon eine Erwärmung des Kraftstoffs statt. Die reduzierte Oberflächenspannung bei höherer Flüssigkeitstemperatur führt ebenfalls zu einer feineren Zerstäubung, der SMD ist insgesamt kleiner und im Spray homogener verteilt.

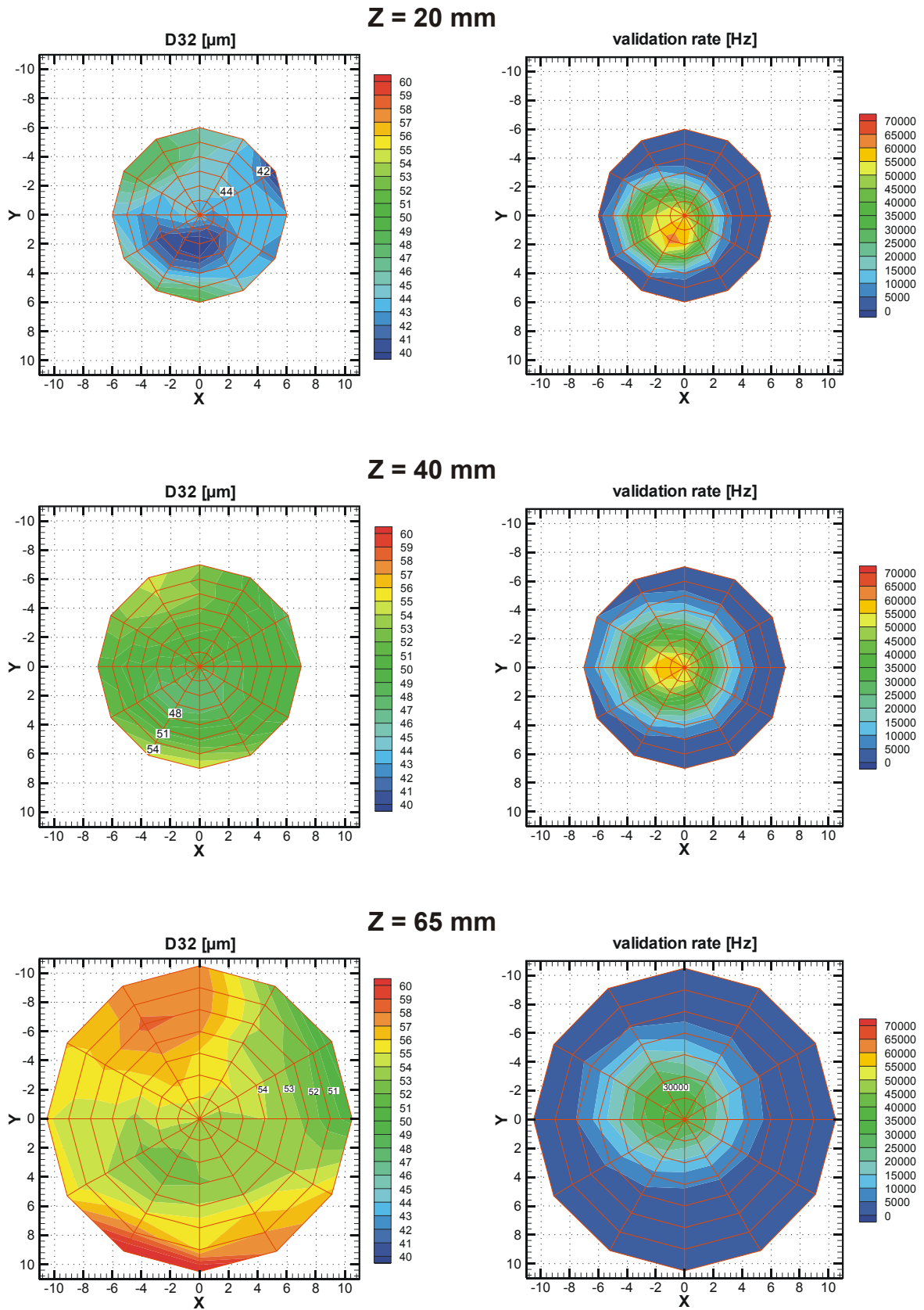


Abb. D.13. Sauterdurchmesser bei Betriebspunkt 4 ($p_L = 3 \text{ bar}$, $T_L = 670 \text{ K}$, $v_L = 50 \text{ m/s}$) und die Datenrate der validierten (nach Prüfung zur Auswertung zugelassenen) Ereignisse

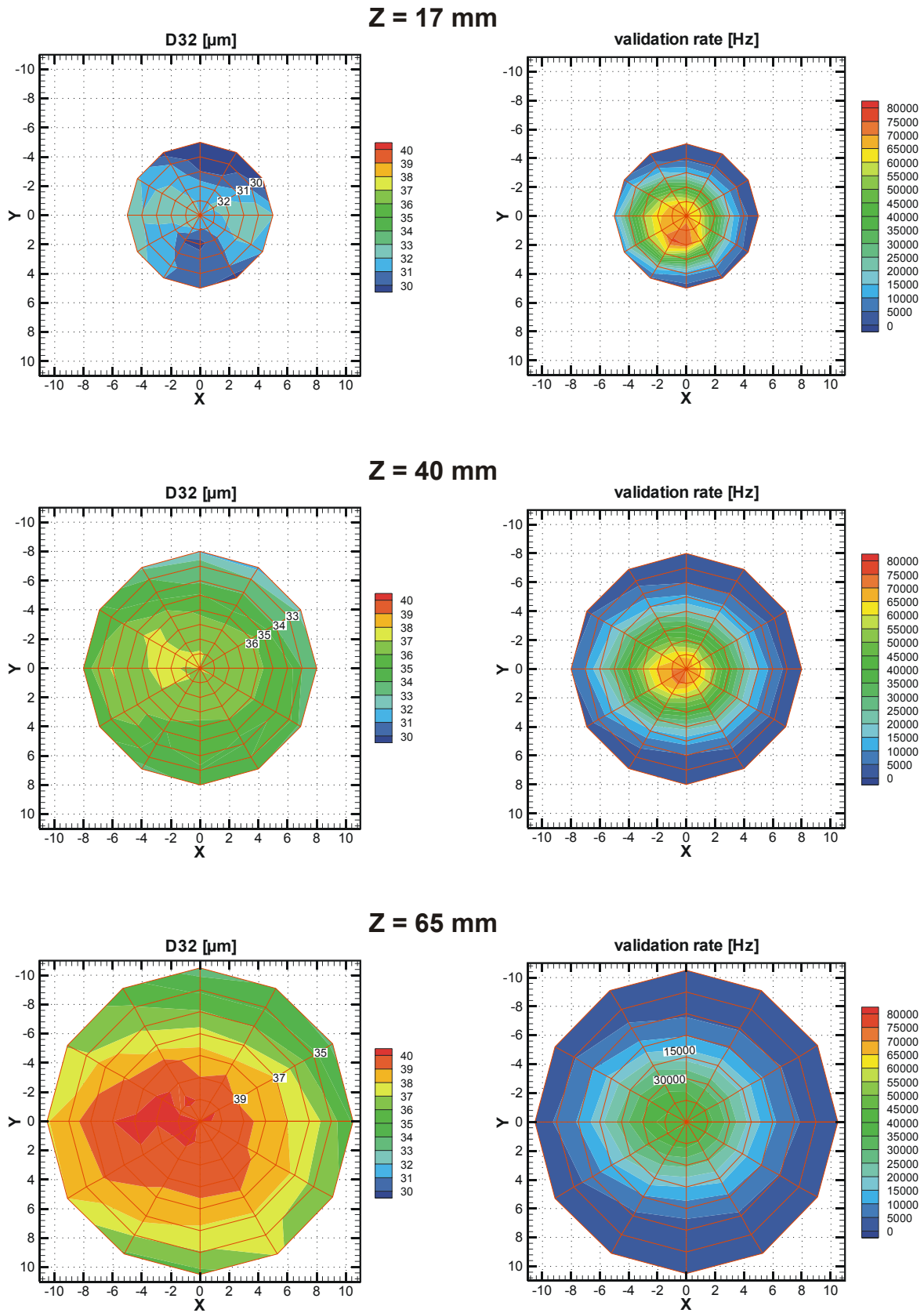


Abb. D.14. Sauterdurchmesser bei Betriebspunkt 3 ($p_L = 7,7$ bar, $T_L = 670$ K, $v_L = 50$ m/s) und validierte Datenrate

E Absorptionsmessung im Spray

E.1 Experiment und Datenauswertung

Um die aktuelle Farbstoffkonzentration an jeder Messebene im Spray auch nach Verdampfung bestimmen zu können, sollte der vom Tracer absorbierte Lichtanteil gemessen werden. Als Lichtquelle diene eine kollimierte Xenon-Lampe (*L.O.T. Oriol, Modell 6254*) deren Licht über zwei Alu-Spiegel in den Kanal gelenkt wird. Wegen des begrenzten Platzangebots musste die Lichtquelle etwas abseits positioniert werden und erforderte die Umlenkung. Die Lampe bzw. der Einkoppelspiegel, Spray und Spektrometer liegen auf einer Linie, es wird die Lichtschwächung durch den Einfluss der zerstäubten Flüssigkeit gemessen. Dabei bleibt die Ortsauflösung in einer Dimension (senkrecht zum Lichtweg und zur Strömungsrichtung) erhalten. Der Vergleich von Messungen (1) ohne Spray, (2) mit Spray, aber noch ohne Tracer und (3) mit Tracer dotiertem Spray liefert die Information über die Farbstoff-Konzentration.

Dem liegt folgende Modellvorstellung zugrunde: trifft Licht auf einen Tropfen, so wird ein Teil des Lichts an den Tropfen gestreut und daher abgelenkt, ein Teil wird beim Durchgang durch den Tropfen um einen Teil abgeschwächt aber auch beim Ein- und Austritt aus dem Tropfen gebrochen, es wird ebenfalls aus dem Probevolumen abgelenkt. Im Mittel sollte aber genau soviel Intensität aus dem Messvolumen (Abbildung des Spektrometerschlitzes, Schlitzweite 300 μm) heraus- wie hineingestreut werden. Dieser zusätzliche, durch Absorption verursachte Anteil zur Lichtschwächung ist proportional zur aktuell am Messort im Spray enthaltenen Tracermenge. Voraussetzung für das Funktionieren des Absorptionsverfahrens ist die Temperaturunabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts und auch in der Gasphase darf keine Absorption stattfinden.

Ganz allgemein ist bei Extinktion (Lichtschwächung) die Reduktion der Intensität proportional zur Schichtdicke x (Absorptionsstrecke), der Teilchendichte n der Streuer/Absorber und deren Wirkungsquerschnitt σ , die differenzielle Formulierung lautet

$$-dI/I = \sigma \cdot n \cdot dx. \quad (\text{E.3.})$$

Tritt Absorption und Streuung gleichzeitig auf, so setzt sich der Wirkungsquerschnitt σ additiv aus dem Absorptions- und Streuquerschnitt (σ_A bzw. σ_S) zusammen. Im vorliegenden Fall eines dotierten Sprays sind dies der Absorptionsquerschnitt der Tracermoleküle und der Streuquerschnitt der Tropfen. Die integrale Formulierung von Gl. E.3. lautet dann

$$\frac{I_T}{I_{0,T}} = e^{-(\sigma_S + \sigma_A)n_T x_T}. \quad (\text{E.4.})$$

Dabei ist

$$\sigma_A = \varepsilon \cdot C_T \cdot V_{T,eff}. \quad (E.5.)$$

ε molarer Extinktionskoeffizient [l/mol·cm]
 C_T Tracerkonzentration im Tropfen [mol/l]
 $V_{T,eff}$ effektiv absorbierendes Tropfenvolumen

Tritt nur Streuung auf, so ist $\sigma_A = 0$ und der Index T (Tracer) wechselt zu F (Fuel). σ_S wird aus einer Messung ohne Tracer bestimmt und in Gl. E.4. eingesetzt, wobei zu beachten ist, dass die Teilchendichten und Absorptionswege nicht notwendigerweise identisch sind. Damit ergibt sich die durch den Tracer zusätzlich auftretende Absorption nach Umformung zu

$$k \cdot \sigma_A = \frac{n_T \cdot x_T}{n_F \cdot x_F} \Big|_{\lambda > 400nm} \cdot \ln \left(\frac{I_F}{I_{0,F}} \right) - \ln \left(\frac{I_T}{I_{0,T}} \right) \quad (E.6.)$$

mit dem Normierungsfaktor

$$\frac{n_T \cdot x_T}{n_F \cdot x_F} = \frac{\ln \left(\frac{I_T}{I_{0,T}} \right)}{\ln \left(\frac{I_F}{I_{0,F}} \right)}, \quad (E.7.)$$

der in einem Bereich, in dem keine Absorption auftritt ermittelt wird (dort ist $\sigma_A = 0$). Dies ist bei den beiden im Sprayexperiment verwendeten Tracern Fluoranthen und BBQ für Wellenlängen größer 400 nm der Fall.

E.2 Ergebnisse

Bei den verwendeten Tracerkonzentrationen von 200 mg/l für BBQ und 170 mg/l für Fluoranthen ergibt sich rechnerisch bei einer Schichtdicke von 20 μm eine Absorption von 5 bzw. 6%. Da die Mehrzahl der Tropfen einen Durchmesser zwischen 10 und 40 μm aufweist, sollte der Absorptionseffekt messbar sein.

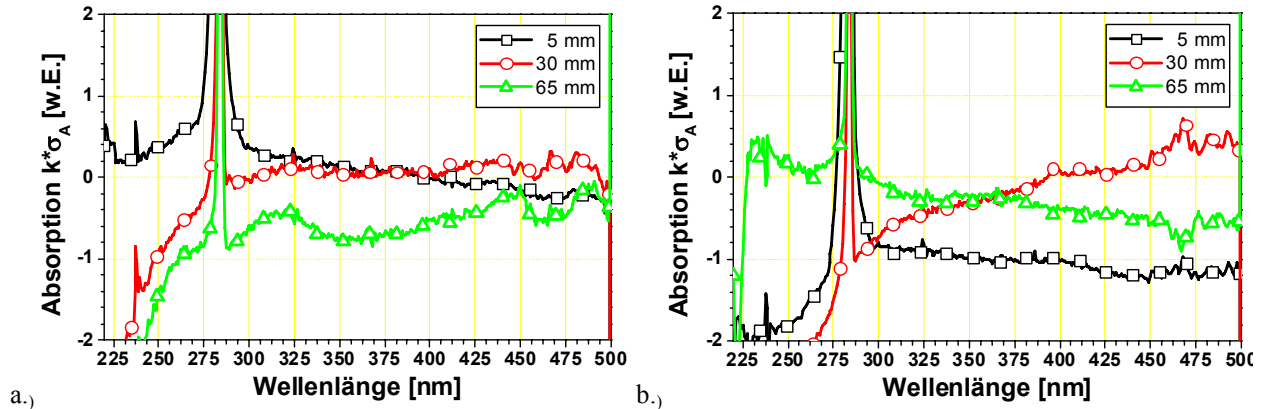


Abb. E.15. Absorptionsprofile nach Gl. E.6. bei kalter Umgebung bei verschiedenen Abständen vom Düsenaustritt (im Diagramm angegeben). (a) BBQ, 265 K und 3 bar (b) Fluoranthen, 276 K und 3 bar. Zum Zeitpunkt der Aufnahme war der Laser nicht abgestellt, den Messungen ist ein starkes Streulichtsignal überlagert (284 nm), das in den Divisionsbildern erhalten bleibt. Der Effekt der Lichtabsorption im Tropfen ist mit dieser Methode nicht messbar

Eine verstärkte Lichtschwächung nach dem Durchgang durch das Spray sollte aufgrund zusätzlicher Absorption durch den Farbstoff im Bereich bis 250–350 nm zu finden sein, Wellenlängen unterhalb 240 nm sind durch die mangelnde Transmission des Fenstermaterials des Kanals einer Messung nicht zugänglich. Die ermittelten negativen Werte sowie das uneinheitliche Verhalten der Absorptionskurven bei ein und demselben Farbstoff legt den Schluss nahe, dass die Auflösung des Detektionssystems nicht ausreicht. Um auszuschließen, dass das Streulicht einen wichtigen Bereich der Absorption überdeckt, seien hier noch zwei Messungen ohne die Überlagerung von Streulicht vorgestellt. Auch hier zeigt sich das gleiche uneinheitliche Verhalten sowie negative Absorptionswerte. Der Absorptionskoeffizient $k \cdot \sigma_A$ aus E.6. muss jedoch positiv sein.

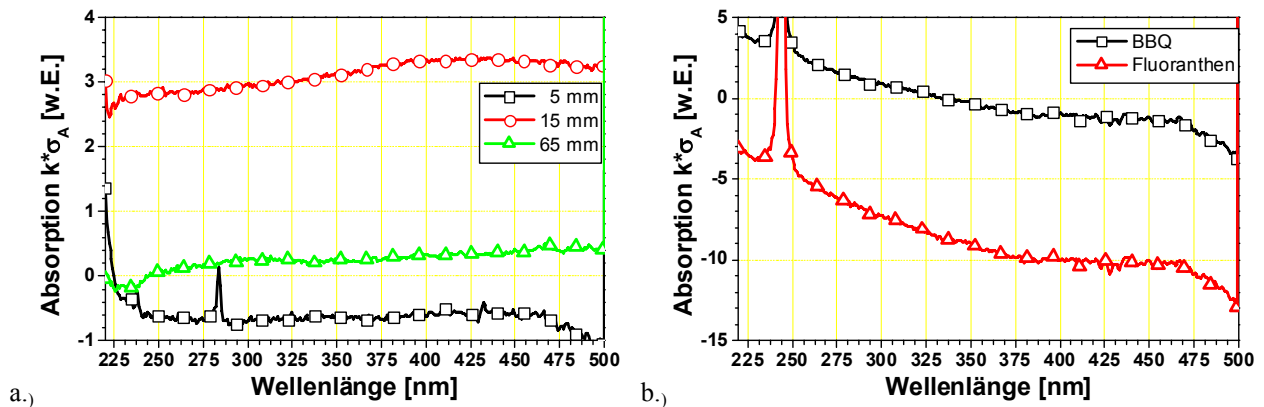


Abb. E.16. (a) Farbstoff: BBQ, 16 bar/740 K. Das kleine Maximum bei Messposition 5 mm stammt von einem Störsignal das zufällig an der Position der Laserwellenlänge liegt. (b) Messposition 5 mm nach Düse, 3 bar/670 K

Der Effekt der Lichtabsorption im Tropfen ist mit dieser Methode nicht messbar. Es wird nur ein sehr kleiner Teil des Lichts absorbiert, denn das Volumen der Tropfen und damit auch die optische Pfadlänge im Spray ist zu gering. Beim Durchgang durch einen Tropfen passiert das Licht zwei gekrümmte Oberflächen und wird beim Eintritt und Austritt aus dem Tropfen gebrochen und daher abgelenkt. Auch ein im Tropfen enthaltener Absorber ändert daran nicht viel. Dieses abgelenkte und geschwächte Licht ist nun vollständig aus dem Probevolumen abgelenkt und zunächst für die Messung verloren. Nur im Falle

von Mehrfachstreuung kann ein durch Absorption reduzierter Lichtstrahl wieder in das Spektrometer gestreut werden. Bei den vorliegenden Sprays war dies nicht zu beobachten.

Außerdem wird die Messung durch den Umstand erschwert, das man eine sehr kleine Signalvariation, die einem großen Signalniveau aufmoduliert ist, messen will. Die Auflösung des Detektionssystems reichte nicht aus, um solch geringe Signalunterschiede zu erfassen.

Literaturverzeichnis

- Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., and Nygren, J., (1999), "UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water", *Talanta* **49**, 99-106.
- Arbeloa, I. L. and Ojeda, P. R., (1982), "Dimeric States of Rhodamine B", *Chemical Physics Letters* **87**, 556-560.
- Atkins, P. W., (1990), *Physikalische Chemie*, 1. Auflage (VCH-Verlag, Oxford, UK, 889).
- Atkins, P. W., (2001), *Physikalische Chemie*, 3. Auflage (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim).
- Bauckhage, K. and Schulte, G., "Phasen-Doppler-Anemometrie", in *Lasermethoden in der Strömungsmeßtechnik*, B. Ruck, Editor (AT-Fachverlag GmbH, Stuttgart, 1990), p. 263-282.
- Bayraktar, T., Roberts, A. S. j., and Pace, J. B. "Fluorescence and Absorption Spectra for Use in Fuel Spray Systems", in *14th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems* (Dearborn, MI, 2001).
- Bazile, R. and Stepowski, D., (1994), "Measurements of the vaporization dynamics in the development zone of a burning spray by planar laser induced fluorescence and Raman scattering", *Experiments in Fluids* **16**, 171-180.
- Beatmungsprodukte, B. P., (1998), "Technisch Information zu Medikamenten-Verneblern", Verkaufsprospekt.
- Bessler, W. G., (2000), "Bestimmung zweidimensionaler Schwingungstemperaturfelder des Stickoxid-Moleküls durch Zwei-Linien-laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie", Diplomarbeit, Physikalisch-chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Böckle, S., (1998), "Hochempfindlicher Nachweis von Majoritäten- und Minoritätenspezies durch Raman- und Fluoreszenzpektroskopie in einer turbulenten Vormischflamme und im Abgas eines kommerziellen Düsentriebwerks", Diplomarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Born, M., (1972), *Optik*, 3. Auflage (Springer, Heidelberg).
- Brackmann, U., (1997), *Lambdachrome Laser Dyes, Lambda Physik*.
- Brandt, M., (1999), "Lasermesstechnische Untersuchung der Kerosinverdampfung und -mischung für die magere Vormischverbrennung unter erhöhtem Druck", Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
- Bundesfinanzministerium, (1961), "Anleitung zur Ermittlung des Eigengewichts von Mineralölen aus Volumen und Dichte für Steuerzwecke",
- Carlson, H. R., (1972), "Quantitative Liquid-Phase Infrared Spectra of Several Simple Organic Compounds", *Applied Optics* **11**, 549-.

- CBR, (2002), "EG-Sicherheitsdatenblatt Cobersol B 80", Cölner Benzin-Raffinerie, Eupener Str. 128-144, 50933 Köln
- Cignoli, F., Zizak, G., Benecchi, S., and Tencalla, D., (1992), *Atlas of Fluorescence Spectra of Aromatic Hydrocarbons*. Vol. 1 (Istituto per la Tecnologia dei Materiali e dei Processi Energetici, Milano).
- Coolen, M. C. J., Kieft, R. N., Rindt, C. C. M., and van Steenhoven, A. A., (1999), "Application of 2-D LIF temperature measurements in water using a Nd:YAG Laser", *Experiments in Fluids* **27**, 420-426.
- Dantec, (2002), "Measurement Principles of PDA", Dantec Dynamics A/S, <http://www.dantecmt.com/PDA/Princip/Index.html>
- Domann, R. and Hardalupas, Y., (2001a), "Spatial distribution of fluorescence intensity within large droplets and its dependence on dye concentration", *Applied Optics* **40**, 3586-3597.
- Domann, R. and Hardalupas, Y., (2001b), "A Study of Parameters that Influence the Accuracy of the Planar Droplet Sizing (PDS) Technique", *Particle & Particle Systems Characterization* **18**, 3-11.
- Domann, R., Hardalupas, Y., and Jones, A. R., (2001c), "A study of the influence of absorption on the spatial distribution of fluorescence intensity within large droplets using Mie theory, geometrical optics and imaging experiments", *Meas. Sci. Technol.* **12**, 1-12.
- Drexhage, K. H., "Structure and Properties of Laser Dyes", in *Dye Lasers*, F.P. Schäfer, Editor (Springer, Heidelberg, 1973).
- Düwel, I., (2003a), "Beobachtung der laserinduzierten Einzeltopfenverdampfung mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz", Diplomarbeit, Physikalisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Düwel, I., Kunzelmann, T., Schorr, J., Schulz, C., and Wolfrum, J. "Application of fuel tracers with different volatilities for planar LIF/Mie drop sizing in evaporating systems", in *9th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems* (Sorrento, Italy, 2003b).
- Düwel, I., Schorr, J., Wolfrum, J., and Schulz, C., (2003c), "Laser-induced fluorescence of tracers dissolved in evaporating droplets", Submitted to *Appl. Phys. B*.
- Düwel, I., Schorr, J., Wolfrum, J., and Schulz, C., (2004), "Fluorescence tracers for spray diagnostics in commercial gasoline and Diesel fuels", Submitted to *Appl. Phys. B*.
- Esen, C., (1997), *Herstellung fester sphärischer Mikropartikel durch Photopolymerisation und deren Charakterisierung*. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr.516 (VDI Verlag, Düsseldorf).
- Esen, C., (1999), persönliche Mitteilung.
- Exxon, (2001), "Fluids at a glance - Typical Properties", Exxon Chemical Europe Inc., B-1831 Machelen, Belgium, <http://www.exxonchemical.com>
- Felton, P. G., Bracco, F. V., and Bardsley, M. E. A., (1993), "On the quantitative application of exciplex fluorescence to engine sprays", SAE technical paper series, 930870.

- Ferrand, V., Bazile, R., and Borée, J., (2001), "Measurements of concentration per size class in a dense polydispersed jet using planar laser-induced fluorescence and phase Doppler techniques", *Experiments in Fluids* **31**, 597-607.
- Förster, T., (1948), "Zwischenmolekulare Energieumwandlung und Fluoreszenz", *Annalen der Physik* **2**, 55-75.
- Froba, A. P., Rabenstein, F., Munch, K. U., and Leipertz, A., (1998), "Mixture of Triethylamine (Tea) and Benzene As a New Seeding Material For the Quantitative 2-Dimensional Laser-Induced Exciplex Fluorescence Imaging of Vapor and Liquid Fuel Inside Si Engines", *Combustion and Flame* **112**, 199-209.
- Ghandhi, J. B., (1995), "Fuel distribution measurements in a direct-injection stratified-charge engine", Doctoral dissertation, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, Princeton.
- Gilbert, A. and Baggott, J., (1991), *Essentials of molecular photochemistry*, 1. Auflage (Blackwell, Oxford).
- Graf, N., (2003a), "Einsatz der Laserinduzierten Fluoreszenz organischer Moleküle zur Visualisierung von Gemischbildungs- und Verbrennungsvorgängen", Inaugural-Dissertation, Physikalisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Graf, N., Schorr, J., Schulz, C., Drake, M. C., and Fansler, T. D. "Temperature-Dependent Fluorescence and Absorption Properties of the Fluorbenzene / DEMA / n-Hexane - Exciplex System", in *Gordon Conference* (Oxford, 2003b), Poster Presentation.
- Gronki, J., (2003), "Quantitative Visualisierung der Gemischbildung, Verbrennung und Schadstoffbildung eines Dieselsprays in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Zelle durch multiple mehrdimensionale Laserdiagnostik", Inaugural-Dissertation, Physikalisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Gutheil, E., (2001), "Modellierung von verdampfenden Einzeltropfen im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 359 der Universität Heidelberg", Ruprecht-Karls-Universität
- Heinze, J., (2003), persönliche Mitteilung.
- Hobbie, M. and Eggers, R. "Desintegrationsprozess gasgesättigter flüssiger Phasen bei der Eindüsung in verdichtete Gase", in *Spray 2002* (Freiberg, 2002).
- Jermy, M. C. and Greenhalgh, D., (2000), "Planar dropsizing by elastic and fluorescence scattering in sprays too dense for phase Doppler measurement", *Appl. Phys. B* **71**, 703-710.
- Kneubühl, F. K. and Sigrist, M. W., (1995), *Laser*, 4. Auflage (Teubner, Stuttgart).
- König, G., Anders, K., and Frohn, A., (1986), "A new light-scattering technique to measure the diameter of periodically generated moving droplets", *J. Aerosol Sci.* **17**, 157-167.
- Kristof, J., (2001), "Untersuchung zweidimensional abbildender lasergestützter Verfahren zur Ermittlung von Tropfengrößen und -geschwindigkeiten in Kraftstoffsprays", Diplomarbeit, Physikalisch-chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Kuhn, H., (1948), "Free Electron Model for Absorption Spectra of Organic Dyes", *The Journal of Chemical Physics* **17**, 840-841.

- Kunzelmann, T., (2002), "Charakterisierung von Sprayflammen mittels abbildender Laserspektroskopie", Dissertation, Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Heidelberg.
- Latimer, P., Brunsting, A., Pyle, B. E., and Moore, C., (1978), "Effects on asphericity on single particle scattering", *Applied Optics* **17**, 3152-3158.
- LaVision, (2000), persönliche Mitteilung.
- Le Gal, P., Farrugia, N., and Greenhalgh, D. A., (1998), "Development of Laser Sheet Dropsizing (LSD) for Spray Characterisation." *Proc. ILASS-Europe '98* pp.469-474 (1998).
- Lefebvre, A. H., (1989), *Atomization and Sprays*, 1. Auflage (Taylor & Francis Publishers).
- Massoli, P., Beretta, F., and D'Alessio, A., (1989), "Single droplet size, velocity, and optical characteristics by the polarization properties of scattered light", *Applied Optics* **26**, 1200-1205.
- Meier, U. E., Stricker, W., Wolff-Gassmann, D., and Heinze, J., (2002), "Planare Temperaturmessung am OH mittels LIF in technischen Verbrennungssystemen", *Gaswärme International* **51**, 178-183.
- Merck, (2002), "Chemikalien Reagenzien", Merck KGaG, Frankfurter Str. 250, D-64293 Darmstadt
- Meschede, D., (1999), *Optik, Licht und Laser* (B.G. Teubner, Stuttgart - Leipzig).
- Mineralölwirtschaftsverband, (2001), "Aus der Sprache des Öls", Mineralölwirtschaftsverband e.V, www.mwv.de
- Moon, H.-J., Kim, G.-H., Lim, L.-S., Go, C.-S., Lee, J.-H., and Chang, J.-S., (1995), "Liquid microdroplet generator with glas orifice", *Re. Sci Instrum.* **66** (4), 3030-3033.
- Moritz, H., (1999), *Messung des Konzentrationsfeldes verdunstender binärer Mikropartikel mittels linearer Raman-Spektroskopie*. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3 Nr.595 (VDI Verlag, Düsseldorf).
- Murray, A. M. and Melton, L. A., (1985), "Fluorescence methods for determination of temperature in fuel sprays", *Applied Optics* **24**, 2783-2787.
- Ossler, F., Metz, T., and Alden, M., (2001), "Picosecond laser-induced fluorescence from gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons at elevated temperatures. I. Cell measurements", *Applied Physics B: Lasers and Optics* **72**, 465-478.
- Otter, G. and Honecker, R., (1993), *Atome - Moleküle - Kerne*. Vol. 1 Atomphysik (Teubner, Stuttgart).
- Parigger, C., Plemmons, D. H., Litchford, R. J., and Jeng, S. M., (1998), "Exciplex Liquid-Phase Thermometer Using Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence", *Optics Letters* **23**, 76-78.
- Perkampus, H.-H., (1993), *Lexikon Spektroskopie* (VCH, Weinheim).
- Pitcher, G., Wigley, G., and Saffman, M. "Sensitivity of Dropsizes Measurements by Phase Doppler Anemometry to Refractive Index Changes in Combustion Fuel Sprays", in *Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics: 5th International Symposium* (Lisbon, Portugal, 1990).
- Prommersberger, K. "Modellierung der Sprühstrahlverdunstung", in *Workshop Atomization and Sprays* (Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Karlsruhe, 1998).

-
- PTI, (1992), *The PTI LS-100 Luminiscence Spectro-Photometer*. Reference Manual (Photon Technology International Inc., South Brunswick).
- Rachner, M., (1998), "Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1", Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
- Rachner, M., (2003), persönliche Mitteilung.
- Rachner, M., Brandt, M., Eickhoff, H., Hassa, C., Bräumer, A., Krämer, H., and Sick, V. "A numerical and experimental study of fuel evaporation and mixing for lean premixed combustion at high pressure", in *26th Symposium (International) on Combustion* (1996), 2741-2748.
- Richard, T., (1996), "Calculating the Oxygen Diffusion Coefficient in Water", Cornell University, Ithaca, New York, <http://www.cfe.cornell.edu/compost/oxygen/oxygen.diff.water.html>
- Roth, N. and Frohn, A. "Measuring technique to investigate the evaporation process of droplets consisting of hydrocarbon mixtures", in *13th annual conference on liquid atomization and spray systems* (Florence, Italy, 1997).
- Sauer, M., (1995), "Entwicklung effizienter Fluoreszenzfarbstoffe für den hochempfindlichen Nachweis von Biomolekülen unter Einsatz zeitaufgelöster LIF-Spektroskopie", Dissertation, Physikalisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg.
- Schäfer, O. "Sprühstrahlcharakterisierung", in *Workshop Atomization and Sprays* (Institut für Thermische Strömungsmaschinen, Karlsruhe, 1998).
- Schmidt, W., (2000), *Optische Spektroskopie*. Vol. 2 (Wiley-VCH, Weinheim).
- Schorr, J., (1999), "Entwicklung laserspektroskopischer Verfahren zur Untersuchung der Tropfenverdampfung", Diplomarbeit, Physikalisch Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Heidelberg.
- Serpengüzel, A., Kücüksenel, S., and Chang, R. K., (2002), "Microdroplet identification and size measurement in sprays with lasing images", *Optics Express* **10**, 1118-1132.
- Serpengüzel, A., Swindal, J. C., Chang, R. K., and Acker, W. P., (1992), "Two-dimensional imaging of sprays with fluorescence, lasing, and stimulated Raman scattering", *Applied Optics* **31**, 3543-3551.
- Steil, P., (1997), "Inbetriebnahme einer Hochdruckkammer zur außermotorischen Untersuchung des dieselmotorischen Gemischbildungsverhaltens", Studienarbeit, Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt, Universität Stuttgart, Stuttgart.
- Van de Houlst, H. C., (1981), *Light Scattering by small particles* (Dover Publications, Inc., New York).

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit und zur hervorragenden Arbeitsatmosphäre beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. J. Wolfrum für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Vergabe des Themas der vorliegenden Arbeit,

Herrn Prof. Dr. H. B. Weyer für die Übernahme des Zweitgutachtens,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Christof Schulz für seine Hilfsbereitschaft, Diskussionsfreudigkeit und den wertvollen Ratschlägen bei der Durchsicht dieser Arbeit,

Frank Hildenbrand und Johann von Saldern für die gute Laune in und außerhalb des Büros,

Der Arbeitsgruppe 2D-LIF für ein hervorragendes Arbeitsklima: Wolfgang G. Bessler, Isabell Düwel, Nici Graf, Axel Hoffmann, Max Hofmann, Wieland Koban, Helmut Kronemeyer, Frank Zimmermann,
Den ehemaligen der 2D-LIF Gruppe: Stefan Böckle, Sören Doose, Joachim Gronki, Jan Kazenwadel, Heinz Krämer, Jan Kristof, Thomas Kunzelmann, Vincent Lecas, Claus Orlemann, Svenja Wirthle,

Herrn Dr. Johannes Heinze für gute Zusammenarbeit, wertvolle Anregungen und die vielen Diskussionen zu wissenschaftliche Fragen und anderen Problemen der Welt

Herrn Dipl.-Ing. Julian Becker für die hervorragende Ausbildung in der Bedienung des LPP-Teststandes und des PDA-Systems sowie seine stete Diskussionsbereitschaft und Tipps zu Problemen der Partikelgrößenmessung

Herrn Dr. Christof Hassa für die Gewährung zusätzlicher Messzeit am Teststand

Sowie der gesamten Arbeitsgruppe Triebswerkmesstechnik für die Unterstützung während der Messkampagne, die netten Kaffeerunden und andere Feiern: Manfred Beversdorff, Dirk Feuser, Michael Fischer, Wolfgang Förster, Marc Jarius, Joachim Klinner, Martin Müller, Elza Rymenants, Richard Schodl, Martin Seifert, Guido Stockhausen, und Chris Willert,

Allen Mitarbeitern der Werkstätten der Bereiche Elektrik/Elektronik, Glastechnik und Feinmechanik des PCI für Ihr Engagement bei der Umsetzung meiner Konstruktionspläne und Ideen.

Herrn Klaus Pföhler für die Zweikorrektur dieses Aufsatzes

Meiner Familie

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner andern als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, den 5. November 2003