

# Fasergekoppelte In-situ-Laserhygrometer auf Basis der direkten Absorptions- und Wellenlängenmodulations-Spektroskopie für minimale Messstrecken

Dissertation

Dipl.-Ing. (FH) Alexander Klein

Fakultät für Maschinenbau

Technische Universität Ilmenau

Durchgeführt an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. E. Manske
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. V. Ebert
3. Gutachter: Prof. mult. Dr.-Ing. K.-D. Sommer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 03.03.2017

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000177





# Fasergekoppelte In-situ-Laserhygrometer auf Basis der direkten Absorptions- und Wellenlängenmodulations-Spektroskopie für minimale Messstrecken

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt der  
Fakultät für Maschinenbau der  
Technischen Universität Ilmenau

von Herrn  
Dipl.-Ing. (FH) Alexander Klein

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. E. Manske
2. Gutachter: Prof. Dr. rer.nat. habil. V. Ebert
3. Gutachter: Prof. mult. Dr.-Ing. K.-D. Sommer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 03.03.2017

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000177



“When you have exhausted all possibilities, remember this - you haven't.”

Thomas Alva Edison



---

## Kurzzusammenfassung

In der angewandten- und der Grundlagenforschung hat die Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) vielfachen Einsatz gefunden. Die hervorragenden spektralen Eigenschaften der Diodenlaser sowie die mögliche schnelle Abstimmung der Wellenlänge erlauben eine zuverlässige In-situ-Bestimmung absoluter Gasspezieskonzentrationen und -temperaturen mit hoher Sensitivität, Selektivität und Skalierbarkeit.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Validierung eines auf Diodenlasern basierenden Absorptionsspektrometers zur Kombination der beiden meist genutzten TDLAS-Techniken – der direkten Absorptions- und der Wellenlängenmodulations-Spektroskopie. Ein dafür entwickeltes schnelles Zeitmultiplex-Verfahren der Lasermodulation ermöglicht beide Methoden in einem einzigen Aufbau simultan zu verwenden. Die hierfür aufgebauten Spektrometer nutzen die direkte online Kalibrierung des WMS-2f/1f Signals durch die mit dTDLAS gleichzeitig ermittelte absolute Spezieskonzentration. Hierdurch konnte die Nachweisgrenze und die Präzision um das Fünffache von  $150 \text{ nmol/mol}\cdot\text{m}\cdot\text{Hz}^{1/2}$  auf  $34 \text{ nmol/mol}\cdot\text{m}\cdot\text{Hz}^{1/2}$  verbessert werden. Dies ermöglicht Messungen absoluter Gaskonzentrationen ohne vorherige Kalibrierung gegen einen bekannten Gasstandard mit gesteigerter Sensitivität.

Die ausgezeichneten Eigenschaften der TDLAS für die innermotorische Gasanalyse wurden in dieser Arbeit genutzt für die Entwicklung und Validierung eines Laserhygrometers für eine kalibrierungsfreie In-situ  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung mit fasergekoppelten Sensorkopf für den minimal-invasiven Einsatz mit nur einem 12 mm kleinen Zugang zur Brennkammer des Verbrennungsmotors, um damit prinzipiell eine zyklusaufgelöste Analyse der Abgasrückführung zur Emissionsreduktion in modernen PKWs zu ermöglichen. Für die Entwicklung des Spektrometers wurde zunächst eine passende Absorptionslinie selektiert und die spektralen Molekülparameter metrologisch charakterisiert, was die Unsicherheit des Spektrometers massiv verringerte. Speziell die Linienstärke der gewählten Absorptionslinie bei  $2,551 \mu\text{m}$  konnte mit einer sehr kleinen Unsicherheit von  $\pm 1,15 \%$  vermessen werden.

Der Sensor erreichte eine Zeitauflösung von  $0,9^\circ$  Kurbelwinkel bei 1500 U/min des Motors ( $100 \mu\text{s}$ ). Durch die stabile und kompakte Optik des Sensorkopfes war die optische Auflösung in der betrachteten Kompressionsphase über 130 Motorzyklen stabil bei  $3,7\cdot 10^{-3}$ . Dies führte zu einem SNR von 34 bei  $15000 \mu\text{mol/mol}$  bei 1500 U/min des geschleppten Motors. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration für den AGR-Rate relevanten Bereich während der Kompression, konnte absolut und kalibrierungsfrei mit  $\pm 570 \mu\text{mol/mol}$  bestimmt werden. Die Mittelung der Konzentration über den Kompressionsbereich von mehr als achtzig aufeinanderfolgenden Motorzyklen, ergab eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration von  $13340 \mu\text{mol/mol}$  mit einer nur geringen Schwankung von  $170 \mu\text{mol/mol}$ . Dieses Ergebnis bestätigt die ausgezeichnete Stabilität des Spektrometers und die damit verbundene Möglichkeit die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration für eine AGR-Analyse innerhalb des Motors zyklusaufgelöst zu bestimmen.





---

## Abstract

Absorption spectroscopy with tunable diode laser (TDLAS) is widely used in applied and fundamental research. The spectral characteristics of the diode lasers and their possibility for fast wavelength tuning enable reliable in situ measurements of absolute gas species concentrations and temperatures with excellent selectivity, sensitivity and scalability.

One objective of this work was the development and validation of an absorption spectrometer based on a tunable diode laser which combines the two most commonly used TDLAS-techniques – direct absorption- and wavelength modulation spectroscopy. A newly developed approach using fast time division multiplexed laser modulation allows simultaneous use of both methods in a single setup. The new approach utilizes in process calibration of the WMS-2f/1f signal from absolute species concentration obtained by dTDLAS. Thereby, decreasing the detection limit and enhancing the precision by a factor of five, from  $150 \text{ nmol/mol}\cdot\text{m}\cdot\text{Hz}^{1/2}$  to  $34 \text{ nmol/mol}\cdot\text{m}\cdot\text{Hz}^{1/2}$ . This enables absolute measurements of gas concentrations with improved sensitivity, and without prior calibration against a known gas standard.

The proven method of TDLAS for in-cylinder gas analysis was used to develop and validate a laser hygrometer for calibration-free in situ  $\text{H}_2\text{O}$  measurements in modern car engines. A fiber coupled minimally invasive sensor head was designed to fit an existing 12 mm access point within the combustion chamber, which can be used for a cycle resolved analysis of the exhaust gas recirculation to reduce the pollution. The uncertainty of the spectrometer was greatly reduced by metrological characterizing the spectral molecule parameter. Especially the strength of the chosen absorption line at  $2,551 \mu\text{m}$  was determined with a very low uncertainty of  $\pm 1,15 \%$ .

The achieved time resolution of the sensor is  $0,9^\circ$  crank angle at 1500 rpm ( $100 \mu\text{s}$ ). A stable optical resolution during compression of the engine of  $3,7\cdot 10^{-3}$  was achieved, due to the compact and very robust optics of the minimal invasive sensor head. This led to a signal to noise ratio of 34 at 15000  $\mu\text{mol/mol}$  and 1500 rpm in motored engine operation. The  $\text{H}_2\text{O}$ -concentration could be determined to  $\pm 570 \mu\text{mol/mol}$  during the relevant compression part for characterizing the exhaust gas recirculation. Averaging of more than eighty successive compression cycles resulted in a water vapor concentration of  $13340 \mu\text{mol/mol}$  with a very low variance of  $170 \mu\text{mol/mol}$ . This results display the excellent stability of the developed spectrometer and hence the possibility to measure the  $\text{H}_2\text{O}$ -concentration with crank angle resolution to analyze the exhaust gas recirculation process.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Nomenklatur</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1 Grundlagen der Molekülspektroskopie.....	5
2.1.1 Das Lambert-Beer Gesetz.....	6
2.1.2 Linienform und Verbreiterungsmechanismen.....	7
2.1.3 Linienstärke.....	9
2.2 Die Methode der dTDLAS.....	10
2.2.1 In-situ Messungen.....	11
2.2.2 Temperaturmessungen mittels Zwei-Linien-Thermometrie.....	13
2.3 Die Methode der WMS.....	13
2.3.2 Temperaturmessung mittels WMS.....	17
2.4 Diodenlaser und verwendete Lasertypen.....	18
2.4.1 Aufbau und Funktionsprinzip von Diodenlasern.....	18
2.4.2 Distributed Feedback Diodenlaser DFB.....	20
2.4.3 Vertical Cavity Surface Emitting Laser VCSEL.....	20
<b>3 Linienselektion, Lasercharakterisierung und Bestimmung molekularer Spektralparameter</b> .....	<b>21</b>
3.1 Linienselektion.....	21
3.2 Lasercharakterisierung.....	24
3.2.1 Lasercharakterisierung für dTDLAS.....	24
3.2.2 Lasercharakterisierung für die Wellenlängenmodulationsspektroskopie.....	27
3.3 Bestimmung spektraler Molekülparameter.....	29
3.3.1 Fremdverbreiterung.....	29
3.3.2 Temperaturkoeffizient.....	32
3.3.3 Linienstärke.....	34
<b>4 Kombination von direkter Absorptions- mit Wellenlängenmodulations-Spektroskopie</b> .....	<b>38</b>
4.1 Experimenteller Aufbau.....	39
4.1.1 1/f-Rauschen.....	41

4.1.2	Software.....	42
4.2	Validierung des TDM-dTDLAS/WMS-Verfahrens.....	43
4.2.1	Auswertung des TDM-dTDLAS-WMS-Verfahrens .....	44
4.2.2	Kalibrierung.....	49
4.2.3	Ergebnisse des Zeitmultiplex-Spektroskopie-Verfahren .....	50
4.2.4	Unsicherheiten des TDM-dTDLAS/WMS-Verfahrens .....	55
4.3	CO <sub>2</sub> –Messungen mit Multipass-Zelle .....	56
<b>5</b>	<b>Temperaturmessung mittels Wellenlängenmodulationsspektroskopie .....</b>	<b>61</b>
5.1	Temperaturverhalten der Absorptionslinien.....	62
5.2	Simulation des WMS-2f Signals .....	64
5.3	Optimierung der Modulationstiefe .....	66
5.4	Validierung der WMS-Temperaturmessung .....	67
<b>6</b>	<b>Entwicklung eines minimalinvasiven Spektrometers</b>	
	<b>für die innermotorische Gasanalyse.....</b>	<b>71</b>
6.1	Entwicklung einer Sende- und Empfangseinheit .....	73
6.1.1	Lichtwellenleiter – Auswahl und Charakterisierung .....	73
6.1.2	Laser und Faserkopplung.....	75
6.1.3	Aufbau der Sende- und Empfangseinheit.....	77
6.2	Single Port Sensorkopf.....	80
6.3	Aufbau eines leistungsstarken Datenerfassungssystems.....	84
6.4	Validierung des Laserhygrometers.....	85
6.5	Einsatz am Motorprüfstand .....	92
6.5.1	Ergebnisse.....	97
6.5.2	Unsicherheiten der Motormessungen .....	104
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>105</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>109</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>114</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>124</b>
	<b>Publikationsverzeichnis .....</b>	<b>125</b>

# Nomenklatur

## Lateinische Zeichen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$a$	$\text{cm}^{-1}$	Modulationsamplitude
$A$	$\text{cm}^{-2}$	Linienfläche
$A(\nu)$	%	Spektrale Absorption
$c$	mol/mol	Konzentration
$c_0$	m/s	Lichtgeschwindigkeit
$E$	J, $\text{cm}^{-1}$	Grundzustandsenergie
$E(t)$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Zeitabhängige Hintergrundemission
$\Delta E_\tau$	eV	Energieunschärfe
$f_g$	Hz	Grenzfrequenz
$f_{\text{mod}}$	Hz	Modulationsfrequenz
$g$	–	Entartung
$g_G(\nu)$	$\text{Hz}^{-1}$	Gauß-Funktion
$g_L(\nu)$	$\text{Hz}^{-1}$	Lorentz-Funktion
$g_V(\nu)$	$\text{Hz}^{-1}$	Voigt-Funktion
$h$	J·s	Plancksches Wirkungsquantum
$H_n$		Fourierkoeffizient
$i_0$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-1})$	Intensitätsamplitude des Lasers
$I(\nu)$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-1})$	Gemessene spektrale Intensität
$I_0(\nu)$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-1})$	Spektrale Ausgangsintensität
$k(\nu)$	$\text{cm}^{-1}$	Absorptionskoeffizient
$k_B$	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$	Boltzmann-Konstante
$KW$	°	Kurbelwinkelbereich
$L$	m	Absorptionslänge
$m$	–	Modulationstiefe
$n$	–	Temperaturkoeffizient
$N$	–	Absorberanzahl
$N_A$	$\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
$n_{\text{Medium}}$	–	Brechungsindex
$n_P$	–	Polytropenkoeffizient
$N_V$	Molekül/ $\text{m}^3$	Absorberzahldichte
$p$	Pa	Druck
$p_0$	Pa	Referenzdruck (0,1 MPa)
$Q(T)$	–	Zustandssumme
$R_{ij}$	–	Übergangsmatrix
$S_n$	–	Höhere Harmonische des WMS-Signals
$S(T)$	$\text{cm}^{-1}/(\text{Molekül} \cdot \text{cm}^{-2})$	Temperaturabhängige Linienstärke
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$T(\nu)$	%	Spektrale Transmission
$T_0$	K	Referenztemperatur (296 K)
$Tr(t)$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	Zeitabhängige Transmission
$V$	$\text{m}^3$	Volumen

---

**Griechische Zeichen**

---

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\gamma$	$\text{cm}^{-1}$	Linienbreite
$\gamma_{C_x}^0$	$\text{cm}^{-1}$	Stoß-Verbreiterungskoeffizient
$\gamma_{0C}$	$\text{cm}^{-1}$	Stoß-Linienbreite bei $p_0$ und $T_0$
$\gamma_C$	$\text{cm}^{-1}$	Stoß-Linienbreite
$\gamma_D$	$\text{cm}^{-1}$	Doppler-Linienbreite
$\gamma_{\text{Nat}}$	$\text{cm}^{-1}$	Natürliche Linienbreite
$\gamma_V$	$\text{cm}^{-1}$	Voigt-Linienbreite
$\epsilon_0$	$\text{A} \cdot \text{s}/(\text{V} \cdot \text{m})$	Elektrische Feldkonstante
$\nu_0$	$\text{cm}^{-1}$	Spektrale Position der Linienmitte
$\kappa$	–	Isentropenkoeffizient
$\sigma$	$\text{mol}/\text{mol}$	Standardabweichung
$\sigma(\tau)_{\text{Allan}}^2$	–	Varianz der Allan-Abweichung
$\sigma(\nu)$	$\text{m}^2$	Absorptionsquerschnitt
$\tau$	–	Transmissionskoeffizient
$\nu$	$\text{cm}^{-1}$	Spektrale Position
$\phi(\nu - \nu_0)$	$\text{cm}^{-1}$	Linienformfunktion

---

**Chemische Symbole**

---

Symbol	Bezeichnung
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
H <sub>2</sub> O	Wasser
InGaAs	Indium-Galium-Arsenid
N	Atomarer Stickstoff
N <sub>2</sub>	Molekularer Stickstoff
NO	Stickstoffmonoxid
NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
NO <sub>x</sub>	Stickoxide
ZnSe	Zinkselenid

---

**Abkürzung**


---

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
ADC	Analog-to-Digital Converter
AGR	Abgasrückführung
AR-Coating	Anti-Reflexionsbeschichtung
AS	Auslass schließt
CARS	Coherent Anti-Stokes-Raman Spectroscopy
DAQ	Data Acquisition
DFB-DL	Distributed Feedback Diodenlaser
dTDLAS	Direct Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
FC/APC	Fiber Connector / Angled Physical Connection
FSR	Freier Spektralbereich
FTIR	Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie
GUM	Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement
HWHM	Half Width at Half Maximum
ICL	Interband Cascade Laser
KW	Kurbelwinkel
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
MB	Megabyte
MMF	Multimode Faser
MIR	Mittleres Infrarot
MS	Mega-Sample
NA	Numerische Apertur
NIR	Nahes Infrarot
OD	Optische Dichte
PKW	Personenkraftwagen
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
PXI	PCI extension for instrumentation
QCL	Quantum Cascade Laser
RSM	Fachgebiet: Reaktive Strömungen und Messtechnik
SMSR	Side-Mode Suppression Ratio
SMF	Single Mode Faser
SNR	Signal-to-Noise Ratio
SPS	Single Port Sensor
dTDLAS	direct Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TDLAS	Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy
TDM	Time Division Multiplexed
TIA	Transimpedanz-Verstärker
VCSEL	Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser
WMS	Wellenlängenmodulationsspektroskopie
ZBLAN	Bestandteile der Fluorid-Glasfasern (ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> -AlF <sub>3</sub> -NaF)
ZLT	Zwei-Linien-Thermometrie





---

# 1 Einleitung

Gase spielen eine überaus wichtige Rolle für den Menschen und unsere heutige Gesellschaft. Nicht nur, dass wir Sauerstoff zum Leben benötigen, auch andere Gase sind für unsere industriell geprägte Lebensweise unerlässlich. So wird etwa Stickstoff aus der Luft gewonnen, um Dünger zur Steigerung der Lebensmittelproduktion zu produzieren. Die Haltbarkeit dieser Lebensmittel wird wiederum häufig durch eine Verpackung unter Schutzgas, bestehend aus Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff oder Stickstoff, verlängert. Aber nicht nur für die Sicherung der Lebensmittelversorgung und die damit verbundenen Gesundheit sind verschiedenste Gase von Bedeutung. Immer mehr Krankheiten können über eine genaue Analyse der verbrauchten Atemluft diagnostiziert werden. So deuten z. B. kleine Mengen Ammoniak im Atem auf eine Nierenkrankheit hin. Außerdem wäre die Herstellung heutiger Kommunikations- und Unterhaltungselektronik ohne die dafür benötigten Prozessgase, wie etwa Schwefelhexafluorid zum Plasmaätzen von Halbleitern, nicht denkbar. Die Analyse der Gasbestandteile der Atmosphäre ist von großer Bedeutung für das Verständnis des Klimawandels. Speziell die anthropogene Kohlenstoffdioxidemission verstärkt den Treibhauseffekt, aber auch die Verteilung von Wasserdampf, als wichtigstes Treibhausgas, ist von besonderer Bedeutung für die Untersuchung des Klimawandels. Aus diesen wenigen Beispielen wird ersichtlich, dass eine genaue Kenntnis der Gaszusammensetzung und der Gaskonzentration für sehr viele Prozesse in der Natur und Umwelt von entscheidender Bedeutung sind und des Weiteren für diverse Industriezweige essentielle Parameter zur Prozesskontrolle und Analyse darstellen.

In der Industrie werden Gase aber nicht nur für die Herstellung von Gütern verwendet, sie entstehen auch gezielt oder ungewollt bei einer Vielzahl von Prozessen. Da etwa 81 % der in Deutschland benötigten Energie durch das Verbrennen von Gas, Öl oder Kohle gedeckt wird [1], spielt der Verbrennungsprozess eine bedeutende Rolle. Hier entstehen diverse Gase wie etwa Kohlenstoffmono- und -dioxid oder Stickoxide. Speziell diese Prozesse, mit ihren schnell wechselnden Umgebungsbedingungen, wie Druck, Temperatur und Gaskonzentration, stellen eine hohe Anforderung an die Messtechnik.

Viele auch aus dem Alltag bekannte Gassensoren wie etwa Hygrometer zum Messen der Luftfeuchte oder Halbleitersensoren, welche das Raumklima bspw. zur Steuerung der Klimaanlage überwachen, sind für die Prozessanalyse ungeeignet. Sie bieten keine hinreichende Zeitauflösung, ihre Querempfindlichkeit ist zu hoch. Zudem sind diese Sensoren nicht robust genug für den Einsatz in korrosiven Medien unter rauen Bedingungen. Gaschromatographen bieten zwar eine hervorragende Selektivität und Empfindlichkeit, allerdings muss das zu untersuchende Gas erst mit großem Aufwand vom Prozess extrahiert und aufbereitet werden, was die Zeitauflösung verringert.

Optische Messmethoden hingegen bieten hervorragende Eigenschaften für die Prozessgasanalyse. Speziell Sensoren auf der Basis der Absorptionsspektroskopie stellen eine Schlüsseltechnologie in der Industrie dar. So werden in großem Umfang nichtdispersive Infrarotsensoren (NDIR) zum Analysieren und Quantifizieren der Gasbestandteile ex- und in-situ verwendet [2, 3]. Allerdings benötigen NDIR-Sensoren eine zum Teil sehr aufwendige Kalibrierung. Störungen durch Schwankungen der Transmission oder ungewollt detektiertes Streulicht, wie sie besonders bei In-situ-Messungen in der Verbrennungsanalyse vorkommen, können, wenn überhaupt, nur mit sehr großem Aufwand korrigiert werden.

Hier bietet die Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (engl. tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) hervorragende Eigenschaften. Im Gegensatz zu NDIR-Sensoren, wo Breitbandlichtquellen verwendet werden, nutzt die Methode der TDLAS Laserstrahlung mit exzellenter spektraler Auflösung zum Abtasten einer molekulspezifischen Absorptionslinie aus der die absolute Gaskonzentration ermittelt werden kann [4, 5].

Zwei sehr häufig angewendete Arten der TDLAS sind die direkte-TDLAS (dTDLAS) und die Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS). Während die dTDLAS eine lineare Lasermodulation und das direkte Absorptionssignal zur Messung der Gaskonzentration sowie auch der Gastemperatur nutzt, ohne dass eine Kalibrierung benötigt wird [6], verwendet die WMS eine zweifache Lasermodulation [7]. Die langsame lineare Modulation tastet die Absorptionslinie ab, wobei durch eine hochfrequente Sinusmodulation, mittels phasenempfindlichen Lock-In Verstärkern eine Messung von höheren Harmonischen des Absorptionssignals möglich wird. Durch das Verschieben des Messsignals hin zu höheren Frequenzen, ist eine rauschärmere Messung und damit eine verbesserte Nachweisgrenze möglich [8]. Der Nachteil der WMS ist die Notwendigkeit einer Kalibrierung. Es existieren zwar Modelle für die kalibrierungsfreie WMS [9, 10], allerdings wurden diese im Gegensatz zur dTDLAS [6] bisher nicht ausreichend validiert. Zudem erweist sich, wie auch in dieser Arbeit dargestellt wird, die zur kalibrierungsfreien WMS nötige Lasercharakterisierung als problematisch und sehr aufwändig. WMS ist aufgrund ihrer einfachen Auswertemöglichkeit in der Industrie weit verbreitet, obwohl die benötigte aufwändige und wiederkehrende Kalibrierung für Konzentration, Druck und Temperatur sich nachteilig auf Prozesskontrolle und Auslastung auswirken.

Da sich beide TDLAS -Techniken apparativ nur geringfügig unterscheiden, scheint eine Kombination der kalibrierungsfreien dTDLAS mit der höheren Empfindlichkeit der WMS möglich. Es wurden zwar schon Untersuchungen mit beiden Techniken durchgeführt, allerdings ohne deren Vorteile zu vereinen [11–14]. Die Kombination der dTDLAS mit der WMS könnte ein kalibrierungsfreies Messsystem mit verbesserter Nachweisgrenze und Präzision einschließlich einem größeren dynamischen Bereichs möglich machen. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Validierung eines solchen Systems.

Wie schon erwähnt, spielt die Verbrennung in der Energiebilanz eine wichtige Rolle. Sie wird nicht nur zur Stromgewinnung genutzt, sondern ist auch die wichtigste Grundlage unserer Mobilität. Der Verbrennungsmotor ist das Hauptantriebssystem unserer Gesellschaft und wird es, aufgrund der hohen Energiedichte des Treibstoffes sowie der hervorragend ausgebauten Versorgungsinfrastruktur noch in näherer Zukunft bleiben [15]. Im Hinblick auf den anthropogen verursachten Klimawandel spielt die Emissionsreduzierung klimaschädlicher Gase und Partikel eine immer bedeutendere Rolle. Die Hersteller von Kraftfahrzeugen sind, etwa durch die Euro-6-Norm, dazu angehalten die PKW-Emissionen weiter zu senken und die Effizienz der Motoren weiter zu steigern [16]. Mehrere Techniken werden in modernen Motoren zur Verringerung des Schadstoffausstoßes eingesetzt. So wird z. B. die Verbrennung unmittelbar durch die Direkteinspritzung oder eine Ladungsschichtung im Brennraum beeinflusst. Zudem findet eine Nachbehandlung des Abgases, etwa durch Katalysatoren, heutzutage standardmäßig statt.

Der Ausstoß von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) kann nicht allein durch eine Abgasnachbehandlung ausreichend reduziert werden. Hier hat sich als zusätzliche Methode die Abgasrückführung (AGR) bei Diesel- und Benzinmotoren etabliert. Für die AGR wird ein Teil des Abgases zurück in den Brennraum gleitet und dadurch das Brennverhalten geändert. So führt die AGR zu einer reduzierten Verbrennungstemperatur und infolge dessen zu einem verminderten  $\text{NO}_x$  Ausstoß [17]. Zur weiteren Optimierung der AGR ist die genaue Kenntnis der zurückgeführten Abgasmenge notwendig. Gerade die Quantifizierung und das

Verständnis dieser AGR-Rate ist eine große Herausforderung für die Messtechnik, da eine Messung des Luft-Abgas-Gemisches innerhalb des Brennraums in der Kompressionsphase des Motors nötig ist. Die hohe Geschwindigkeit mit der die Prozesse innerhalb des Verbrennungsmotors ablaufen – schnell wechselnde Temperatur- und Druckbedingungen – und die schlechte Zugangsmöglichkeit zum Brennraum erschweren eine In-situ-Analyse zusätzlich. Besonders bei hohen AGR-Raten können räumliche Inhomogenität und stark variierende AGR-Anteile zu motorschädigenden Zündaussetzern führen. Aus diesem Grund ist eine schnelle, kurbelwinkelaufgelöste, stark lokalisierte In-situ-Gasanalyse, möglichst in Zündkerzennähe, nötig, um die weitere Optimierung der AGR-Methode zu ermöglichen. In Serienmotoren, die nicht dafür ausgelegt sind große optische Zugänge an der Verbrennungskammer bereitzustellen, werden die Messgegebenheiten noch komplizierter. Da jede Veränderung des Serienmotors die Verbrennungseigenschaften negativ beeinflusst, sind minimalinvasive, optische Sensoren, die bspw. auf fasergekoppelten, endoskopischen Optiken basieren, notwendig, wobei die Optiken sehr robust gegen Verschmutzung und Motorvibrationen sein müssen.

Erste Gasanalysen im Verbrennungsmotor wurden mit schnell getakteten [18, 19] oder kontinuierlichen [20] Gasentnahme-Ventilen durchgeführt. Allerdings ist die Zeitauflösung solcher Messungen zu gering, so dass Schwankungen zwischen den einzelnen Zyklen nicht aufgelöst werden können [21]. Wie bei allen extraktiven Methoden ist auch hier die Messung von Wasserdampf  $H_2O$  – neben  $CO_2$  eine der wichtigsten Komponenten der AGR-Analyse – durch auftretende Kondensation, besonders problematisch. Diverse optische Verfahren wurden bereits für die motorinterne Gasanalyse verwendet bzw. entwickelt. So findet bspw. die Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS) breite Anwendung für den Nachweis verschiedener Gase wie  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  [22] und  $CO$  [23]. Bildgebende Verfahren, wie die Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [24], über räumlich aufgelöste Messungen mittels Ramanstreuung [25] und CARS [26], bis hin zur Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) [27], finden Anwendung für die innermotorische Gasanalyse. Nachteile dieser Verfahren sind sicherlich die teure Ausrüstung, wie Hochleistungslaser- und Kamerasysteme. Zudem sind oft große optische Zugänge zum Brennraum nötig, die den Einsatz an Serienmotoren ausschließen. Zwar wurden minimalinvasive Ansätze in Zündkerzennähe mit der LIF [28] bzw. der FTIR [29] untersucht, benötigen aber zur AGR-Analyse – durch eine  $H_2O$  bzw.  $CO_2$  Messung – entweder molekulare Marker zur indirekten Messung oder das Mittel über mehrere Zyklen.

Die Absorptionsspektroskopie bietet hier eine hervorragende Möglichkeit kostengünstige und transportable Systeme zu entwickeln, die für eine minimalinvasive, lokale Messung der AGR-Analyse geeignet sind [30–34]. Minimalinvasive Methoden mit breitbandigen Lichtquellen [35–37] oder Lasersysteme mit fester Wellenlänge [38, 39] erschweren allerdings die Korrektur von Transmissionsschwankungen oder ungewollter Hintergrundtransmission. Zudem benötigen sie eine aufwändige Kalibrierung mittels Referenzgasen gegen Druck und Temperatur, die möglichst im Motor selbst stattfinden sollte, um apparative Einflüsse zu vermeiden. Gerade die Kalibrierung für  $H_2O$  Messungen ist ein schwieriges Unterfangen, da kein stabiles Referenzgas zur Verfügung steht und erst vor Ort mit speziellen Feuchtegeneratoren [40] hergestellt werden muss. Auch die WMS wurde bereits mit einer guten Zeitauflösung, aber leider schlechter Signalqualität, angewandt [41, 42]. Grund für das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis (engl. Signal to Noise Ratio, SNR) war die geringe Stärke der gewählten  $H_2O$ -Absorptionslinie im Absorptionsband um  $1,4 \mu m$ .

Sehr erfolgreich konnte in der Arbeitsgruppe um V. Ebert die dTDLAS, zur Verbrennungsanalyse allgemein [43–49] und im Verbrennungsmotor für die  $H_2O$ - und Temperaturbestimmung angewendet werden [50–52]. Hierbei wurden fasergekoppelte Sensoren für den Wellenlängenbereich um  $1,4 \mu m$  entwickelt und mit einer hervorragenden Zeitauflösung eingesetzt [53]. Über die

Wasserdampfkonzentration konnte auch die AGR-Rate, mithilfe fortschrittlicher Simulationsmodelle, errechnet werden. Auch hier wurden H<sub>2</sub>O-Linien im Absorptionsband um 1,4 µm verwendet, die zwar exzellente technische Voraussetzungen, wie die Verfügbarkeit von weit entwickelten Lasern, optischen Fasern, Kollimatoren und Detektoren mitbringen, im Verhältnis zu anderen Absorptionsbanden allerdings nur schwache Linienstärken aufweisen. Dies führt bei einem minimalinvasiven Einsatz zu relativ langen Absorptionsstrecken, um eine ausreichende Empfindlichkeit der Gaskonzentrationsmessung zu gewährleisten. Bisher war die Sensorgeometrie so gewählt, dass diese an optischen Forschungsmotoren mit Glaszylinder eingesetzt werden konnte oder zwei Zugänge zur Brennkammer eines Serienmotors benötigte. Da aber jede Änderung der Motorgeometrie die Verbrennungseigenschaften beeinflusst, ist für eine Gaskonzentrationsmessung eine Sensorentwicklung notwendig, die nur einen Zugang zum Motor erfordert.

Ein großer Teil der vorliegenden Arbeit beschreibt die Entwicklung eines Laserspektrometers zur H<sub>2</sub>O-Bestimmung mit fasergekoppelten Sensorkopf für den minimalinvasiven Einsatz mit nur einem Zugang zur Brennkammer des Verbrennungsmotors. Die Anforderungen an eine solche Messtechnik sind enorm:

- Ausreichende Empfindlichkeit auf sehr kurzen Absorptionsstrecken (5–30 mm)
- Geringe Querempfindlichkeiten zu anderen Gasspezies
- Hohe Zeitauflösung für die zyklus aufgelöste Untersuchung (mindestens 250 µs)
- Robustes Messsystem gegenüber Temperaturen von über 2000 K und Drücken bis 3 MPa als auch gegen Verschmutzung und Vibrationen
- Minimalinvasive Messung mit nur einem Zugang
- Mögliche Bestimmung der AGR-Rate in der Kompressionsphase

Die Zugangsmöglichkeiten in den Verbrennungsmotor sind sehr begrenzt. Daher muss der Sensorkopf so aufgebaut sein, dass er in eine übliche Zündkerzenöffnung eingeschraubt werden kann. Dabei muss das optische Design die spektroskopische Messung der H<sub>2</sub>O-Konzentration ermöglichen, eine weitere Integration der Zündfunktion erlauben und trotzdem den rauen Randbedingungen standhalten.

Die Vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

- In Kapitel 2 werden zunächst die zum Verständnis notwendigen Grundlagen der Laserabsorptionsspektroskopie vermittelt. Zudem wird ein Einblick in die Funktion der verwendeten Diodenlaser und die Messmethoden der TDLAS gegeben.
- Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Auswahl für eine In-situ-H<sub>2</sub>O-Bestimmung innerhalb eines Verbrennungsmotors geeignete Absorptionslinie sowie der Charakterisierung der verwendeten Laser und der Bestimmung relevanter spektraler Molekülparameter.
- Die Entwicklung und Validierung eines Spektrometers zur Kombination der direkten Absorptions- mit der Wellenlängenmodulationsspektroskopie, ist in Kapitel 4 dargestellt.
- Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Möglichkeit und den Grenzen einer Temperaturbestimmung auf Basis der Zwei-Linien-Thermometrie mittels Wellenlängenmodulationsspektroskopie.
- Die Entwicklung und Validierung eines minimal-invasiven fasergekoppelten Laserhygrometers für die In-Situ-Gasanalyse innerhalb eines Verbrennungsmotors ist in Kapitel 6 beschrieben.
- Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 7 zusammengefasst.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen und Voraussetzungen der Absorptionsspektroskopie näher erläutert. Speziell die zwei in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Absorptionsspektroskopie mit durchstimmbaren Diodenlasern die sogenannte Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), mit den direkten-TDLAS (dTDLAS) und der Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS). Für diese Methoden werden die theoretischen Grundlagen für eine kalibrierungsfreie Konzentrations- und Temperaturmessung mit ihren Korrekturen dargestellt sowie die Grundlagen der verwendeten Lasertypen. Hierbei orientiert sich das Kapitel an den Arbeiten von V. Ebert [54], S. Wagner [55] und W. Demtröder [56, 57].

### 2.1 Grundlagen der Molekülspektroskopie

Seit dem frühen 18ten Jahrhundert wird die Schwächung von elektromagnetischer Strahlung durch Atome oder Moleküle zur Untersuchung von Gasen und deren Zusammensetzung verwendet. Hierbei wird die abgestrahlte Lichtleistung einer Strahlquelle in einem gasförmigen Medium durch Absorption geschwächt und die dadurch entstehenden Leistungsverluste detektiert und nach ihrer Wellenlängenabhängigkeit spektral analysiert.

Die Absorptionslinien resultieren aus der Absorption von Lichtquanten der Energie  $h\nu$  durch bestimmte Moleküle oder Atome und führen zu einer Änderung der Energie des Absorbers, d.h. einem Übergang von niedrigeren zu einem höheren Energieniveau. Dabei dürfen die Elektronen nach den Regeln der Quantenmechanik nur diskrete Energieniveaus besetzen. Die innere Energie eines Moleküls verteilt sich somit auf die diskreten elektronischen Freiheitsgrade sowie die Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade. Durch die sich hieraus ergebende Vielzahl möglicher Übergänge gibt es für jedes Molekül ein charakteristisches Spektrum von Absorptionslinien. Da in dieser Arbeit das Wassermolekül spektroskopisch vermessen wird sind in Abbildung 2.1 die Normalschwingungen und deren Grundfrequenz dargestellt. Die zugehörigen Quantenzahlen  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ , werden üblicherweise als Zahlentripel  $(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  formuliert. Aufgrund der Anharmonizität des Potentials, indem sich die Atomkerne des Wassermoleküls bewegen, gibt es starke Oberton- ( $\Delta\nu_i$ ) und Kombinationsübergänge (z. B.  $\Delta\nu_1=2, \Delta\nu_2=1, \Delta\nu_3=1$ , also  $(0\ 0\ 0)\rightarrow(2\ 1\ 1)$ ).

Eine Absorptionslinie stellt also eine physikalische Messgröße dar, welche von den makroskopischen Größen Druck, Temperatur und Absorberkonzentration abhängig ist. Daher lässt sich durch das Lambert-Beersche Gesetz aus der Stärke der Absorption die Teilchenzahldichte bzw. die

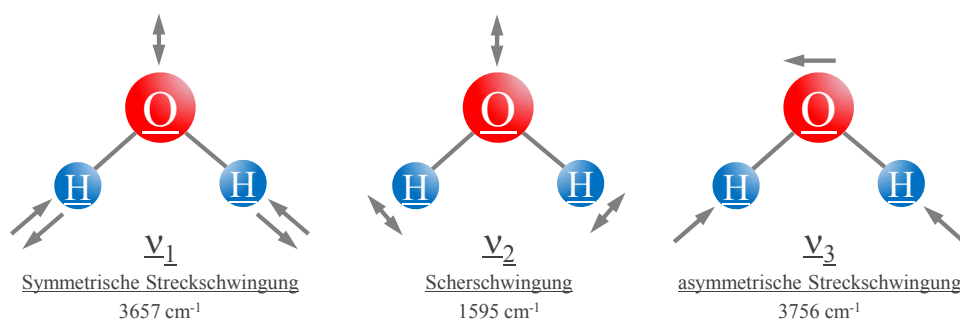


Abbildung 2.1: Normalschwingungen des Wassermoleküls mit den Übergängen der Grundschwingung.

Konzentration und die Gastemperatur des nachzuweisenden Absorbers bestimmen. Die detaillierten quantenmechanischen Grundlagen sind in der Literatur [56, 58, 59] sowie in vorangegangenen Dissertationen unserer Gruppe um V. Ebert [60–63] ausreichend erläutert.

Gerade das einfache Messprinzip der Absorptionsspektroskopie mit ihrem hervorragenden Nachweis- und Analysevermögen und die damit einhergehenden verhältnismäßig geringen Gerätekosten, machen diese Methode besonders interessant für die industrielle Gasanalyse [3, 64]. Die Entwicklung des Lasers mit seinen für die Absorptionsspektroskopie besonders vorteilhaften optischen Eigenschaften, wie spektrale Leistungsdichte und Auflösung, ermöglichten neue molekulspezifische, chemische Analysen.

### 2.1.1 Das Lambert-Beer Gesetz

---

Für die Absorptionsspektroskopie ist die quantitative Messgröße meist die spektral abhängige Transmission  $T(\nu)$ , die als Quotient aus Intensität vor  $I_0(\nu)$  und nach dem Probendurchgang  $I(\nu)$ :

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - A(\nu). \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Hierbei entspricht  $A(\nu)$  der spektralen Absorption. Nimmt an einen linearen Absorptionskoeffizienten  $k(\nu)$  in  $\text{cm}^{-1}$  an, ergibt sich der entlang der Strecke  $dL$  absorbierte Intensitätsanteil zu:

$$\frac{dI}{I} = -k(\nu)dL. \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Hieraus ergibt sich, sofern der  $k(\nu)$  intensitätsunabhängig ist, nach Umformen und Integration mit der Bedingung  $I_0(\nu) = I(L = 0)$ :

$$I(\nu, L) = I_0(\nu) \cdot e^{-k(\nu) \cdot L}. \quad \text{Gleichung 2.3}$$

Erweitert man mit dem Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\nu)$  als Verhältnis aus Absorptionskoeffizient und Absorberzahldichte  $N_V$

$$\sigma(\nu) = \frac{k(\nu)}{N_V} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

ergibt sich schließlich das Lambert-Beer-Gesetz:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{\sigma(\nu) \cdot N_V \cdot L}. \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Das Gesetz gilt nur für den Fall linearer Absorption, also unter der Bedingung, dass die Anzahl der Absorber im Grundzustand durch das eingestrahlte Licht sich nicht ändert. Bei großen Wellenlängen und hohen Strahlungsleistung kann durch die steigenden Lebensdauern der angeregten Zustände das Absorbersystem in einen nichtlinearen Zustand übergehen.

Ein wichtiger und häufig verwendeter spektroskopischer Parameter ist die Absorbanz bzw. die optische Dichte  $OD_e$ :

$$\text{Absorbanz} = OD_e = -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) = \sigma(\nu) \cdot N_V \cdot L. \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Oft, vor allem in der Chemie ist die optische Dichte, Absorbanz manchmal auch Extinktion genannt, über den dekadischen Logarithmus definiert. In dieser Arbeit wurde allerdings durchgehend die über den natürlichen Logarithmus definierte Absorbanz verwendet.

---

### 2.1.2 Linienform und Verbreiterungsmechanismen

---

Da die Linienform und Linienbreite stark von den physikalischen und chemischen Randbedingungen abhängig sind, ist es sinnvoll den Absorptionskoeffizienten zu zerlegen und damit eine getrennte Betrachtung der Linienform und – Breite als auch der Linienstärke, welche nur von den quantenmechanischen Größen des Moleküls abhängig ist, zu ermöglichen. Hierfür wird  $k(\nu)$  durch das Produkt aus spektral unabhängiger, allerdings temperaturabhängiger Linienstärke  $S(T)$  und der Linienformfunktion  $\phi(\nu - \nu_0)$  mit  $\nu_0$  als spektraler Position der Linienmitte substituiert.

$$k(\nu) = S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N_V. \quad \text{Gleichung 2.7}$$

Weiterhin wird die Fläche der Linienformfunktion auf eins normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\nu - \nu_0) d\nu = 1 \quad \text{Gleichung 2.8}$$

und die Linienstärke  $S(T)$  definiert sich mit

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\nu) d\nu. \quad \text{Gleichung 2.9}$$

---

#### 2.1.2.1 Natürliche Linienbreite

---

Die endliche Lebensdauer  $\tau$  eines angeregten Zustandes bei einem Molekül ist über die Heisenbergsche Unschärferelation mit der Energie- bzw. Frequenzunschärfe verknüpft und führt zu einer strahlungsbedingten Linienverbreiterung:

$$\Delta E_\tau = h \cdot \Delta\nu \cdot \tau \geq \frac{\hbar}{2}. \quad \text{Gleichung 2.10}$$

Klassisch betrachtet, entspricht dies der exponentiellen Abnahme der Schwingungsamplitude eines elektromagnetischen Feldes mit der Abklingzeit  $\tau$ . Dabei entspricht  $h$  dem Planckschen Wirkungsquantum und  $\hbar$  dem reduzierten Wirkungsquantum, definiert als  $\hbar = h/2\pi$ . Eine Fourier-Transformation führt auf die Linienform im Frequenzraum und kann durch eine Lorentz-Funktion  $g_L(\nu)$  beschrieben werden:

$$g_L(\nu) = \frac{\Delta\nu}{\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu^2}. \quad \text{Gleichung 2.11}$$

Die Halbwertsbreite (HWHM)  $\Delta\nu = \gamma_{nat}$  wird dabei als natürliche Linienbreite bezeichnet. Sie liegt typischerweise in der Größenordnung von 100 Hz. Diese sehr schmalen Linien lassen sich im Allgemeinen nicht direkt beobachten, da Verbreiterungseffekte, wie sie nachfolgend beschrieben werden, die natürliche Linienbreite überdecken.

---

#### 2.1.2.2 Doppler-Verbreiterung

---

Die Moleküle eines Gases bewegen sich in Abhängigkeit von der Temperatur mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten relativ zum Beobachter. Daher erfährt das absorbierte Licht aufgrund des Dopplereffekts eine Frequenzverschiebung. Dabei erfährt jedes Molekül durch die unterschiedliche Bewegungskomponente parallel zur Lichtausbreitung einen anderen Dopplereffekt. Die kinetische

Theorie des idealen Gases liefert abhängig von der Molekülmasse und der Temperatur eine normalverteilte Geschwindigkeitskomponente in jede Richtung, die sich auf die Form der Absorptionslinie überträgt. Die resultierende Linienform kann durch ein Gaußprofil mit der Halbwertsbreite  $\gamma_D$  in Abhängigkeit der Linienposition  $\nu_0$ , der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Molekülmasse  $m$  beschrieben werden:

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c_0} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m}}. \quad \text{Gleichung 2.12}$$

### 2.1.2.3 Stoßverbreiterung

Bisherige Überlegungen gehen davon aus, dass Moleküle zwar mit dem anregenden Strahlungsfeld, aber nicht miteinander wechselwirken. Bei Drücken kleiner 5 kPa ist diese Näherung gerechtfertigt. Höhere Drücke bewirken aber eine Zunahme der Stoßrate, so dass die Wahrscheinlichkeit steigt, die Absorption durch Stöße der Moleküle untereinander zu stören. Die Druckverbreiterung wird daher auch oft als Stoßverbreiterung  $\gamma_C$  (engl. collision broadening) bezeichnet. Bei einer klassischen Betrachtung des Dipolübergangs führt eine konstante Stoßrate zu einer exponentiellen Dämpfung der Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes. Diese exponentielle Abnahme hat wie bei der natürlichen Linienbreite eine Lorentz-förmige Verbreiterung der Linie zur Folge. Die Halbwertsbreite des Lorentz-Profiles ergibt sich für ein ideales Gas als Funktion von Temperatur  $T$  und Druck  $p$  zu:

$$\gamma_C = \gamma_{0C} \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n = \gamma_C^0 \cdot p \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n. \quad \text{Gleichung 2.13}$$

Dabei ist  $\gamma_{0C}$  die Linienbreite bei Standarddruck  $p_0$  und Standardtemperatur  $T_0$ . Oft fasst man die Breite  $\gamma_{0C}$  mit  $p_0$  zu einem effektiven Verbreiterungskoeffizienten  $\gamma_C^0$  zusammen. Aus der kinetischen Gastheorie lässt sich der Temperaturexponent  $n$  zu  $n = 0,5$  herleiten. In der Praxis ist allerdings ein Abweichen von diesem Wert zu beobachten, die auf die Art und Reichweite der Molekülwechselwirkung sowie der quantenmechanischen Zustände der Stoßpartner zurückzuführen ist. In einer Gasmatrix kann zwischen Stößen mit Molekülen der gleichen Spezies (Selbstverbreiterung,  $\gamma_{C_{\text{Selbst}}}^0$ ) und Stößen mit Fremdmolekülen (Fremdverbreiterung,  $\gamma_{C_{\text{Fremd}}}^0$ ) unterschieden werden. Dies führt zu einem eigenen Verbreiterungskoeffizienten für jede in der Gasmatrix enthaltene Stoßpartner. Die Gesamtstoßverbreiterung ergibt sich in diesem Fall zu:

$$\gamma_C = \gamma_{C_{\text{Selbst}}}^0 p_{\text{Selbst}} \left(\frac{T_0}{T}\right)^n + \sum_x \gamma_{C_x}^0 p_x \left(\frac{T_0}{T}\right)^n. \quad \text{Gleichung 2.14}$$

In der Gleichung steht  $x$  für das jeweilige Fremdmolekül,  $\gamma_{C_x}^0$  für den entsprechenden Fremdverbreiterungskoeffizienten und  $p_x$  für den zugehörigen Partialdruck. Im NIR-Bereich dominiert bei Raumtemperatur die Druckverbreiterung für Übergänge leichter Moleküle. Werden Vergasungs- und Verbrennungsprozesse betrachtet, so tragen bei Atmosphärendruck Druck- und Dopplerverbreiterung gleichermaßen zur Gesamtverbreiterung bei. Eine unabhängige Betrachtung der beiden Effekte ist somit nicht möglich und es resultiert eine aus Gauß- und Lorentz-Profil gemischte Linienform, die durch ein Voigt-Profil beschrieben werden kann.



### 2.1.2.4 Das Voigt-Profil

Nur in besonderen Fällen kann einer der oben genannten Verbreiterungsmechanismen vernachlässigt werden. Im Allgemeinen gehen sowohl Doppler- als auch Druckverbreiterung in die Form der Absorptionslinien ein. Das resultierende Linienprofil ergibt sich dann aus einer Faltung der einzelnen Formfunktionen. Im speziellen Fall der Faltung einer Lorentz-Funktion  $g_L(\nu)$  (Stoßverbreiterung) und einer Gauß-Funktion  $g_G$  (Dopplerverbreiterung) wird die aus der Faltung entstehende Funktion als Voigt-Funktion  $g_V$  bezeichnet:

$$g_V = \int g_L(\nu) \cdot g_G(\nu - \nu') d\nu'. \quad \text{Gleichung 2.15}$$

Dieses Faltungsintegral ist analytisch nicht lösbar. Deshalb muss auf Näherungen der Voigt-Funktion zurückgegriffen werden, für die sich in der Literatur verschiedenartige Berechnungen finden [65–67]. Eine geschlossene analytische Näherungsformel der Voigt-Funktion, welche auch zur Simulation von Spektren und als Modellfunktion zur Datenauswertung in dieser Arbeit verwendet wurde, ist erstmals 1968 von Whiting [68] angegeben und später von Brassington [69] optimiert worden. Eine schnelle Berechnung der Voigt-Breite  $\gamma_V$  erlaubt die Näherungsformel von J. J. Olivero und R. L. Longbothum [70]:

$$\gamma_V = 0,5346\gamma_C + \sqrt{0,2166 \cdot \gamma_C^2 \cdot \gamma_D^2}. \quad \text{Gleichung 2.16}$$

Je nach Auflösung und Randbedingungen kann eine Abweichung zwischen der Voigt-Funktion und den experimentellen Daten festgestellt werden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Modelle entwickelt (Galatry [71], Rautian [72], Speed-dependent Voigt-Profil [73]), die neben den Annahmen für das Voigt-Profil noch Änderungen der Geschwindigkeitsverteilung in Abhängigkeit der Stoßfrequenz und verschiedene Stoßarten mit einbeziehen.

### 2.1.3 Linienstärke

Die Stärke eines molekularen Absorptionsübergangs kann anhand der Thermodynamik und der Quantenmechanik erklärt werden. Sie ist abhängig von der Übergangswahrscheinlichkeit der einzelnen Energiezustände und der Besetzung der Ausgangszustände. Die Besetzung eines Energieniveaus  $E_m$  mit einer definierten Anzahl an Absorbern  $N_m$  aus der Grundgesamtheit  $N$  ergibt sich mit der Boltzmann-Verteilung der Temperatur  $T$  zu:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m \cdot e^{\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}}{Q(T)} \quad \text{Gleichung 2.17}$$

mit der Zustandssumme  $Q(T)$ , bestimmt durch:

$$Q(T) = \sum_i g_i \cdot e^{\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}. \quad \text{Gleichung 2.18}$$

Dabei gibt  $g_i$  den Entartungsgrad des  $i$ -ten Zustands mit der Energie  $E_i$  an. Die Zustandssumme kann wiederum in einen elektronischen, vibronischen und rotatorischen Zustand separiert werden. Aus dem Übergangsmatrixelement  $R_{ij}$  und der Differenz zwischen der Besetzung des Ausgangsniveau  $i$  und dem Endzustand  $j$  kann die temperaturabhängige Linienstärke  $S(T)$  berechnet werden:

$$S(T) = \frac{8\pi^3}{4\pi\epsilon_0 3hc_0} \nu_{ij} \cdot \frac{1}{g_i} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T}}\right) \cdot |R_{ij}|^2. \quad \text{Gleichung 2.19}$$

Die Linienstärke ist in Datenbanken bei einer Referenztemperatur  $T_0$  angegeben. Bei Kenntnis der Zustandssumme lässt sich die Linienstärke bei allen Temperaturen berechnen [60]:

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T_0}}} \quad \text{Gleichung 2.20}$$

Die Zustandssumme für eine Vielzahl an Molekülen ist in tabellarischer Form der Spektraldatenbank HITRAN-2012 [74] beigelegt. Aus dieser Datenbank wurde mit obiger Gleichung die temperaturabhängige Linienstärke berechnet.

## 2.2 Die Methode der dTDLAS

Die Basis für die dTDLAS-Technik bildet die Eigenschaft von Diodenlasern die Wellenlänge auf dem Weg durch das Probevolumen kontinuierlich abzustimmen und damit die Linienform, meist eines einzelnen molekularen Absorptionsübergangs, abzutasten. Hinkley [75] demonstrierte dieses Prinzip erstmals 1970 indem er mit Laserdioden aus Bleisalz (Pb-Sn-Te) ein kontinuierliches Spektrum von SF<sub>6</sub> bei einer Wellenlänge von 10,6 μm detektierte und in nachfolgenden Arbeiten [76, 77] zur Konzentrationsbestimmung von Gasen einsetzte. Neben dem Einsatz für die Spurengasanalyse in der Atmosphäre [78–80] fand durch die steigende Qualität der Laser und des dazugehörigen technischen Equipments die Technik sowie der fortschreitenden Möglichkeiten Spektren numerisch zu berechnen und anzupassen immer mehr Anwendungsmöglichkeiten, z. B. für die Analyse von Verbrennungsprozessen [81–83]. Ein hervorragenden Einblick in das Thema bieten folgende Review-Artikel [4, 5, 43, 84–86].

Den prinzipiellen Aufbau eines dTDLAS-Spektrometers für die Gasanalyse zeigt Abbildung 2.2. Die Regelung von Betriebstemperatur und Betriebsstrom des Diodenlasers erfolgt durch den Lasertreiber. Bei gegebener Betriebstemperatur erfolgt die Modulation des Diodenlasers mittels einer dreieckförmigen Stromrampe, welche durch den Funktionsgenerator über den Lasertreiber vorgegeben wird. Die Erfassung der transmittierten Leistung erfolgt mittels eines Halbleiterdetektors. Das Detektorsignal wird verstärkt, durch eine Analog-Digital-Wandlerkarte (engl.: Analog-Digital-Converter ADC) digitalisiert und mit einem Computer aufgezeichnet. Dabei hängt die Auflösung des verstärkten Detektorsignals von der Digitalisierungstiefe (Bit/Eingangsbereich) und von der Abtastrate ab.

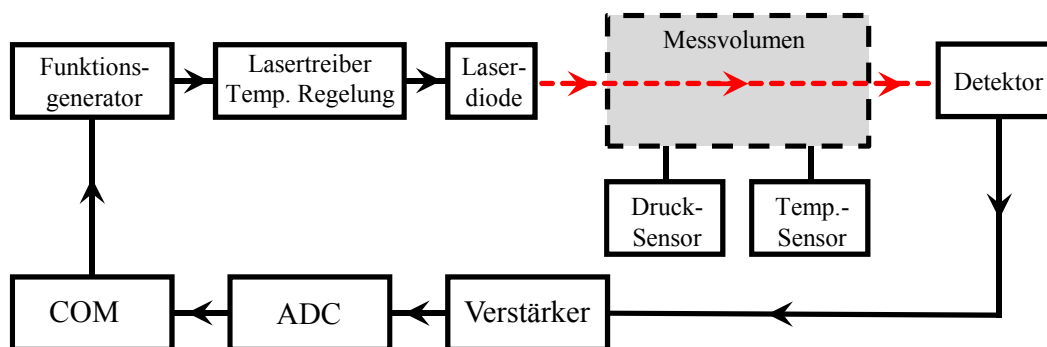


Abbildung 2.2: Prinzipieller Aufbau eines Diodenlaser-Absorptionsspektrometers für die Analyse von Gaskonzentrationen.

Nach Abtasten der Linienform und eliminieren der Amplitudenmodulation durch Anpassen eines Hintergrundpolynoms kann die Linienformfunktion angepasst und damit die Linienfläche mit dem Lambert-Beer-Gesetz ermittelt werden. Mit Gleichung 2.5 und 2.7 erhält man folgenden Zusammenhang:

$$I(\nu, L) = I_0(\nu) e^{-S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N_V \cdot L}. \quad \text{Gleichung 2.21}$$

Hierbei ist die Abschwächung der Laserstrahlung durch die Absorptionslinie durch die Exponentialfunktion beschrieben. Durch Integration und Umstellen kann die absolute Absorberzahldichte  $N_V$  berechnet werden:

$$N_V = \frac{1}{S(T) \cdot L} \int \ln \left( \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right) d\nu \quad \text{mit } N_V = \frac{N}{V}. \quad \text{Gleichung 2.22}$$

Damit lässt sich die Konzentration  $c$  mit Kenntnis der Gesamt-Teilchenzahldichte  $N_{V,Gesamt}$  bestimmen:

$$c = \frac{N_{V,Spezies}}{N_{V,Gesamt}}. \quad \text{Gleichung 2.23}$$

Unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes lässt sich die Gesamt-Teilchenzahldichte mit Kenntnis von Druck und Temperatur bestimmen:

$$N_{V,Gesamt} = \frac{p}{k_B T}. \quad \text{Gleichung 2.24}$$

Die Normalisierung der Linienformfunktion ist nur für eine Wellenlängenordinate gültig. Folglich muss das zeitlich gemessene Absorptionssignal in den Wellenlängenraum transferiert werden. Dazu wird das experimentell bestimmte, nichtlineare dynamische Abstimmverhalten  $d\nu/dt$  verwendet. Womit ausgehend von Gleichung 2.22 folgt:

$$c = \frac{k_B \cdot T}{S(T) \cdot p \cdot L} \underbrace{\int \ln \left( \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right) \frac{d\nu}{dt} dt}_A. \quad \text{Gleichung 2.25}$$

Hierbei spiegelt das Integral die Fläche  $A$  unter dem Absorptionsprofil wider, die durch Anpassen eines Voigt-Profiles extrahiert werden kann. Somit ergibt sich eine kalibrierungsfreie, absolute Messmethode, da alle weiteren Parameter (Linienstärke  $S(T)$ , Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Absorptionstrecke  $L$ ) direkt gemessen werden können.

### 2.2.1 In-situ Messungen

In den vielen Anwendungen der dTDLAS, wie z. B. in der Verbrennungsanalyse, können starke Signalstörungen auftreten, die eine Korrektur unbedingt erfordern [9, 45, 47, 87, 88]. Die Gesamttransmission  $Tr(t)$  kann etwa durch breitbandige Absorption, Streuung an Partikeln und durch Verschmutzen der optischen Elemente fluktuieren oder das Signal wird durch ungewollte Hintergrundemission  $E(t)$  wie z. B. Flammen oder Umgebungslicht gestört (Abbildung 2.3). Um diese zeitabhängigen Störungen zu korrigieren, muss die Lasermodulation schnell genug sein, um diese Störungen für einen dTDLAS-Scan „einzufrieren“ ( $E(t) \rightarrow E$ ;  $Tr(t) \rightarrow Tr$ ). Folglich muss die Modulationsfrequenz des Lasers der Anwendung und damit der typischen Zeitskala der Störung angepasst werden. Typische Laser-Modulationsfrequenzen variieren von 100 Hz für Umgebungs- oder Spurengasmessungen bis zu mehreren kHz für die Anwendungen in Verbrennungsprozessen.

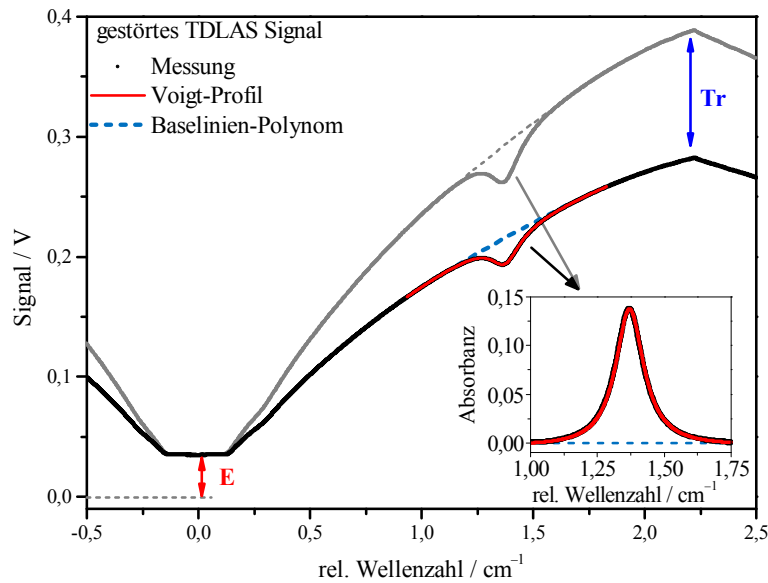


Abbildung 2.3: Gemessenes dTDLAS-Signal mit Störungskorrektur.

Diese Korrekturen beschreibt das erweiterte Lambert-Beer-Gesetz:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot Tr(t) \cdot e^{-S(T) \cdot \phi(\nu-\nu_0) \cdot N_V \cdot L} + E(t). \quad \text{Gleichung 2.26}$$

Nach Umstellung und Integration ergibt sich die Konzentration zu:

$$c = \frac{k_B \cdot T}{S(T) \cdot L \cdot p} \int \underbrace{\ln \left( \frac{I(\nu) - E(t)}{I_0(\nu) \cdot Tr(t)} \right)}_A \frac{d\nu}{dt} dt. \quad \text{Gleichung 2.27}$$

Ein Blick auf Gleichung 2.27 zeigt, dass kein Faktor für die Kalibrierung benötigt wird um die Teilchenzahldichte zu ermitteln, da  $E(t)$  und  $Tr(t)$  direkt aus einem Scan bestimmt werden können. Dadurch kann die absolute Gaskonzentration, bei gleichzeitiger Messung des Drucks und der Temperatur, berechnet werden und zwar ohne vorherige Kalibrierung gegen einen bekannten Gasstandard. Aus diesem Grund bezeichnen wir diese Technik als „kalibrierungsfrei“. Diese Eigenschaft eines Messverfahrens wird in der Metrologie auch als Primärmessverfahren bezeichnet. Die Genauigkeit des Verfahrens wurde erst kürzlich in einem metrologischen Vergleich gegen den primären H<sub>2</sub>O-Referenzstandard der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt untersucht [6].

### 2.2.1.1 Gebräuchliche Einheiten

Für die Konzentrationsmessung von Gasen sind je nach Anwendung unterschiedliche Einheiten gebräuchlich. Aus metrologischer Sicht ist die Einheit der Wahl mol/mol. Jedoch sind in einer Vielzahl von Veröffentlichungen andere Einheiten wie etwa ppm, ppb, ppm<sub>v</sub> oder Vol.-% häufig verwendet. In dieser Arbeit finden zwei Nomenklaturen Anwendung. In Kapitel 1 – 5 wird die Spezieskonzentration in mol/mol mit den Präfixen milli m (10<sup>-3</sup>) oder mikro μ (10<sup>-6</sup>) angegeben. In Kapitel 6 jedoch wird neben mol/mol auch Vol.-% entspricht 0,01 mol/mol – angewendet, da dies die gebräuchliche Einheit bei Motorentwicklern darstellt.

### 2.2.2 Temperaturmessungen mittels Zwei-Linien-Thermometrie

Neben der Konzentrationsbestimmung eines Gases ist es zusätzlich möglich durch das Abtasten zweier Absorptionslinien – der sogenannten Zwei-Linien-Thermometrie – die Gastemperatur In-situ zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde die Temperaturbestimmung mittels Wellenlängenmodulationsspektroskopie WMS (siehe folgenden Abschnitt) untersucht. Für ein besseres Verständnis werden hier zuerst die theoretischen Grundlagen der Temperaturmessung auf Basis der dTDLAS näher erläutert, um diese später auf die WMS anzuwenden.

Die Linienflächen zweier Absorptionslinien der gleichen Spezies sind über deren Teilchenzahl proportional mit den jeweiligen Linienstärken verknüpft. Folglich ist das Verhältnis aus beiden Linienflächen  $A_1/A_2$  gleich dem Verhältnis beider Linienstärken  $S_1(T)/S_2(T)$  und damit unabhängig von der Spezieskonzentration. Die Berechnung der Linienstärken erfolgt durch Gleichung 2.20 unter der Annahme, dass der spektrale Abstand der beiden Linien klein ist. Wodurch der letzte Term als identisch angenommen werden kann. Das Linienflächenverhältnis ergibt sich aus:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{S_1(T)}{S_2(T)} = \frac{S_1(T_0)}{S_2(T_0)} \cdot e^{-\frac{(E_1-E_2)}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad \text{Gleichung 2.28}$$

Hierbei ist  $S_i(T_0)$  die Linienstärke bei einer Referenztemperatur ( $T_0 = 296$  K) und  $E_i$  die Grundzustandsenergie [60].

Die Temperatur  $T$  ergibt sich nach Auflösen der Gleichung:

$$T = \left[ \frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{(E_1 - E_2)} \cdot \ln \left( \frac{A_1 \cdot S_2(T_0)}{A_2 \cdot S_1(T_0)} \right) \right]^{-1} \quad \text{Gleichung 2.29}$$

Neben den gemessenen Linienflächen benötigt man lediglich die Boltzmann-Konstante  $k_B$ , die Referenztemperatur  $T_0$  sowie die beiden Linienstärken  $S(T_0)$  und deren Grundzustandsenergie  $E_i$ .

### 2.3 Die Methode der WMS

Die Wellenlängenmodulationsspektroskopie WMS ist eine Methode der TDLAS, ebenso wie die direkte TDLAS (dTDLAS). Im Gegensatz zur dTDLAS wird die Laserdiode zusätzlich zu einer langsamen Abstimmung über das Absorptionsprofil hochfrequent moduliert. Liegt die mittlere Emissionswellenlänge in der Nähe der molekulspezifischen Absorptionslinie, entstehen durch die nichtlineare Natur des Absorptionsprofils harmonische Vielfache der Modulationsfrequenz. Diese nun hochfrequenten Signalanteile können durch die phasenempfindliche Detektion (Lock-In-Verstärker) erfasst werden. Typische Modulationsfrequenzen liegen bei 1 – 100 kHz. Die Modulationsfrequenz wird dabei so gewählt, dass die Wellenlängenabstimmung des Lasers der Modulation einigermaßen folgen kann, allerdings so niedrig, dass die aufgrund der Amplituden- und Frequenzmodulation entstehenden Seitenbänder noch auflösbar sind.

Durch das Verschieben des Messsignals hin zu höheren Frequenzen ist es möglich das Rauschen der Messung zu minimieren – speziell das 1/f Rauschen auch Rosa-Rauschen genannt (Kapitel 4). Das so verbesserte Signal zu Rausch-Verhältnis führt zu einer verbesserten Nachweisgrenze bzw. größere Empfindlichkeit des Laserspektrometers. Ein weiterer Vorteil ist die drastische Reduzierung des Hintergrundsignals, die durch die Detektion höherer harmonischer Signalanteile fast vollständig entfernt wird. Im Gegensatz zur dTDLAS, wo die rampenförmige Leistungsmodulation des Lasers durch ein Polynom angepasst wird. Die fast hintergrundfreie Messung ermöglicht damit unter

bestimmten Bedingungen eine verhältnismäßig einfache Signalauswertung für eine sehr empfindliche Gasanalyse. So kann beispielsweise das Signalmaximum der zweiten Harmonischen (2f-Signal) leicht gegen eine bekannte Gaskonzentration kalibriert werden und somit absolute Messungen ermöglichen. Durch solche, verhältnismäßig einfach zu implementierende, Auswertestrategien wurde die WMS zu einem beliebten Ansatz für eine empfindliche Gasanalyse in der Industrie.

Die Theorie der WMS ist in der Literatur gut dokumentiert [8, 57, 87, 89–94]. Die grundlegendste Beschreibung gaben P. Kluczynski und O. Axner, die das Entstehen des WMS-Signals auf Basis der Fourier-Analyse beschrieben [95]. Dieses Konzept brachte zwar große Fortschritte für das Verständnis in der grundlegenden Signalentstehung der WMS, ist jedoch aufgrund der hohen numerischen Komplexität sehr aufwändig zu implementieren, so dass die Kalibrierung des WMS-Signals bisher weiter verbreitet ist. Andere Ansätze für eine numerische Simulation des WMS-Signals von Liu et. al [96] und Goldenstein und Sun et. al. [10, 97], die auch unter bestimmten Bedingungen eine kalibrierungsfreie Konzentrationsmessung ermöglichen, werden genauer in Kapitel 4 besprochen. Nachfolgend wird für das bessere Verständnis des WMS-Signals eine näherungsweise Beschreibung wiedergegeben, die zum Verständnis der wichtigsten Sachverhalte genügt.

Für die WMS wird der DFB-DL zusätzlich zu einer langsameren Rampenmodulation zum Abtasten der Absorptionslinie sinusförmig moduliert. Die Ausgangsfrequenz des Lasers kann ausgedrückt werden durch:

$$v(t) = \bar{v}(t) + a \cdot \cos(2\pi f_m t). \quad \text{Gleichung 2.30}$$

Hierbei ist  $\bar{v}(t)$  die die Mittenfrequenz des Lasers in Wellenzahlen  $\text{cm}^{-1}$ ,  $a$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] die Modulationstiefe und  $f_m$  die Modulationsfrequenz. Der Transmissionskoeffizient lässt sich dann mit einer Fourier-Reihe beschreiben:

$$\tau(\bar{v} + a \cdot \cos(2\pi f_m t)) = \sum_{n=0}^{n=\infty} H_n(\bar{v}, a) \cos(n2\pi f_m t). \quad \text{Gleichung 2.31}$$

Mit  $H_n(\bar{v}, a)$  als n-ter Fourier-Koeffizient des Transmissionskoeffizienten, die folgendermaßen beschrieben werden können:

$$H_0(\bar{v}, a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(\bar{v} + a \cdot \cos \theta) d\theta \quad \text{Gleichung 2.32}$$

und

$$H_n(\bar{v}, a) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(\bar{v} + a \cdot \cos \theta) \cdot \cos(n\theta) d\theta. \quad \text{Gleichung 2.33}$$

Für optisch dünne Medien,  $-k(v) \cdot L \ll 1$  (Absorption kleiner 10 %)

$$S(T) \cdot \phi(v - v_0) \cdot N_V \cdot L \leq 0,05 \quad \text{Gleichung 2.34}$$

ist es möglich die Formel des Transmissionskoeffizienten zu vereinfachen:

$$\tau(v) = \frac{I(v)}{I_0(v)} = e^{-k(v)} \approx 1 - S(T) \cdot \phi(v - v_0) \cdot N_V \cdot L. \quad \text{Gleichung 2.35}$$

Damit vereinfacht sich der n-te Fourier-Koeffizient zu:

$$H_n(\bar{v}, a) = \frac{S(T) \cdot \phi(v - v_0) \cdot N_V \cdot L}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \phi(\bar{v} + a \cdot \cos \theta) \cdot \cos(n\theta) d\theta \quad \text{Gleichung 2.36}$$

Meistens wird das Signalanteil der zweiten Harmonischen  $2f$  für eine Konzentrationsbestimmung verwendet, da die Signalstärke mit steigender Ordnung schwächer werden und die Formfunktion gerader Harmonischer symmetrisch um die Linienmitte sind. Eine analytische Formulierung des zweiten Fourier-Koeffizienten eines Gaus- und Lorentz-Profiles wurde von Reid et. al. [80] gegeben.

$$H_2(\bar{\nu}, a) = \frac{S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N_V \cdot L}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \phi(\bar{\nu} + a \cdot \cos \theta) \cdot \cos(2\theta) d\theta \quad \text{Gleichung 2.37}$$

Das  $2f$ -Signal ist neben den Linienparametern und der Spezieskonzentration zusätzlich noch abhängig von der Amplitude der Sinusmodulation  $a$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Üblicherweise wird für die WMS die Modulationtiefe  $m$  als dimensionsloser Parameter angegeben – dem Quotienten aus Modulationsamplitude und Halbwertsbreite  $\gamma_{HWHM}$  des Linienprofils.

$$m = \frac{a}{\gamma_{HWHM}} \quad \text{Gleichung 2.38}$$

In Abbildung 2.4 ist ein berechnetes Spektrum des  $1f$ - und  $2f$ -Signals für unterschiedliche Modulationstiefen zu sehen. Hier ist schon zu erkennen, dass die Signalstärke von der Modulationstiefe abhängig ist. Dabei zeigt das  $2f$ -Signal ein Maximum bei  $m = 2,2$  – wie in Abbildung 2.5 für ein vermessenes Spektrum (211-110-Übergang bei 1369 nm) zu sehen ist. Somit kann das  $2f$ -Signal mit Hilfe der Modulationsamplitude der Lasermodulation optimiert werden. Gleichung 2.37 und 2.38 zeigen aber auch, dass die  $2f$ -Signalstärke nicht nur von der Spezieskonzentration abhängig ist, sondern auch stark von der Linienbreite und damit vom Gesamtdruck der Messung. Dies muss bei Anwendungen mit variablem Druck in einer Kalibrierung berücksichtigt werden.

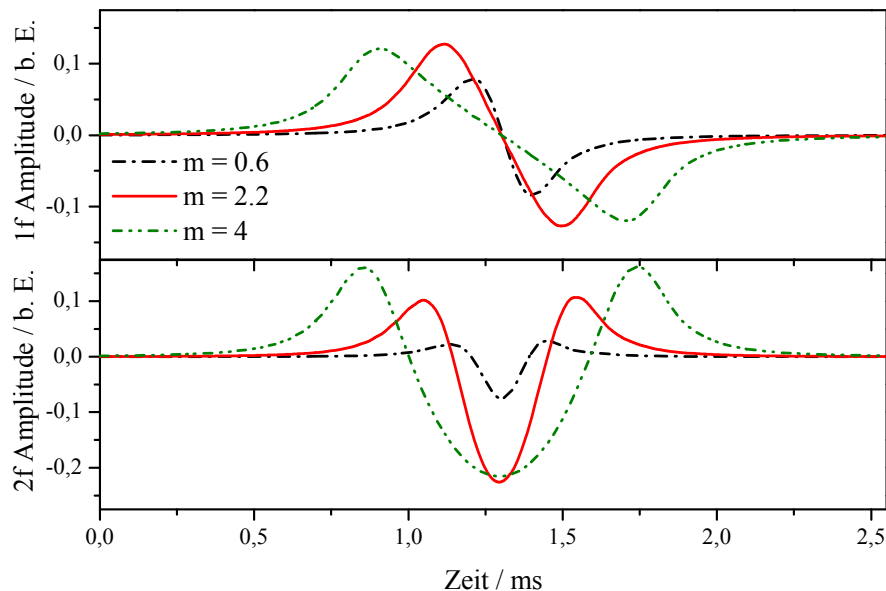


Abbildung 2.4: Berechnete Verläufe der Signalintensität bei der harmonischen Detektion für ein Voigtförmiges Absorptionsprofil in Abhängigkeit von der Modulationstiefe. Oben:  $1f$ -Signal. Unten:  $2f$ -Signal.

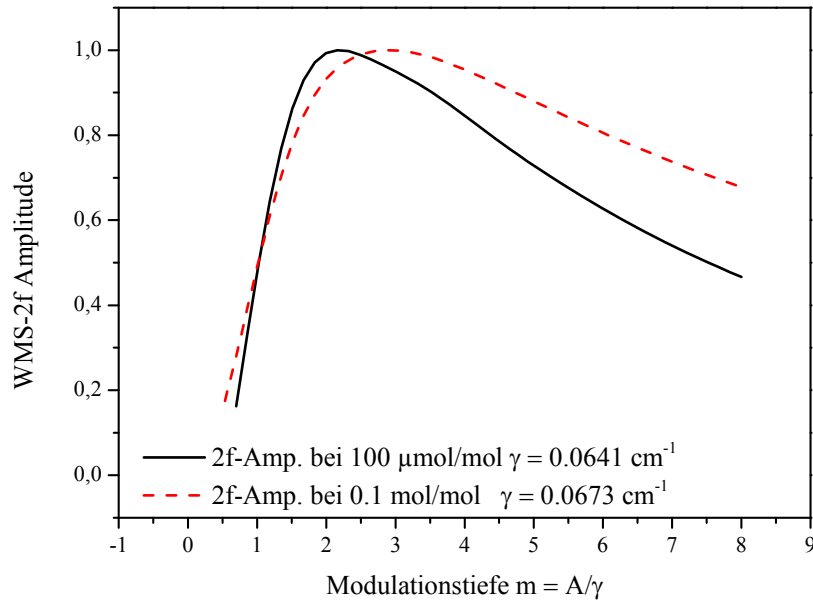


Abbildung 2.5: Amplitude des WMS-2f Signals bei der harmonischen Detektion in der Profilmittle in Abhängigkeit von der Modulationstiefe.

Bei der bisherigen Beschreibung wurde angenommen, dass die Intensität der Laserstrahlung unabhängig von der Frequenz- bzw. Wellenlängenmodulation ist. Diese wird jedoch über eine Strommodulation des DFB-DL erreicht, was wiederum zu einer Modulation der Laserleistung führt. Ausgehend von der Entwicklung von Gleichung 2.31 ergibt sich die Laserintensität mit Intensitätsmodulation:

$$I(t) = \bar{I}_0(\bar{\nu}) + i_0 \cos(2\pi f_m t + \varphi). \quad \text{Gleichung 2.39}$$

Hierbei ist  $\bar{I}_0(\bar{\nu})$  die Laserintensität,  $\varphi$  der Phasenwinkel zwischen Intensitäts- und Frequenzmodulation und  $i_0$  die Intensitätsamplitude um die durchschnittliche Laserintensität  $\bar{I}_0$  bei gegebener Frequenz  $\bar{\nu}$ . Mit diesem Ansatz ergibt sich nach Fourier-Analyse das 2f-Signal:

$$S_2(\bar{\nu}) = -\frac{i_0}{2} H_3(\bar{\nu}, \Delta\nu) + \bar{I}_0(\bar{\nu}) H_2(\bar{\nu}, \Delta\nu) - \frac{i_0}{2} H_1(\bar{\nu}, \Delta\nu). \quad \text{Gleichung 2.40}$$

Wie man sieht beeinflussen Anteile des 1f- und 3f-Signals die Form des 2f-Signals. Dies führt zu einer Asymmetrie der 2f-Linienform aufgrund der Intensitätsmodulation. So können die Nebenmaxima des 2f-Signals unterschiedlich groß sein (vergleiche WMS-H<sub>2</sub>O-Spektrum in Kapitel 5). Da  $H_3$  und  $H_1$  ungerade Fourier-Komponenten, welche Null in der Linienmitte sind, ist das 2f-Maximum von diesem Effekt nicht betroffen. Darüber hinaus vernachlässigen diese Gleichungen die Nichtlinearität der Wellenlängen und Intensitätsmodulation, was zu einer Verzerrung des harmonischen Signals führt, die sich als zusätzliche Hintergrundmodulation (engl. Residual Amplitude Modulation - RAM) des 2f-Signals niederschlägt [91]. Für kleine Modulationstiefen und Messungen bei atmosphärischem oder geringerem Druck und dementsprechend geringeren Linienbreiten, sind diese Effekte meist vernachlässigbar [98, 99].

Wie schon für dTDLAS beschrieben, treten -vor allem bei In-Situ-Messungen Störungen- z. B. Transmissionsschwankungen durch Partikel oder ein erhöhter Signalhintergrund durch Emission auf. Nicht-multiplikative Störungen wie Laser-, Detektor- und Elektronikrauschen sowie thermische Strahlung können durch die Wahl hoher Modulationsfrequenzen, in Verbindung mit einer



### 2.3.1.1 Störungskorrektur

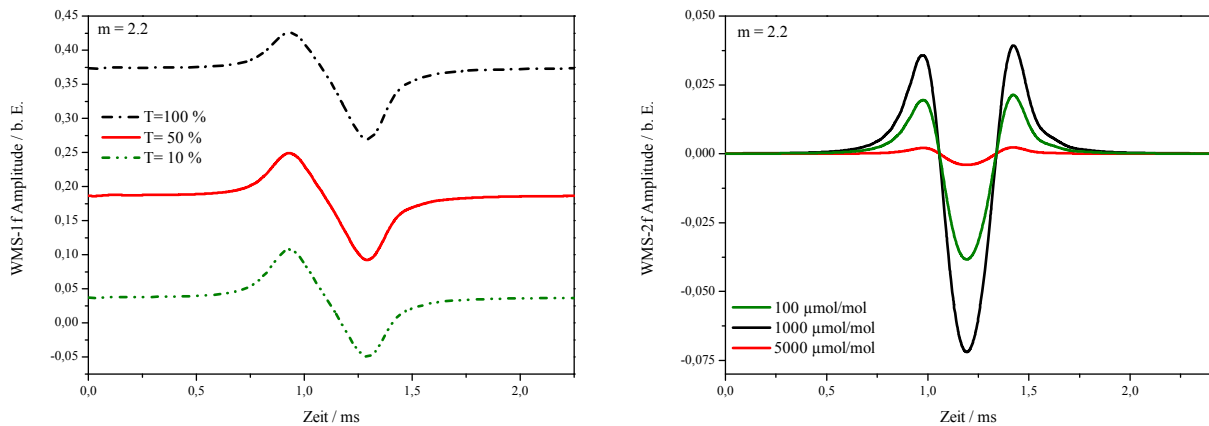


Abbildung 2.6: Links: WMS-1f Signal für unterschiedliche Transmissionsgrade. Das WMS-1f Signal kann als Transmissionskorrektur des 2f Signals verwendet werden. Rechts: Das 2f-Signal für verschiedene Konzentrationsstufen.

phasenempfindlichen Detektion mittels Lock-In-Verstärker, effizient unterdrückt werden. Dies gilt jedoch nicht für Transmissionsschwankungen, welche unabhängig von der Modulationsfrequenz das Signal beeinflussen. Im Frequenzraum ergibt sich das endgültige Spektrum als Faltung des ungestörten mit dem durch Transmissionsstörungen verursachten Spektrum.

Eine Transmissionskorrektur – ähnlich wie bei der direkten Absorptionsspektroskopie – kann durch das Erfassen eines weiteren Lock-In-Kanal ermöglicht werden. So stellt das mit einem Lock-In gemessene 1f-Signal (einfache Modulationsfrequenz) ein Maß für die Transmission der Messung da, sofern die Messfrequenz schneller als die Störungen ist und somit als konstant über den Scan betrachtet werden kann. Durch die Division der Zeitsignale des 2f- und des 1f-Signals lassen sich die Spektren entfalten und somit Transmissionsschwankungen korrigieren [9, 100–102]. In Abbildung 2.6 ist links das 1f-Signal für 10 %, 50 % und 100 % dargestellt.

### 2.3.2 Temperaturmessung mittels WMS

Ähnlich wie bei der direkten Absorptionsspektroskopie kann auch die WMS für eine Temperaturmessung mittels Zwei-Linien-Thermometrie herangezogen werden [87, 103–105].

$$R_{2f} = \frac{I(\nu_1)H(\nu_1)}{I(\nu_2)H(\nu_2)} = \frac{I(\nu_1)S_1(T)}{I(\nu_2)S_2(T)} = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \phi(\nu_1 + a_1 \cdot \cos \theta) \cdot \cos(2\theta) d\theta}{\int_{-\pi}^{\pi} \phi(\nu_2 + a_2 \cdot \cos \theta) \cdot \cos(2\theta) d\theta} = f(T, A, p, a, \text{Laser}) \quad \text{Gl.: 2.41}$$

Allerdings ist das Verhältnis des für die Temperaturmessung gewählten Absorptionslinienpaares nicht nur eine Funktion der Temperatur, wie etwa bei der dTDLAS, sondern durch die Abhängigkeit der 2f-Amplitude von der Modulationstiefe und damit von der Linienbreite, auch von Druck, Spezieskonzentration, Modulationsamplitude und den Lasereigenschaften abhängig. Dieser Zusammenhang ist auch aus Gleichung 2.41 ersichtlich und macht die Temperaturmessung mittels WMS zusätzlich komplex. Die Eigenschaften einer WMS-Temperaturbestimmung werden in Kapitel 5 näher untersucht.

### 2.4 Diodenlaser und verwendete Lasertypen

---

Der Laser (engl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, LASER) basiert auf dem Prinzip der induzierten Emission dessen theoretische Grundlagen Albert Einstein bereits 1917 schuf [106]. Zwei Jahre nach der Entwicklung des ersten Lasers – ein Rubinlaser – durch Maimann und Javan wurde 1962 der erste Diodenlaser vorgestellt [107–109]. Direkt danach 1963 folgten die ersten Bleisalzlaser, die wie die zuvor entwickelten Laser ebenfalls kryogene Bedingungen benötigten [110]. Die ersten unter Raumtemperatur funktionierenden Diodenlaser standen erst einige Jahre später, ab 1970, zu Verfügung [111]. In den achtziger Jahren fanden Diodenlaser immer mehr Einsatzgebiete durch den rasanten Aufschwung der Halbleiter- und Informationstechnologie. Die meisten Halbleiterlaser werden mittlerweile aus n- und p-dotierten Schichten der verschiedensten Materialien mit immer komplexere Gitterstrukturen wie AlGaAs, InGaAs, GaAlAs und GaAlAsP konstruiert. Durch die vorschreitende Entwicklung sind heutzutage sehr zuverlässige Diodenlaser im VIS, NIR und MIR Bereich kommerziell erhältlich, die zudem noch bei Raumtemperatur betrieben werden können. So sind Diodenlaser bis zu 3  $\mu\text{m}$  und Quantenkaskadenlaser bis 16  $\mu\text{m}$  erhältlich, so dass etwa die starken Absorptionslinien in den Grundswingungsbanden vieler Moleküle erreichbar sind [112, 113]. Vorteile dieser Laser sind der hohe Wirkungsgrad – Verhältnis aus Laserausgangsleistung und Pumpleistung – mit bis zu 50 %, technisch leicht umzusetzende Modulation bis in den GHz-Bereich sowie eine lange Lebensdauer und eine hohe spektrale Güte. Die hervorragenden Eigenschaften dieser Diodenlaser machen diese zur idealen Lichtquelle für die hochaufgelöste Absorptionsspektroskopie.

#### 2.4.1 Aufbau und Funktionsprinzip von Diodenlasern

---

Ein sehr guten Einblick und weitere Details in das Thema Diodenlaser bieten die Bücher von F. K. Kneubühl und M.K. Sigrist [111], sowie E. Voges und P. Petermann [114], an denen sich das folgende Kapitel auch orientiert.

Im Wesentlichen besteht ein Laser aus einem aktiven Medium, einem Pumpmechanismus und einem optischen Resonator für die wellenlängenbestimmende Rückkopplung. Durch die stimulierte Emission wird die elektromagnetische Strahlung in einem aktiven Medium kohärent verstärkt – die Strahlung stimmt in Frequenz, Phase und Richtung mit der einfallenden Strahlung überein. Die Verstärkung durch stimulierte Emission überwiegt gegenüber der Absorption, wenn im aktiven Medium durch externe Energiezufuhr eine Besetzungsinversion – der Pumpmechanismus – zwischen den Laserniveaus erzeugt werden kann. Das aktive Medium befindet sich zwischen zwei teildurchlässigen Spiegeln, die zusammen einen Fabry-Pérot-Resonator bilden. Durch die Endspiegel verlässt ein Teil der Strahlung den Resonator und bildet oberhalb der Laserschwelle einen gebündelten externen Laserstrahl, der im Gegensatz zur spontanen Emission spektral sehr schmalbandig ist.

Die beteiligten Energieniveaus in einem Halbleiter sind wegen der hohen Ladungsträgerdichte quasikontinuierlich verteilt und bilden das Leitungs- und Valenzband. Für die effiziente Lichterzeugung können bei direkten Halbleitern die energetischen Übergänge zwischen den Bändern als strahlende Rekombination der Elektron-Loch Paare genutzt werden. Durch die Injektion von Ladungsträgern in einem in Durchlassrichtung gepolten, hochdotierten pn-Übergang kann die Inversion zwischen dem Leitungs- und Valenzband erzeugt werden. Die in einen p-Halbleiter injizierten Löcher und in den n-Halbleiter eingebrachten Elektronen diffundieren zum pn-Übergang wo sie strahlend rekombinieren (siehe Abbildung 2.7).

Überschreiten die externe Spannung einen kritischen Wert, wird in einem engen räumlichen Bereich, um den pn-Übergang, eine Besetzungsinversion erreicht. Das Halbleitermaterial ist dann für die

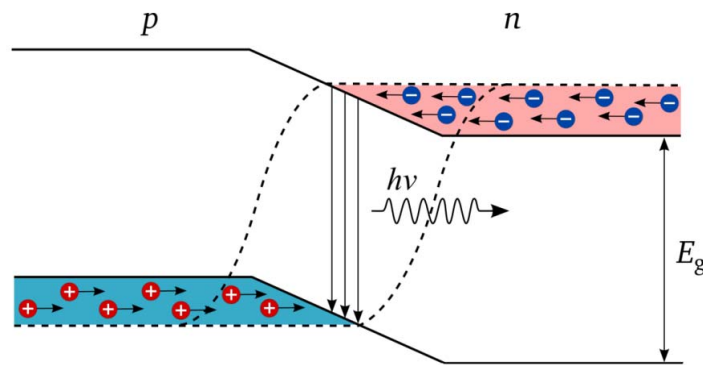


Abbildung 2.7: p-n-Übergang zur stimulierten Emission von Licht bei angelegter Spannung (nach [114]).

erzeugte Strahlung transparent, wobei die Wellenlänge durch die Bandlücke des Halbleiters gegeben ist. Lasertätigkeit tritt ein, sofern Streuverluste und Verluste des optischen Resonators gedeckt werden. Ein, speziell für die Spektroskopie, sehr großer Vorteil von Diodenlasern ist die Möglichkeit die Emissionswellenlänge abzustimmen, um etwa Absorptionsprofile mit hoher spektraler Auflösung ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ) abzutasten. Die Wellenlänge eines Diodenlasers, dessen Aufbau in Abbildung 2.8 mit dem dazugehörigen emittierten Strahlprofil skizziert ist, lässt sich durch verschiedene Faktoren beeinflussen. Neben der Festlegung der Wellenlänge durch Wahl des Halbleitermaterials, Dotierung, Resonatorlänge und weiterer wellenlängenselektiver Komponenten (etwa Gitterstrukturen) kann die Emissionswellenlänge auch durch steuerbare Größen wie dem injizierten Strom oder Temperatur variiert werden. Durch Änderung der Temperatur wird der Bandabstand eines Halbleiters verändert, was indirekt über die Dispersionsrelationen zu einer Brechzahländerung führt. Dieser Effekt ist relativ langsam und hat starken Einfluss auf andere Lasereigenschaften, insbesondere Schwellstrom und Leistung. Der Laserstrom beeinflusst hingegen die Ladungsträgerdichte, wodurch die Brechzahl reduziert wird. Dieser Effekt ist stark, erfordert jedoch eine andauernde Stromzufuhr und führt folglich zu Erwärmung der Laserdiode durch ohmsche Verluste. Die Strommodulation bewirkt im Gegensatz zur reinen Temperaturvariation eine sehr schnelle Änderung der Wellenlänge über mehrere Wellenzahlen mit Modulationsfrequenzen bis in den GHz-Bereich [115].

Nachteil der einfach und kostengünstig herstellbaren Fabry-Pérot-Laser ist ihr Modenverhalten. Viele dieser „einfachen“ Laserdioden emittieren auf mehreren Moden gleichzeitig und sind somit für die hochauflösende Absorptionsspektroskopie nicht verwendbar. Aber auch einmodig emittierende Fabry-Pérot-Laser weisen ein von Modensprüngen durchsetztes Abstimmverhalten auf. Da die spektrale Reinheit für die Anwendung in der Spektroskopie von großer Bedeutung ist, werden hauptsächlich Distributed Feedback Diodenlaser (DFB-DL) und Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser (VCSEL) eingesetzt.

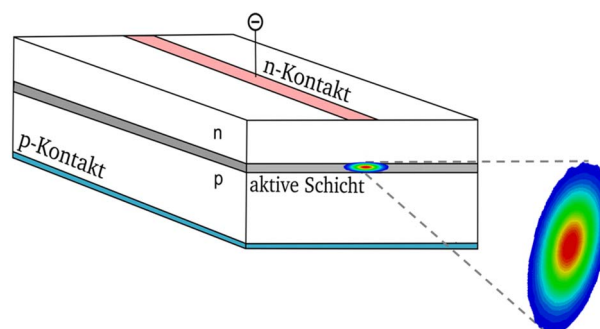


Abbildung 2.8: Aufbau eines Fabry-Pérot-Lasers. Das elliptische Strahlprofil mit gaußförmigem Intensitätsverlauf dreht aufgrund von Beugungseffekten beim Übergang vom Nah- zum Fernfeld, seine Achse um  $90^\circ$ .

### 2.4.2 Distributed Feedback Diodenlaser DFB

---

Im Gegensatz zu Fabry-Pérot-Laserdioden besitzen DFB-DL ein einmodiges Emissionsspektrum und ein modensprungfreies Abstimmverhalten. Dies wird durch Reduktion der möglichen Resonatormoden mit Hilfe einer periodischen Brechungsindexmodulation (Gitter) erreicht, wobei die Resonanzbedingungen für Resonator und Brechungsindexgitter zu einem einmodigen Emissionsspektrum sowie einer modensprungfreien Abstimmbarkeit [116] erfüllt sein müssen. DFB-DL sind bis zu einer Emissionswellenlänge von  $3,4\ \mu\text{m}$  erhältlich [117], auf Basis von Interband-Kaskaden-Lasern (engl. Interband Cascade Laser, ICL) sogar bis zu Emissionswellenlängen von  $6\ \mu\text{m}$  [118]. Durch die Große Anwendung in der Telekommunikationsindustrie sind mittlerweile sehr kompakte Hybridmodule mit Wellenlängen bis zu  $1,8\ \mu\text{m}$  verfügbar, die bereits mit Peltier-Element zur Temperaturstabilisierung und Thermistor zur Temperaturüberwachung ausgestattet sind. Die Integration von langwelligeren DFB-DL ist noch nicht so weit fortgeschritten, so dass in diesem Bereich ausschließlich Freistrahllaser erhältlich sind. Besonders das Fehlen geeigneter und kompakter optischer Isolatoren erschwert die Entwicklung kompakter, fasergekoppelter Spektrometer durch eventuell auftretende Rückreflexionen in die Laserdiode.

### 2.4.3 Vertical Cavity Surface Emitting Laser VCSEL

---

Charakteristisch für die Gruppe von oberflächenemittierenden Diodenlasern ist die Emission und Lichtausbreitung senkrecht zur Schichtstruktur der Halbleiter durch die vertikale Anordnung des Resonators. Die Wahrscheinlichkeit stimulierter Emission bei einfachem Durchgang durch den Resonator ist aufgrund der sehr kurzen Resonatorlänge von wenigen Mikrometern relativ gering. Durch hochreflektierende Spiegel mit einer Reflektivität über 99 %, sogenannten Bragg-Reflektoren (engl.: Distributed Bragg Reflector DBR) werden die Photonen mehrfach durch das Lasermedium geleitet und damit der Laserbetrieb ermöglicht. Während mit DFB-DL durch Variation des Betriebsstroms typischerweise ein Spektralbereich von maximal  $2 - 5\ \text{cm}^{-1}$  zugänglich und zudem noch stark von der Modulationsfrequenz abhängig ist, können VCSEL über einen Bereich von bis zu  $60\ \text{cm}^{-1}$ , ohne Signifikate Einschränkungen der Abstimmtiefe bis in den kHz-Bereich abgestimmt werden [119]. Dies ist ein großer Vorteil für die Gasanalytik, da es möglich wird große Teile eines Spektrums hochaufgelöst zu erfassen und dadurch Messungen bei höheren Drücken oder komplexen Gaszusammensetzungen zu erfassen. Hinzu kommt das nahezu gaußformige runde Strahlprofil mit geringem Öffnungswinkel was das Kollimieren oder Einkoppeln der Strahlung in eine Glasfaser erleichtert. Nachteilig ist nur die geringe Leistung dieser Laserdioden von wenigen  $\mu\text{W}$  – gegenüber bis zu  $100\ \text{mW}$  bei DFB-DL – die besonders den Einsatz in stark gestörten Umgebungen, wie etwa bei der Verbrennungsanalyse erschwert, jedoch nicht verhindert.

---

## 3 Linienselektion, Lasercharakterisierung und Bestimmung molekularer Spektralparameter

Linienselektion und Lasercharakterisierung sind die ersten Schritte bei der Entwicklung eines Laserspektrometers für die Gasanalyse. Die Selektion einer für den Prozess geeigneten Absorptionslinie wirkt sich direkt auf die Eigenschaften des Spektrometers aus. Wie aus Gleichung 2.27 ersichtlich, ist die Linienstärke im Zusammenhang mit der Absorptionsstrecke maßgeblich für die mögliche Empfindlichkeit des Spektrometers verantwortlich. Eine geringe Querempfindlichkeit in der zu untersuchenden Gasmatrix, d. h. die Isolation der gewählten Absorptionslinie gegenüber anderen Absorptionsübergängen, verringert den Aufwand der Auswertung und verbessert die Verlässlichkeit einer In-situ-Gasanalyse. Zudem wird die Auswahl an möglichen Absorptionslinien durch den Wellenlängenbereich in dem kommerzielle Laser und optische Komponenten verfügbar sind, beschränkt. Neue Lasertechnologien wie etwa Quantenkaskadenlaser erweitern zwar den möglichen Wellenlängenbereich immer weiter in den mittleren Infrarot-Bereich (MIR), mit starken Absorptionslinien für diverse Gaskomponenten, allerdings erschwert der Mangel an optischen Komponenten die Entwicklung entsprechender Laserspektrometer. Dies gilt speziell für In-situ-Anwendung, da hier Komponenten zur Strahlführung, -formung und Detektion nötig sind. Der abstimmbare Wellenlängenbereich des Lasers und die molekularen Spektralparameter grenzen die Randbedingungen wie Druck und Temperatur, unter denen eine verlässliche Messung möglich ist, weiter ein. Die verwendete Absorptionslinie ist aufgrund dieser Einschränkungen jeweils aus einer Vielzahl an Möglichkeiten für den zu untersuchenden Prozess individuell zu wählen.

Nach Abschluss der Selektion ist ein weiterer wichtiger Punkt für die Spektrometerentwicklung die verlässliche Bestimmung der molekularen Spektralparameter der ausgewählten Absorptionslinie. Zwar sind die spektralen Parameter in der Datenbanken wie beispielsweise HITRAN [74] erfasst, jedoch oft mit hohen Unsicherheiten behaftet. Aus diesem Grund ist eine Neubestimmung wichtiger Parameter, wie Temperatur-, Verbreiterungskoeffizienten und Linienstärke, für eine verlässliche Auswertung und Quantifizierung mit möglichst kleinen Unsicherheiten notwendig.

Dieses Kapitel beschreibt exemplarisch die Linienselektion und die Lasercharakterisierung der verwendeten Laserdioden für die dTDLAS und WMS sowie die Bestimmung molekularer Spektralparameter für die minimalinvasive in situ H<sub>2</sub>O-Quantifizierung im Verbrennungsmotor.

### 3.1 Linienselektion

---

Für die optische Gasanalyse auf Basis der TDLAS werden Wellenlängen im NIR- bzw. MIR-Bereich gewählt, da hier viele Absorptionsbanden diverser Gasspezies, welche aus Oberton und Kombinationsschwingungen bestehen, vorliegen. Abbildung 3.1 zeigt ein Absorptionslinienspektrum der für die innermotorische H<sub>2</sub>O-Quantifizierung relevanten Produktgase von 800 nm bis 3200 nm. Bei der Linienselektion müssen folgende Prozessbedingungen während der Messung berücksichtigt werden:

- a) Ausreichende Empfindlichkeit auf sehr kurzen Absorptionsstrecken (5–30 mm)
- b) Geringe Querempfindlichkeiten zu anderen Gasspezies
- c) Temperaturen von 300 – 1000 K und Drücken bis 1 MPa (Kompressionsphase)
- d) Verfügbarkeit optischer Komponenten für eine minimalinvasive In-situ-Messung

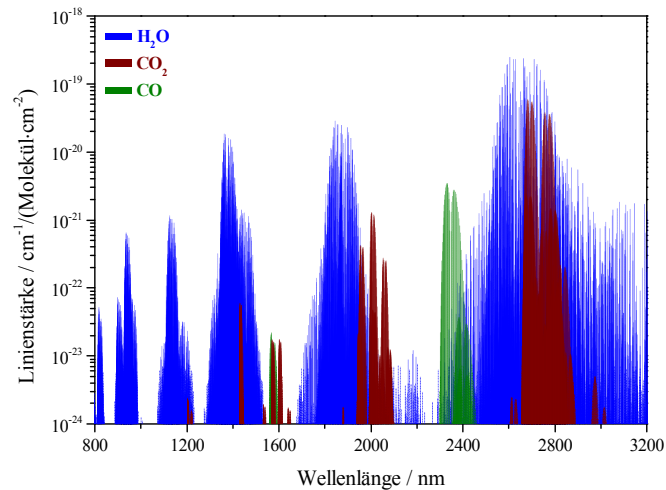


Abbildung 3.1: Absorptionslinienspektrum für  $H_2O$ ,  $CO$  und  $CO_2$  im Bereich von 800 bis 3200 nm.

Um bei den verfügbaren, nur sehr kurzen, Absorptionsstrecken eine ausreichende Empfindlichkeit zu gewährleisten, ist eine möglichst große Linienstärke zu bevorzugen. Für bisherige Absorptionsspektrometer wird häufig der Wellenlängenbereich von 1,2  $\mu\text{m}$  bis 1,8  $\mu\text{m}$  verwendet, besonders aufgrund seiner durch die Entwicklung der Telekommunikationsindustrie hervorragenden technologischen Verfügbarkeit von Lasern, Detektoren und anderen optischen Komponenten. Allerdings benötigt ein Spektrometer mit Linienstärken der  $H_2O$ -Absorptionsbanden in diesem Wellenlängenbereich Absorptionsstrecken von mehreren Zentimetern, um eine ausreichende Empfindlichkeit zu gewährleisten – Hintergrund ist eine angestrebte Absorption im Prozentbereich bei einer Mindestkonzentration von 0,5 mmol/mol  $H_2O$ . Im Gegensatz dazu bietet das Absorptionsband um 2,6  $\mu\text{m}$ , mit bis zu 20-mal höheren Linienstärken, die Möglichkeit von Absorptionsstrecken im geforderten Millimeterbereich. Die in diesem Wellenlängenbereich verfügbaren optischen Komponenten sind jedoch nicht so weit entwickelt wie im oft verwendeten Bereich um 1,4  $\mu\text{m}$ , was eine große Herausforderung für die Sensorentwicklung darstellt (siehe Kapitel 6).

Weiterhin sollte die Absorptionslinie, bei Drücken bis zu 1 MPa, eine möglichst geringe Querempfindlichkeit gegenüber den anderen in der Prozessmatrix vorhandenen Gasspezies aufweisen. Hier muss vor allem auf die in der Verbrennung relevanten Gase  $CO$  und  $CO_2$  geachtet werden. Bei diesem Druck ist ein Einfluss, von benachbarten Absorptionslinien vor allem anderer  $H_2O$ -Linien, nicht zu vermeiden, sollte jedoch möglichst niedrig ausfallen. Als weiteres Kriterium sollte die temperaturabhängige Linienstärke innerhalb des zu erwartenden Temperaturbereichs nach Möglichkeit konstant sein bzw. bei der mittleren Prozesstemperatur (400 K) ein Maximum aufweisen. Unter den schwierigen Randbedingungen einer In-situ-Messung im Brennraum wird keine Absorptionslinie alle Anforderungen optimal erfüllen können, sondern es sollte diejenige gewählt werden, die die Anforderung bestmöglich erfüllt.

Die Linienselektion wurde basierend auf der HITRAN 2012 Datenbank [120] und einer in der Gruppe um V. Ebert entwickelten Software-Routine durchgeführt, die eine optimierte Linienauswahl gezielt nach verschiedenen, applikationsspezifischen Randbedingungen ermöglicht [121]. Um die Beeinflussung durch  $CO$  und  $CO_2$  zu vermeiden, wurde im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Lasern und optischen Komponenten, die Selektion im Wellenlängenbereich von 2450 nm bis 2650 nm durchgeführt.

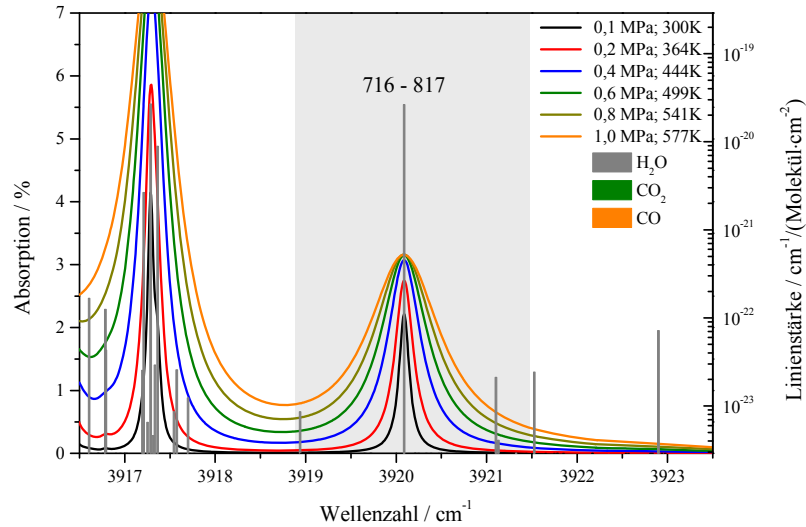


Abbildung 3.2: Simuliertes Absorptionsspektrum des selektierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Übergangs 716-817 bei 2551 nm ( $3920,08 \text{ cm}^{-1}$ ) für motortypische Randbedingungen.

Die Linie 716 – 817 bei  $3920,08 \text{ cm}^{-1}$  ( $2550,97 \text{ nm}$ ) bietet den besten Kompromiss zwischen Isolation gegenüber benachbarten Linien von  $\text{H}_2\text{O}$ , bzw. anderen Gasspezies und einer ausreichend starken Linienstärke ( $S(296 \text{ K}) = 2,58 \cdot 10^{-20} \text{ cm/Molekül}$ ). Wie in dem für Motoranwendungen simulierten Absorptionsspektrum in Abbildung 3.2 zu sehen ist, führt die gewählte Linie bei einer Absorptionstrecke von 10 mm und einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration von 15 mmol/mol zu einer Absorption von 3 %. Die exzellente Isolation minimiert die Komplexität der Auswertung, speziell bei hohem Druck. Alle in dem Bereich liegenden  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Linien sind mindestens um einen Faktor  $10^8$  schwächer und sind damit für die Messung vernachlässigbar. Dies ist wichtig, da der abstimmbare Wellenlängenbereich des DFB-Lasers mit steigender Modulationsfrequenz  $\nu$  abnimmt. Diese Eigenschaft wird im nachfolgenden Abschnitt der Lasercharakterisierung näher erläutert. Das Temperaturverhalten des Absorptionsübergangs ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Linienstärke  $S(T)$  steigt mit der Temperatur bis auf  $4,96 \cdot 10^{-20}$  bei 630 K an und sollte eine ausreichende Detektionsgrenze bis 1500 K ermöglichen.

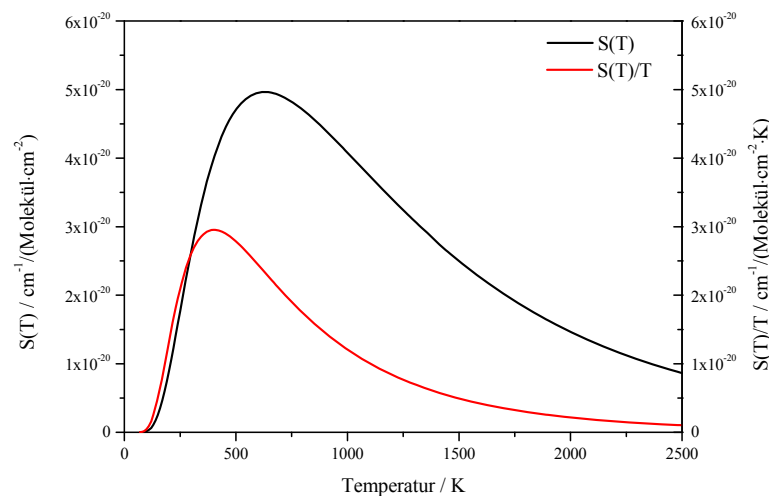


Abbildung 3.3: Verlauf der temperaturabhängigen Linienstärke  $S(T)$  (schwarz) und unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichte  $S(T)/T$  (rot).

## 3.2 Lasercharakterisierung

Für den Einsatz der dTDLAS und der WMS ist eine genaue Charakterisierung des spektralen Abstimmverhaltens der Laserdiode bei Änderung des Betriebsstroms und der Betriebstemperatur notwendig. Es wird zwischen statischen und – für die spätere Messung relevanten – dynamischen Abstimmverhalten unterschieden. Die Charakterisierung des statischen Abstimmverhaltens, bei dem Strom und Temperatur nur sehr langsam verändert werden, so dass der Laser uneingeschränkt folgen kann, dient dazu den maximalen Arbeitsbereich des Lasers zu ermitteln.

Zur Bestimmung der Gaskonzentration durch dTDLAS mit hoher Zeitauflösung im  $\mu\text{s}$ -Bereich ist eine entsprechend hohe Modulationsfrequenz im kHz-Bereich erforderlich. Der Laser folgt, bei konstanter Betriebstemperatur und steigender Modulationsfrequenz, der Strommodulation in immer geringerem Maße, was ein zeitliches und spektrales nichtlineares Abstimmverhalten zur Folge hat. Durch die schnelle Strommodulation weicht das dynamische spektrale Abstimmverhalten  $dv/dt$  vom statischen Fall stark ab. Vernachlässigt man dieses nichtlineare dynamische Abstimmverhalten, treten Fehler bei der Bestimmung der absoluten Spezies-Konzentration auf [63]. Ebenso ist zur Signalmaximierung des 2f-Signals der WMS eine genaue Kenntnis der Abstimmtiefe bei Sinusmodulation im kHz-Bereich erforderlich und bedarf einer ausführlichen Charakterisierung.

### 3.2.1 Lasercharakterisierung für dTDLAS

Da die Charakterisierungsmethodik für alle verwendeten Laser identisch ist, wird sie hier exemplarisch für den DFB-Diodenlaser von Nanoplus mit einer Emissionswellenlänge von 2551 nm dargestellt. Der Laserchip befindet sich in einem TO5-Gehäuse mit integriertem Peltierelement und Thermistor zur Regelung der Lasertemperatur. Der genaue Aufbau und die Kollimation des Lasers werden in Kapitel 6 näher erläutert.

Zuerst werden die emittierte Leistung und der Schwellstrom des Lasers untersucht. Unterhalb des Schwellstroms emittiert die Laserdiode breitbandig inkohärentes Licht mit geringer Leistung. Auch unmittelbar oberhalb des Schwellstroms wird durch spontane Emissionsprozesse inkohärentes Licht mit geringer Leistung emittiert. Bei höheren Betriebsströmen dominiert die stimulierte Emission und es wird schmalbandiges kohärentes Laserlicht abgestrahlt. Die untersuchte Laserdiode besitzt einen Schwellstrom von 21 mA bei 25°C und die maximale Strahlungsleistung beträgt 9,8 mW bei einem Betriebsstrom von 130 mA.

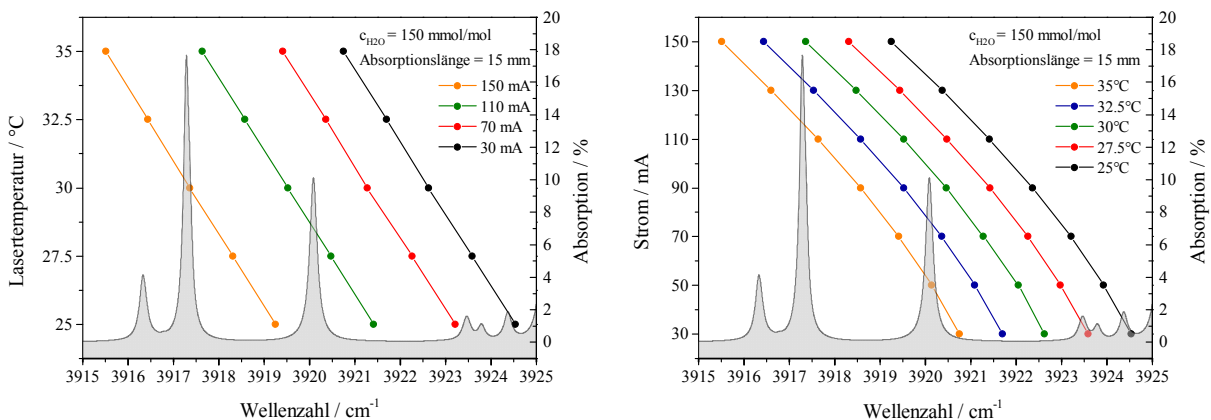


Abbildung 3.4: Laserwellenlänge in Abhängigkeit der Lasertemperatur bei konstantem Strom (links) bzw. in Abhängigkeit des Laserstroms mit konstanter Temperatur (rechts). Im Hintergrund ist jeweils das wellenlängenabhängige Absorptionsspektrum bei 0,1 MPa und 300 K eingezeichnet (grau).



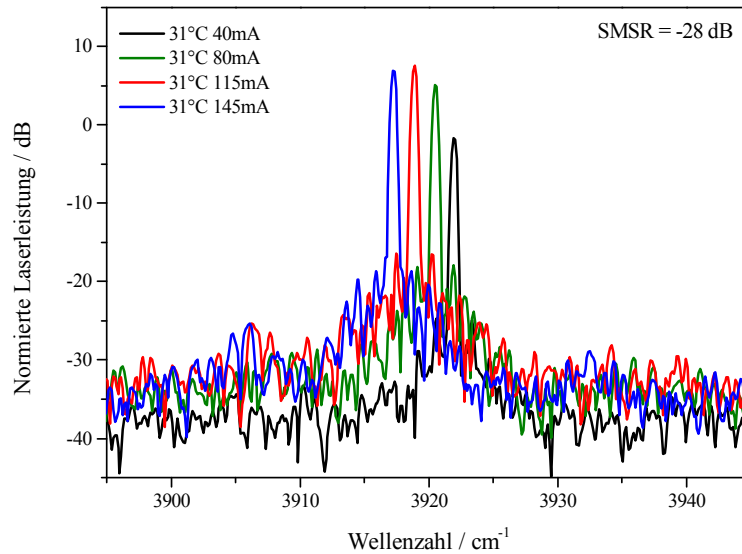


Abbildung 3.5: Gemessenes Emissionsspektrum des DFB-DL von Nanoplus mit einer SMSR von -28 dB.

Weiter wird der maximal nutzbare Wellenlängenbereich des Lasers durch die maximal mögliche Variation von Laserstrom und -temperatur bestimmt (statisches Abstimmverhalten). Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird die Laserwellenlänge mit einem Spektrumanalysator (Bristol 721) gemessen. Der Einschwingvorgang liegt im Bereich von Millisekunden für eine Stromänderung und im Sekundenbereich für eine Temperaturänderung. Die Dauer ist stark von den eingestellten Parametern der Regelung des Peltierelements abhängig. Es ist darauf zu achten, dass der Laser mit einer ausreichenden Wärmesenke verbunden ist. Abbildung 3.4 zeigt das statische Abstimmverhalten des DFB-DL mit einem statischen Temperatur- und Stromabstimmkoeffizienten von  $dv/dT = 0,375 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  und  $dv/dI = 0,035 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ . Zusätzlich ist im Hintergrund das dazu passende berechnete Spektrum zu sehen ( $T = 300 \text{ K}$  und  $p = 0,1 \text{ MPa}$ ). Ein ebenfalls wichtiger Faktor ist die Seitenmodenunterdrückung SMSR (Side-Mode-Suppression-Ratio) welche ebenfalls mit dem Spektrumanalysator charakterisiert werden kann (Abbildung 3.5). Niedrige SMSR haben zur Folge, dass Laserstrahlung mit einer anderen Wellenlänge zusätzlich emittiert wird, diese wird jedoch nicht absorbiert und verfälscht damit das Detektorsignal und die Konzentrationsmessung. Mit -28 dB ist die SMSR des DFB-DL von Nanoplus für die Messungen ausreichend. Im Vergleich dazu hat der auch verwendete DFB-DL von NEL, in einem Butterfly-Package mit optischem Isolator und Faserkopplung, eine SMSR von -50 dB, was auf die Strahlungsleistung bezogen um einen Faktor 160 kleiner ist.

Das dynamische Abstimmverhalten wird mit Hilfe eines Fabry-Pérot-Etalons charakterisiert. Ein Etalon ist ein optischer Resonator mit zwei gegenüberliegenden, parallelen, teilreflektierenden Flächen mit einem Brechungsindex-Sprung. Etalon-Resonatoren gibt es in verschiedenen Ausführungen, z. B. als Luftetalon mit zwei parallelen Glasscheiben. Der Vorteil eines Luftetalons liegt in der über einen großen Frequenzbereich konstanten Dispersion von Luft. Nachteilig ist, dass für eine bestmögliche Bestimmung des dynamischen Abstimmkoeffizienten möglichst keine Absorption im Etalon auftreten sollte, was gerade bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Messungen besonders schwierig zu realisieren ist. Hierzu muss das Etalon beispielsweise mit  $\text{N}_2$  oder trockener Luft über eine lange Zeit gespült werden. Da die Glasscheiben auch eine gewisse Dicke bzw. Länge aufweisen und somit selbst einen Resonator darstellen, ist es ratsam die außenliegenden Flächen mit einer Antireflexions (AR)-Beschichtung zu versehen. Diese Interferenz-Beschichtungen schränken allerdings den nutzbaren Wellenlängenbereich des Etalons ein. Eine weitere Ausführung ist das Festkörperetalon. Es besteht aus einem, für einen möglichst großen

Wellenlängenbereich transparenten, Festkörper mit optisch polierten planparallelen Enden. Silizium, Germanium oder Zinkselenid eignen sich aufgrund ihrer guten Transparenz im Infrarotbereich besonders. Vorteile eines Festkörperetalons sind zum einen, dass im Inneren bei geschickter Wahl des Materials keine Absorption stattfindet und zum anderen die Möglichkeit einer einfachen sehr genauen Längenmessung. Zudem sind keine zusätzlichen Beschichtungen notwendig die den nutzbaren Wellenlängenbereich einschränken. Ein Nachteil kann bei der Verwendung von Licht über einen großen Spektralbereich die Dispersion des Materials sein. Für den in dieser Arbeit verwendeten Laser mit einem geringen Abstimmbereich von max.  $15 \text{ cm}^{-1}$  kann der Brechungsindex hingegen als konstant angenommen wurde.

Die Transmission eines Etalons ist abhängig von der Resonatorlänge  $L$ , dem Brechungsindex  $n$  und der Wellenlänge. Bei konstanter Länge und Brechungsindex entsteht je nach Wellenlänge der Laserstrahlung durch konstruktive oder destruktive Interferenz das Etalon-Muster. Der freie spektrale Bereich  $FSR$  (Free Spectral Ratio) zwischen zwei Maxima ist gegeben durch [57, 122]:

$$FSR = \frac{1}{2nL} \quad [\text{cm}^{-1}]. \quad \text{Gleichung 3.1}$$

Mit Hilfe des FSR lässt sich das zeitlich dynamische Abstimmverhalten  $dv/dt$  des Lasers bestimmen und damit ist eine Skalierung der emittierten Wellenlänge zum Betriebsstrom möglich. Hierbei wird an dem gemessenen Intensitätsverlauf, unter Annahme einer exponentiellen thermischen Relaxation des Lasers, eine zeitabhängige Modellfunktion angepasst. Eine ausführliche Beschreibung ist in vorausgegangenen Arbeiten zu finden [60, 101, 123]. Mit dieser Modellfunktion lässt sich das zeitliche Verhalten der emittierten Wellenlänge  $\nu(t)$  bestimmen, woraus durch Differentiation das zeitliche Abstimmverhalten  $dv/dt$  hervorgeht. Dadurch ist es möglich das gemessene Zeitsignal in den spektralen Frequenzraum zu übertragen. Abbildung 3.6 zeigt ein dTDLAS Signal mit Absorption sowie das Detektorsignal beim Durchgang durch ein Etalon.

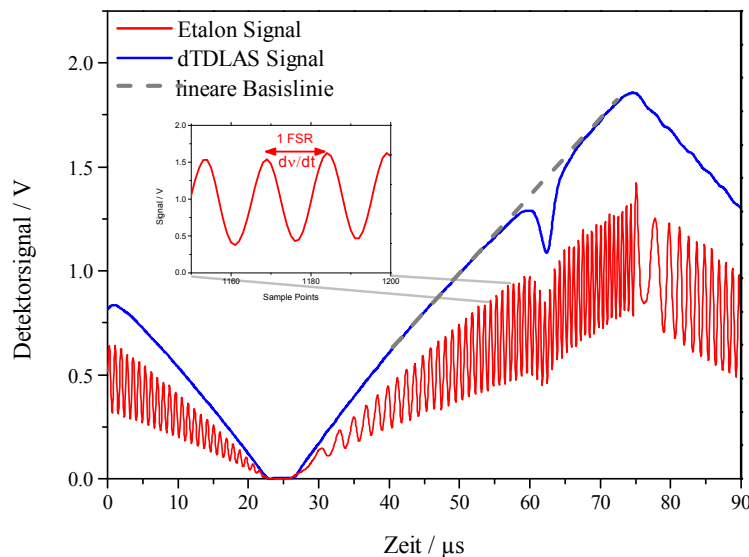


Abbildung 3.6: Zeitabhängiges dTDLAS Signal mit molekularer Absorptionslinie und dem zugehörigen Signal beim Durchgang durch ein Fabry-Pérot-Etalon. Für ein besseres Verständnis wurde für diese Darstellung auf das Spülen mit trockener Luft verzichtet, so dass die  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorption sichtbar ist.

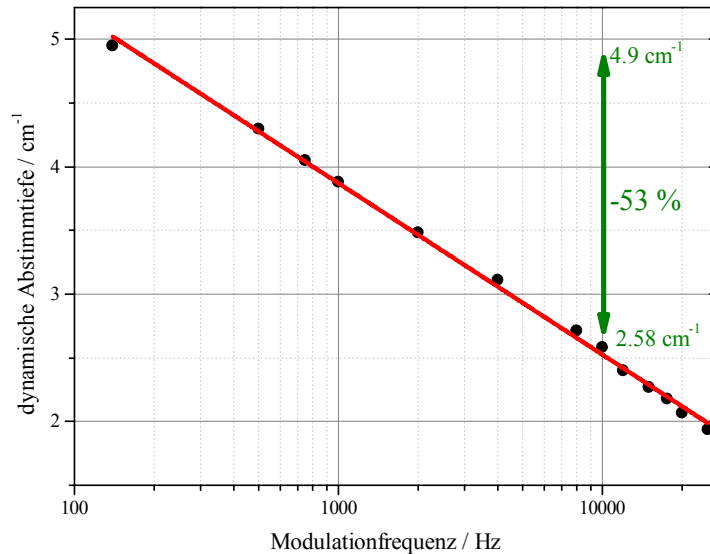


Abbildung 3.7: Gemessene Frequenzabhängigkeit der dynamischen Abstimmtiefe für den verwendeten DFB-DL von Nanoplus.

Da für eine In-Situ-Messung mit hoher Zeitauflösung nur eine Strommodulation infrage kommt, wurde das Verhalten der dynamischen Abstimmtiefe bei unterschiedlichen Strom-Modulationsfrequenzen im Bereich von 0,1 – 10 kHz untersucht. Der DFB-DL folgt der Strommodulation mit größer werdender Frequenz in immer geringerem Maße, was zu einer Abnahme der maximal erreichbaren dynamischen Abstimmtiefe führt. Im Gegensatz zu VCSEL [53] zeigt der DFB-DL von Nanoplus eine deutliche Abnahme der dynamischen Abstimmtiefe um 53 % bei einer Steigerung der Modulationsfrequenzen von 140 Hz zu 10 kHz (Abbildung 3.7). Mit einer Abstimmtiefe von  $2,58 \text{ cm}^{-1}$  bei einer 10 kHz-Modulation ist der Laser zum Abtasten der Absorptionslinie nicht mehr für den kompletten Druckbereich ausreichend. Hier gilt es, das vom Prozess abhängige Optimum zwischen Zeitauflösung und maximal nötiger Abstimmtiefe zu finden.

### 3.2.2 Lasercharakterisierung für die Wellenlängenmodulationsspektroskopie

Die Lasercharakterisierung für die WMS benötigt zuerst einmal die gleichen Parameter wie für die dTDLAS. Auf die Untersuchung des dynamischen Abstimmverhaltens könnte durch den WMS-Ansatz verzichtet werden, da für die Konzentrationsbestimmung eine Kalibrierung herangezogen wird, anstatt das Zeitsignal in den spektralen Frequenzraum zu transformieren und durch Integration der Linienfläche eine kalibrierungsfreie Spezieskonzentration durchzuführen. Allerdings kommt es bei der WMS durch das nicht-lineare, dynamische Abstimmverhalten zu einer Signalverzerrungen der höheren harmonischen Signale. Die Bestimmung des dynamischen Abstimmverhaltens kann dabei helfen die erhaltenen Signale besser zu analysieren und evtl. auftretende Störungen zu vermeiden.

Der wichtigste Parameter für die WMS ist die bereits in Kapitel 2 erwähnte Modulationstiefe  $m$ , welche der Signalmaximierung des 2f-Signals dient. Diese wird berechnet aus dem Quotient des spektralen Modulationshubs einer Sinusamplitude  $a$  und der Halbwertsbreite der Absorptionslinie  $\gamma_{\text{HWHM}}$ . Da die Modulationstiefe über die Linienbreite von den Messparametern Druck, Temperatur und Spezieskonzentration abhängig ist, wird hier ausschließlich der Modulationshub als Laserparameter dargestellt. Für die WMS wurde meist eine Modulationsfrequenz von 125 Hz für die langsamere, dreiecksförmige Modulation zum Abtasten der Absorptionslinie und von 20 kHz für die überlagerte Sinusmodulation gewählt. Die Charakterisierung der Modulationstiefe wurde wieder mit einem Etalon durchgeführt. Da der Wellenlängenhub für eine Sinusschwingung wesentlich kleiner als

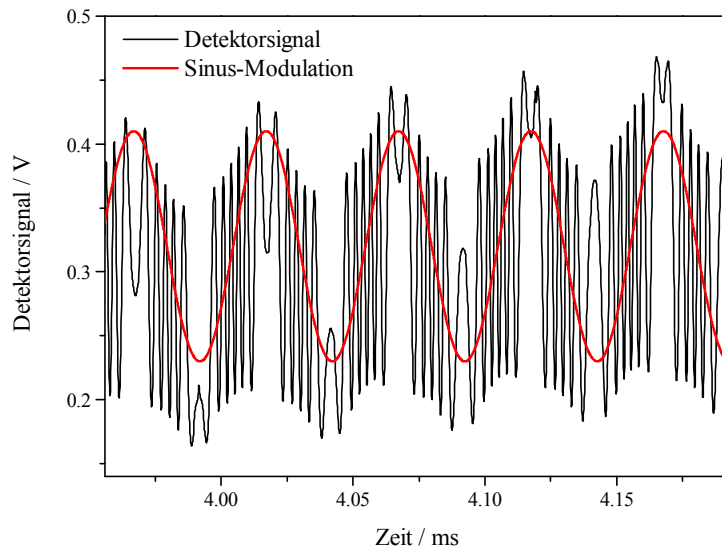


Abbildung 3.8: Detektorsignal einer Sinusmodulation zur Charakterisierung der für WMS benötigten Modulationstiefe. Der Abstand zwischen zwei Maxima entspricht einem FSR des durchstrahlten Etalons.

die Abstimmtiefe der Modulationsrampe ist, muss ein Etalon mit entsprechend kleinem FSR für eine Charakterisierung mit ausreichender Auflösung verwendet werden. Durch die niedrige FSR des Etalons sind auf der Rampe sehr viele Interferenzstrukturen zu sehen, weshalb eine sehr hohe Abtastrate bei der Messung gewählt werden muss. Durch den Einsatz eines AD-Wandlers mit 100 MSample/s konnte eine Sinusschwingung mit ungefähr 40 Messpunkten abgetastet werden, was ausreicht die Interferenzstruktur aufzulösen. Weiterhin ist darauf zu achten, dass die Anzahl der Etalon-Maxima sich bei aufsteigender und abfallender Sinusflanke, aufgrund der überlagerten langsameren Modulationsrampe, unterscheidet (Abbildung 3.8). Effektiv verkleinert die Rampe zum Abtasten der Linie also die Modulationstiefe bei abfallender Flanke. Da in dieser Arbeit ein WMS-Ansatz mit Kalibrierung verfolgt wurde, dient die Bestimmung der Modulationstiefe der Signaloptimierung des 2f-Signals. Für eine kalibrierungsfreien WMS-Ansatz [10] ist dieser Punkt jedoch essentiell und wird bisher vernachlässigt. Für die Charakterisierung der Modulationstiefe in Abhängigkeit der Sinusfrequenz wurde die Anzahl der Maxima eines Sinushubs bestimmt.

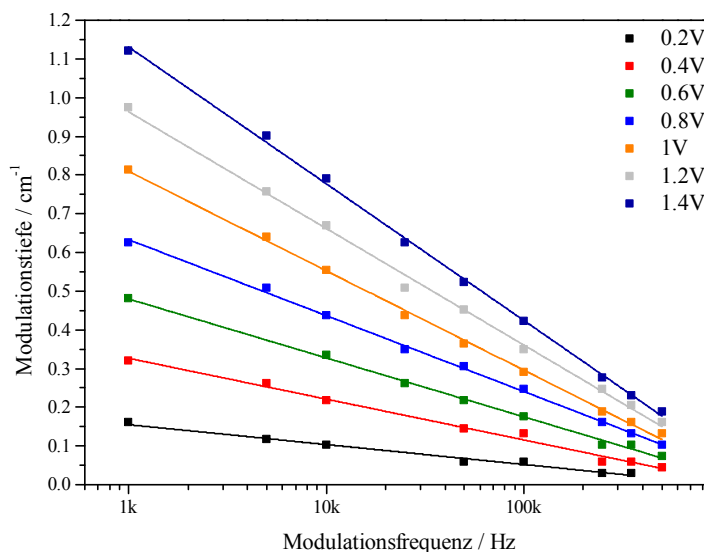


Abbildung 3.9: Frequenzabhängigkeit des Modulationshubs für Sinusamplituden von 0,2 – 1,4 V des VCSEL bei 1392 nm und einer reinen Sinusmodulation.

Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch den frequenzabhängigen Modulationshub bei verschiedenen Modulationsamplituden (0,2 bis 1,4 V) für den 1392 nm VCSEL, der für Temperaturmessungen in Kapitel 5 verwendet wurde. Die Auflösung dieser Messung beträgt  $\pm 1$  FSR, da keine halben Maxima ermittelt werden können. Ebenso wie die dynamische Abstimmtiefe zeigt der Modulationshub eine exponentielle Frequenzabhängigkeit.

Gerade durch die große Abstimmtiefe der VCSEL ist es möglich, auch bei Atmosphären- oder Überdruck, mehrere Absorptionslinien abzutasten, was besonders für Mehrkomponentenmessungen oder Temperaturmessungen von Vorteil ist. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass der Modulationshub und damit die Modulationstiefe von der Rampenposition abhängen. Dieses Verhalten wird in Kapitel 5 näher untersucht.

### 3.3 Bestimmung spektraler Molekülparameter

Die Bestimmung spektraler Molekülparameter ist nach der Linienauswahl und Lasercharakterisierung ein wichtiger Punkt bei der Entwicklung eines Laserspektrometers auf Basis der dTDLAS. Zu den wichtigsten Parametern zählen Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten, aus denen sich die Verbreiterung des Absorptionsprofils durch die im Prozess vorherrschenden Randbedingungen wie Druck und Temperatur berechnen lassen, sowie die Linienstärke der betrachteten Absorptionsübergänge. Die Molekülparameter für die Verbreiterung werden verwendet um die Stabilität und Geschwindigkeit der Fit-Prozedur während der Auswertung deutlich zu verbessern und damit die Absolutgenauigkeit der Messung zu erhöhen. Dazu werden die jeweiligen Linienbreiten aus den Molekülparametern, Druck und Temperatur berechnet und erlauben damit eine genauere Bestimmung des Hintergrundpolynoms, speziell bei höherem Druck. Die genaue Kenntnis der Linienstärke ist hingegen eine der Grundvoraussetzungen für eine kalibrierungsfreie Konzentrationsbestimmung mittels dTDLAS (siehe Gleichung 2.27).

Die benötigten Molekülparameter sind in der HITRAN-Datenbank aufgeführt. Allerdings weisen diese zum Teil sehr hohe Unsicherheiten auf, wodurch die Gesamtunsicherheit der Konzentrationsmessung maßgeblich beeinflusst wird. Gerade im  $\text{H}_2\text{O}$ -Band um  $2,6 \mu\text{m}$  sind viele Parameter mit Unsicherheiten von 10 – 20 % aufgeführt. Zudem sind die Unsicherheitsangaben nicht sehr zuverlässig, da es sich teilweise um berechnete oder geschätzte Werte handelt. Daher ist es nötig, die relevanten Parameter mit möglichst kleiner Unsicherheit zu bestimmen, um die Gesamtunsicherheit des Spektrometers zu verbessern. Nachfolgend dargestellt ist die Bestimmung von Fremdverbreiterung, Temperaturkoeffizient und Linienstärke für den 716-817 Übergang, sowie die Bestimmung der Linienstärke mehrerer, für die Temperaturmessung nötiger,  $\text{H}_2\text{O}$ -Übergänge.

#### 3.3.1 Fremdverbreiterung

Die Fremdverbreiterung (engl. collision broadening)  $\gamma_{C_{\text{Fr}}}$  ist, neben der Selbstverbreiterung  $\gamma_{C_{\text{Selbst}}}$  ein Teil der für den Fitprozess relevanten gesamten Stoßverbreiterung  $\gamma_C$ :

$$\gamma_C = \gamma_{C_{\text{Selbst}}}^0 p_{\text{Selbst}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^n + \gamma_{C_{\text{Fr}}}^0 p_{\text{Fr}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad \text{Gleichung 3.2}$$

Hierbei ist  $n$  der Temperaturkoeffizient und  $T_0$  die Referenztemperatur von 296 K. Eine Bestimmung der Selbstverbreiterung konnte im Umfang dieser Arbeit leider nicht durchgeführt werden, da für eine verlässliche Bestimmung eine Messung in reinem Wasserdampf bei Drücken von 0,1 – 50 kPa

### 3. Linienselektion, Lasercharakterisierung und Bestimmung molekularer Spektralparameter

durchgeführt werden müsste. Aufgrund der relativ großen Linienstärke des verwendeten Übergangs erfordert eine solche Messung eine Absorptionslänge von wenigen Millimetern und damit sehr kleinen Volumina, was enorme Anforderungen an die Dichtigkeit der Messzelle bedeutet. Nichtsdestotrotz bietet die Bestimmung der Fremdverbreiterung gegen Luft, also  $\gamma_{C_{\text{Luft}}}$ , einen Hinweis auf die Verlässlichkeit der Verbreiterungsdaten in der Datenbank und der entsprechenden Literatur.

Die Messung wurde in einer Messzelle mit einer Länge von  $4,96 \pm 0,03$  cm durchgeführt. Für die Längenvermessung wurde hierbei nach einem an der PTB entwickelten Verfahren [124] mit hoher Genauigkeit gearbeitet. Die Zelle verfügt über Saphirfenster mit einem Keil von  $1^\circ$  um sogenannte Fringes – Interferenzen innerhalb der Fenster, welche die Messgenauigkeit verringern – zu vermeiden. Der kollimierte DFB-DL und der Detektor wurden möglichst dicht hinter die Fenster platziert und die Umgebung mit trockener Luft gespült, um ungewollte parasitäre Absorption von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Umgebungsluft zu vermeiden. Der Druck in der Messzelle variierte von 5 kPa bis 100 kPa und die Temperatur wurde mittels eines Temperaturfühlers (PT100) mit einer Genauigkeit von 0,1 K gemessen. Da die Zelle über keine aktive Temperaturregelung verfügt, wurde darauf geachtet, dass die Umgebungs- und Zellentemperatur möglichst nahe bei  $T_0$  liegt. Dadurch kann, wie aus Gleichung 3.2 ersichtlich, der Einfluss des Temperaturkoeffizienten  $n$  minimiert werden. Die vorliegenden Messungen wurden bei 294,1 K durchgeführt, woraus sich eine mögliche Abweichung von 0,35 % ergibt, die vernachlässigt werden kann.

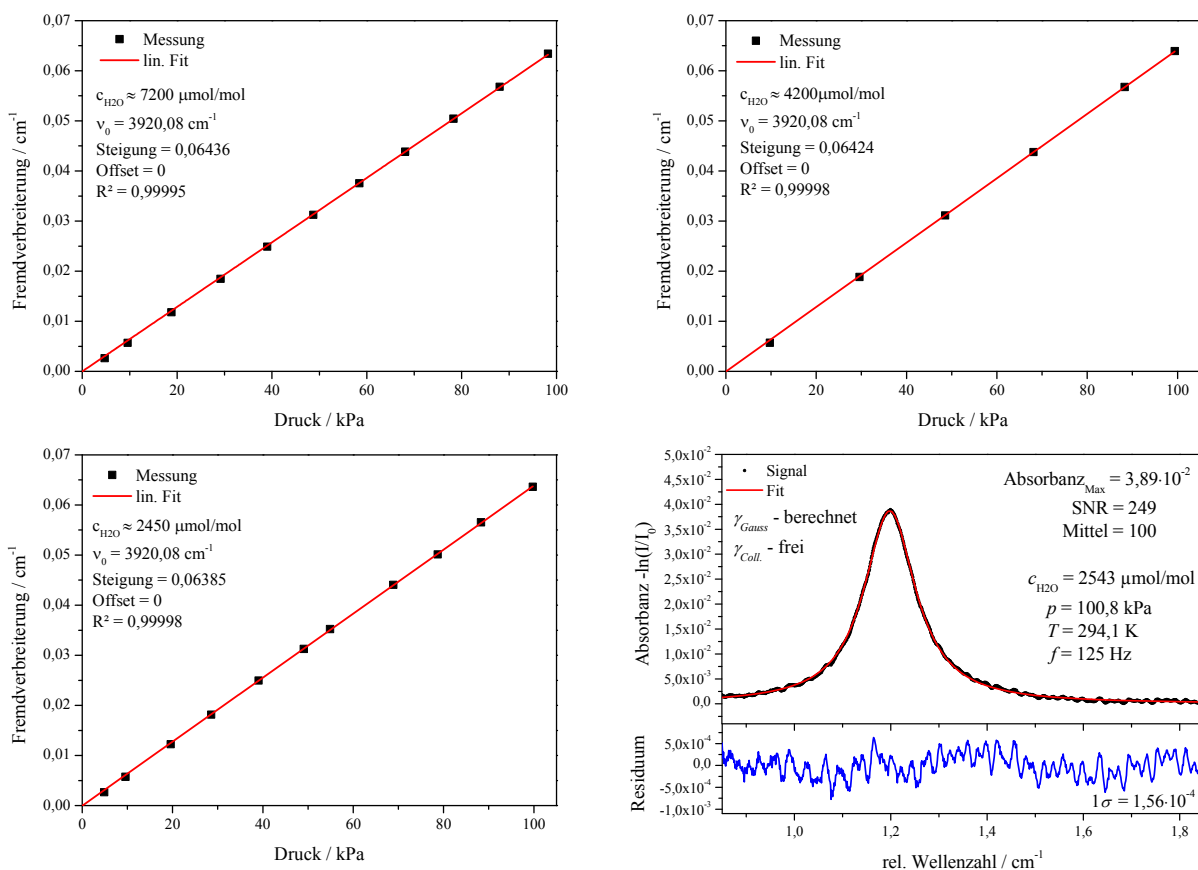


Abbildung 3.10: Bestimmung der Fremdverbreiterung für Luft der Linie 716-817 bei  $3920,08 \text{ cm}^{-1}$ . Rechts unten: typische Einzelmessung zur Bestimmung des Verbreiterungskoeffizienten.

Der Luft-Verbreiterungskoeffizient  $\gamma_{C_{Luft}}^0$  (Fremdverbreiterungskoeffizient für Luft) wurde durch Anpassen eines Voigtprofils und nachfolgender Bestimmung der Linienbreite in den jeweiligen Druckstufen bestimmt. Wie in den Grundlagen beschrieben, setzt sich die Voigtbreite aus Gaußanteil (temperaturabhängiger Dopplerverbreiterung) und dem Lorentzanteil (Stoßverbreiterung), welche aus Produkt von Fremd- und Selbstverbreiterung besteht, zusammen. Der Anteil der Selbstverbreiterung kann bei Kenntnis der H<sub>2</sub>O-Konzentration berechnet werden. Dafür wurde mit einem zweiten unabhängigen Laserspektrometer die Konzentration parallel mitbestimmt. Mit dieser unabhängigen Konzentrationsmessung, bei der die Lorentz-Breite als freier Parameter verwendet wurde, kann nun die Selbstverbreiterung in der eigentlichen Messung berechnet und aus der gemessenen Stoßverbreiterung die Fremdverbreiterung mit Luft ermittelt werden.  $\gamma_{C_{Luft}}^0$  ergibt sich dabei aus der Steigung der Geraden zwischen der gemessenen Fremdverbreiterung und dem Partialdruck von Luft  $p_{Luft}$ .

Abbildung 3.10 zeigt die Ergebnisse von drei Messungen mit unterschiedlichen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen. Dies erlaubt eine Kontrolle, ob die Selbstverbreiterung bei den durchgeführten Messungen einen Einfluss auf die Bestimmung der Fremdverbreiterung hat. Bei allen Messungen konnte ein Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0,9999$  erreicht werden, was die Zuverlässigkeit der Messmethode unterstreicht. Rechts unten in der Abbildung ist eine zu einem Messpunkt gehörende Absorbanzmessung zu sehen, die für die Bestimmung der H<sub>2</sub>O-Konzentration herangezogen wurde. Die sehr gute Übereinstimmung der Messdaten mit dem angepassten Profil zeigen auch hier zusammen mit dem sehr niedrigen Rauschen von  $1,56 \cdot 10^{-4}$  ( $1\sigma$ ) und einem SNR von 249 die Qualität der H<sub>2</sub>O-Bestimmung.

Der Luft-Verbreiterungskoeffizient des 716-817-Übergangs wurde aus dem Mittelwert der drei Messungen mit  $0,06415 \text{ cm}^{-1}/\text{atm} \pm 2,3 \%$  bestimmt und deckt sich innerhalb der Unsicherheiten mit den Literaturwerten (Abbildung 1.11). Die Werte von Toth et. al. [125, 126] und Varanashi et. al. [127] basieren auf FTIR-Messungen, wobei keine ausführliche Unsicherheitsbestimmung nach GUM durchgeführt wurde, sondern lediglich eine Abschätzung der Unsicherheit erfolgte. Im Vergleich zum HITRAN-Wert konnte mit dieser Messung die Unsicherheit deutlich von  $\pm 5 \%$  auf  $\pm 2,3 \%$  verbessert werden, was zu verlässlicheren Messungen des Laserspektrometers führt.

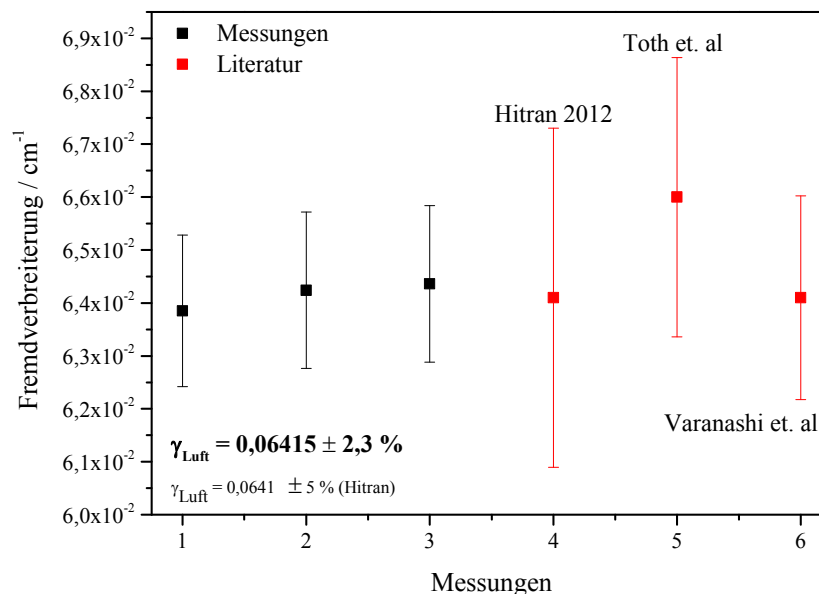


Abbildung 3.11: Vergleich des bestimmten Luftverbreiterungskoeffizienten  $\gamma_{C_{Luft}}^0$  im Vergleich zu Literaturwerten.

### 3.3.2 Temperaturkoeffizient

Der Temperaturkoeffizient  $n$  wurde in einer heizbaren Hochdruckzelle der Firma Sitec durchgeführt. Die Zelle ermöglicht Messungen bis 100 MPa bei Temperaturen bis 773 K. Eine nähere Beschreibung ist in der Dissertation von O. Witzel zu finden [53]. Hier werden nur die wichtigsten Zellenparameter zusammengefasst. Die Zellentemperatur kann mittels mehrerer Heizpatronen geregelt und über einen Temperaturfühler mit einer Unsicherheit von 1,5 K gemessen werden. Die Absorptionslänge beträgt  $38,06 \pm 0,15$  cm. Für einen optischen Zugang sind zwei gegenüberliegende 8 mm dicke Saphirfenster unter einem Winkel von  $3^\circ$  eingebaut. Die Fenster sind mit einer breitbandigen Anti-Reflexions (AR)-Beschichtung im Bereich von 1350-2000 nm versehen. Da aus Gründen der Druckfestigkeit keine keilförmigen Fenster verbaut werden konnten, kommt es zu einer Interferenz mit einem FSR von  $0,358 \text{ cm}^{-1}$ , der den Fensterparametern entspricht. Der zu messende Absorptionsübergang liegt bei  $2550,9 \text{ nm}$ , also außerhalb des AR-Bereichs. Dadurch kommt es zu deutlichen Reflexionen innerhalb der Fenster im Prozentbereich, die in einer Überlagerung des dTDLAS-Messsignals mit einer typischen Etalonstruktur resultieren, wie es auch links oben in Abbildung 3.12 dargestellt ist. Auf Basis dieser Messung ist keine verlässliche Bestimmung des Temperaturkoeffizienten möglich. Die Interferenzerscheinung zeigte sich aber aufgrund der geringen Wärmeausdehnung von Saphir als sehr stabil. Lediglich die Phase verschob sich mit steigender Temperatur geringfügig, hervorgerufen durch die Wärmeausdehnung der Zelle. Mit einer Amplitude von  $3 \cdot 10^{-2}$  wäre eine verlässliche Messung des

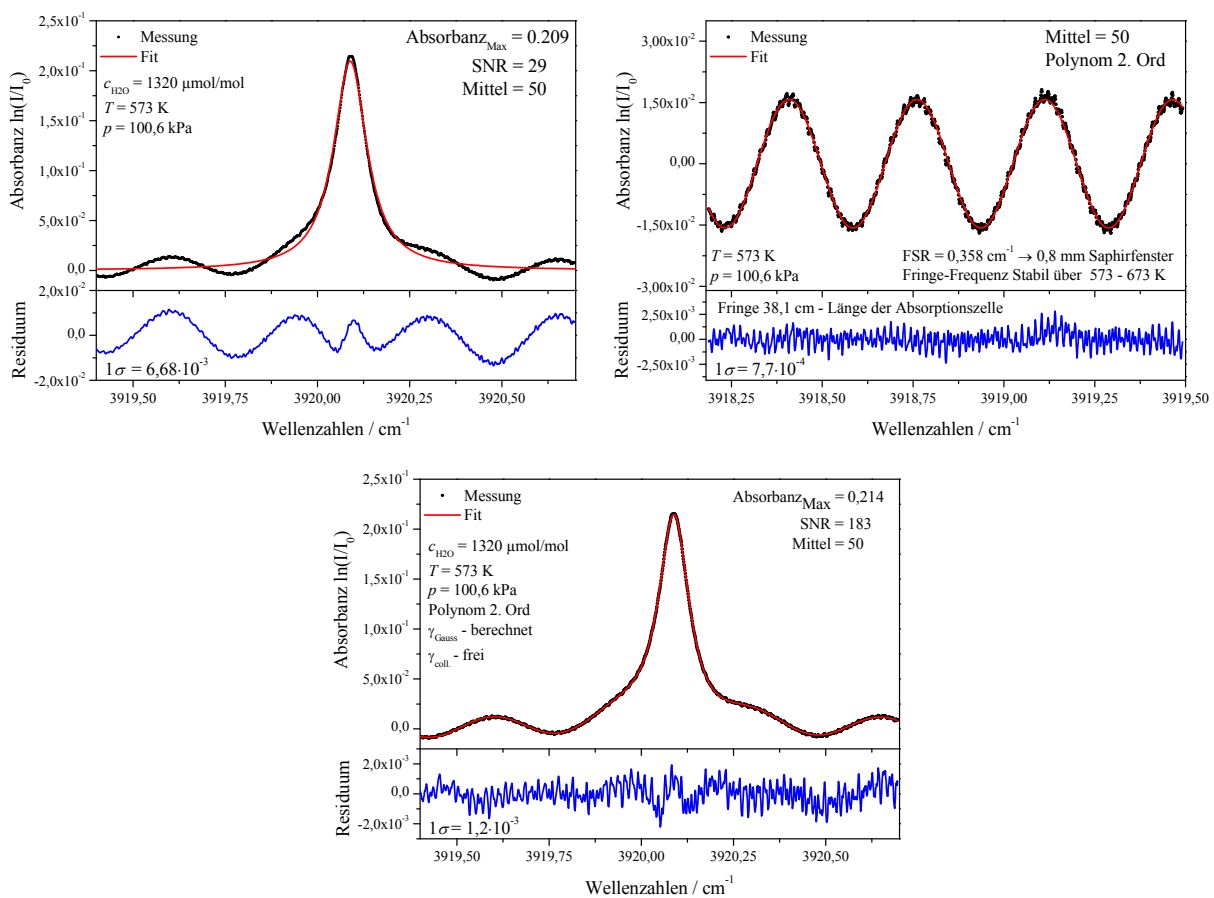


Abbildung 3.12: Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten gemessene Absorptionsprofile. a) Angepasstes Profil (rot) ohne Korrektur der durch die Saphirfenster verursachten Interferenzerscheinung. b) Vergleich Messung und Fit mit Korrektur im Detail. c) Angepasstes Profil mit Korrektur.



Temperaturkoeffizienten nicht möglich. Aufgrund der hohen Stabilität der Interferenz konnte dessen Struktur als zusätzliche sinusförmige Funktion mit in den Fit-Prozess des Voigtprofils einbezogen werden. In der Abbildung rechts oben, ist ein vergrößerter Abschnitt des Wellenlängenbereichs von  $3919,25 \text{ cm}^{-1}$  bis  $3920,75 \text{ cm}^{-1}$  dargestellt, in dem die gute Übereinstimmung der zusätzlich angepassten Interferenzstruktur an die Messdaten im Detail ersichtlich ist. Im unteren Teil der Abbildung ist dann das komplette Messsignal mit Korrektur der Interferenzerscheinung dargestellt. Die durchgeführte Korrektur ermöglichte eine Steigerung des SNR um das 6fache und erlaubte die Bestimmung der Temperaturkoeffizienten aus den Messdaten.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wird Gleichung 3.2 wie folgt umgestellt:

$$\underbrace{n \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)}_x = \ln\left(\underbrace{\gamma_{C_{\text{Selbst}}}^0 p_{\text{Selbst}} + \gamma_{C_{\text{Luft}}}^0 p_{\text{Luft}}}_{y}\right). \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Damit ergibt sich  $n$  aus der Steigung der Ausgleichsgeraden aller Messungen, wobei die Temperatur in einem Bereich von 473 bis 673 K variiert wurde. Abbildung 3.13 zeigt das Ergebnis dieser Messung. Der Temperaturkoeffizient konnte mit  $0,545 \pm 11 \%$  gemessen werden. Die im Vergleich zur Fremdverbreiterung recht hohe Unsicherheit und das kleinere Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,994$  ist zum einen auf den zusätzlichen Fitparameter und zum anderen auf Inhomogenität während der Messung zurückzuführen. Da die Messzelle nur mit einem Thermoelement ausgestattet ist, lassen sich mögliche Temperaturunterschiede über die Zellenlänge nicht untersuchen und resultieren in einer höheren Unsicherheit der Messergebnisse. Zudem konnte die Messung nicht bei konstanter Konzentration durchgeführt werden, da sich während des Aufheizprozesses  $\text{H}_2\text{O}$  von der Zellwand löste. Trotz der widrigen Bedingungen dieser Messung stimmt der Temperaturkoeffizient gut mit den aktuellen Literaturwerten überein. Mit einer Unsicherheit von 11 % liegt diese deutlich unter der in HITRAN-2012-Datenbank angegebenen Unsicherheit von 20 %. Zudem zeigt sich bei einem Blick auf den Wert in der HITRAN08-Datenbank wie stark sich die in den Datenbanken hinterlegten Werte über die Jahre immer noch verändern und wie wichtig daher eine eigene Bestimmung der spektralen Parameter ist.

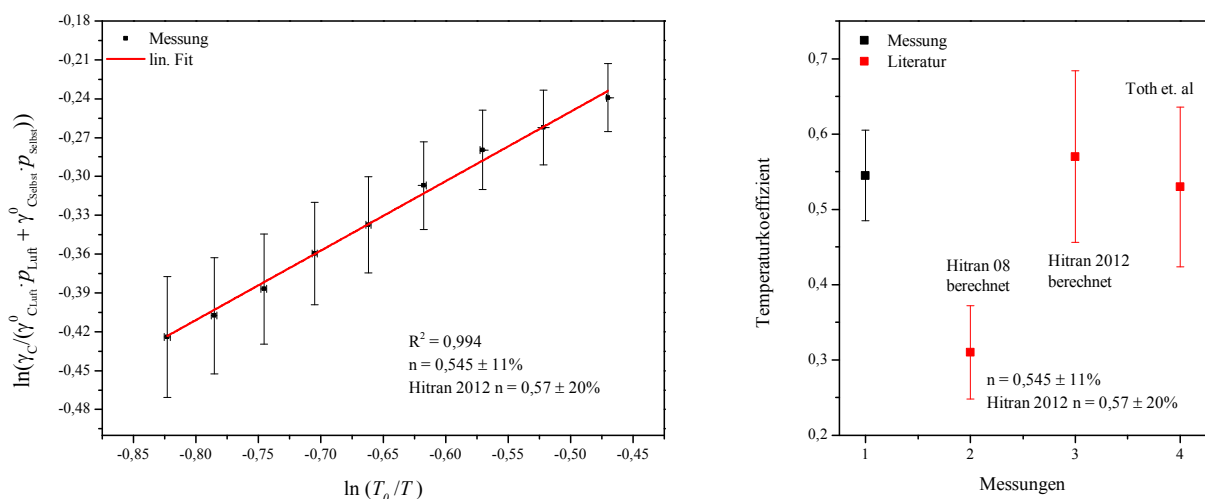


Abbildung 3.13: Bestimmung des Temperaturkoeffizienten für die 817-716 Linie (links). Vergleich mit Literaturwerten und deren Unsicherheiten (rechts).

### 3.3.3 Linienstärke

Wie aus Gleichung 2.27 ersichtlich ist, geht die Linienstärke direkt in die Konzentrationsbestimmung mit ein. Die Unsicherheit der Messung mit dTDLAS ist dementsprechend mindestens mit der Unsicherheit der Linienstärke behaftet. Ein Großteil der H<sub>2</sub>O-Linienstärken im Bereich 1 – 3 μm werden in HITRAN mit Unsicherheiten von 5 – 10% angegeben. Aus diesem Grund ist für eine genauere Messung der H<sub>2</sub>O-Konzentration eine Neubestimmung der Linienstärke mit möglichst kleiner Unsicherheit nötig.

Nachfolgend wird die Bestimmung der Linienstärke von sieben H<sub>2</sub>O-Absorptionslinien näher beschrieben. Dabei handelt es sich um den ausgewählten 716-817-Übergang bei 2550,97 nm sowie um sechs, für eine Temperaturmessung auf Basis der dTDLAS benötigten Übergänge um 1392 nm. Eine sehr ausführliche Beschreibung des Experiments, der Unsicherheitsbestimmung und Linienstärken weiterer H<sub>2</sub>O-Übergänge ist der Publikation von A. Pogány, A. Klein und V. Ebert [128] zu entnehmen.

Der Messaufbau bestand aus einer Messzelle mit einer Länge von 77 cm. Die Temperatur wurde mittels dreier PT100-Sensoren innerhalb und außerhalb der Zelle bestimmt. Ein MKS Baratron überwachte den Druckbereich von 0,1 – 1 kPa. Als Detektor im Bereich unter 2 μm kam eine InGaAs-Photodiode zum Einsatz. Für größere Wellenlängen wurde ein InAs-Detektor verwendet. Als Lichtquellen dienten die bereits beschriebenen DFB-DL von Nanoplus und Vertilas. Die Zelle wurde mit reinem Wasserdampf gefüllt, indem ein mit flüssigem destilliertem Wasser gefülltes Reservoir mit der Zelle verbunden wurde. Dadurch konnte die Unsicherheit in der H<sub>2</sub>O-Konzentration reduziert und somit sichergestellt werden, dass Ad- und Desorptionsprozesse nicht die Gaszusammensetzung ändern. Nach evakuieren der Zelle wurde das Wasserreservoir geöffnet. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, so dass sich ein Druck von 0,23 kPa, dem nach IAPWS-Standard [129] berechneten Dampfdruck von Wasser, einstellte. Danach wurden durch Abpumpen des Gases verschiedene stationäre Zustände mit unterschiedlichem Druck angefahren. Die Linienstärke konnte durch Bestimmung der Linienfläche, wie in den Grundlagen beschrieben, nach folgender Gleichung ermittelt werden:

$$S_0(296\text{ K}) = \frac{k_B \cdot T \cdot A_{\text{Linie}}}{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L \cdot p \cdot r_{\text{iso}}} \cdot \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}. \quad \text{Gleichung 3.4}$$

Damit kann die normierte Linienstärke bei 296 K bestimmt werden, wobei der zusätzliche Faktor  $r_{\text{iso}}$  die Isotopenzusammensetzung des Wassers berücksichtigt. Für die Bestimmung der Linienfläche  $A_{\text{Linie}}$  wurde die Stoß- und Dopplerverbreiterung als freie Parameter im Fitprozess genutzt. Dabei wurde kein zeitliches Mittel verwendet, sondern die Linienfläche für jede einzelne Messung berechnet. Zudem wurde die Dichtigkeit der Zelle in die Berechnung der Linienstärke mit einbezogen [128].

Eine Einzelmessung des 716-817-Übergangs bei 3920,08 cm<sup>-1</sup> ist in Abbildung 3.14 zu sehen. Mit einem Absorbanz von 0,547 bei einem Druck von 14 kPa und dem sehr stabilen und rauscharmen Aufbau konnte ein SNR von 471 (global) bzw. 1094 (lokal) erreicht werden. Die größeren Residuen um die Absorptionslinie könnten von einem Jitter – Fluktuationen des Laserstroms – hervorgerufen werden. Die stabile Struktur dieser Abweichung deutet auch auf eine Hyperfeinstruktur der Absorptionslinie hin. Des Weiteren wurden keine Linienfunktionen höherer Ordnung, wie etwa das Speed-Dependent-Voigt-Profil [73] oder das Hartmann-Tran-Profil [130] verwendet, welche den Dicke-Effekt – Linienverschmälerung durch Druck (engl. collisional narrowing) – und der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Stoßpartner (engl. speed dependence) einbeziehen. Jedoch wurde durch Goldenstein et al. [131] gezeigt, dass bei Raumtemperatur und den vorliegenden niedrigen

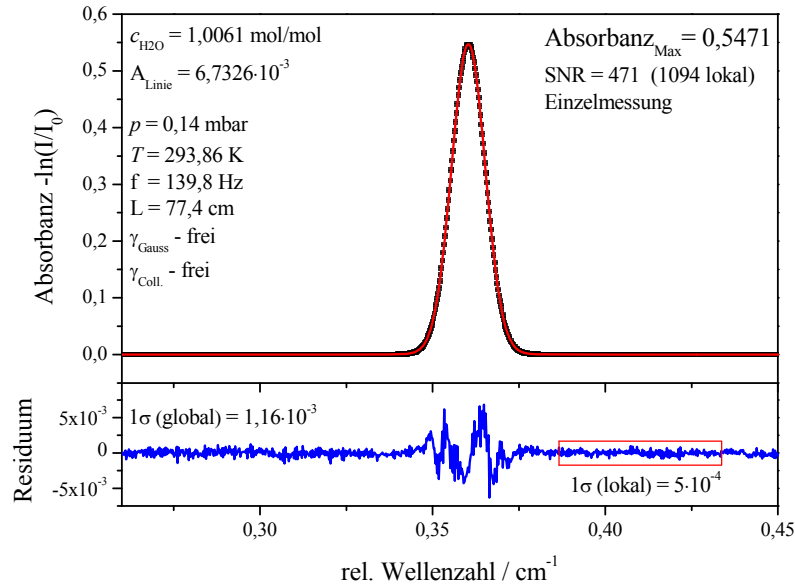


Abbildung 3.14: Gemessenes Absorptionsspektrum zur Bestimmung der Linienstärke des 716-817 Übergangs.

Drücken die Linienfunktionen höherer Ordnung zwar einen Einfluss auf die Linienbreite haben, der Einfluss auf die Linienfläche aber weit unter 1 % liegt. Zudem liegt die integrierte Fläche unter den Residuen im Bereich von 0,001 – 0,005 %, so dass der Einfluss des Residuums auf die Linienfläche vernachlässigt wurde.

Zur Bestimmung der Linienstärke des 716-817-Übergangs wurden sieben Messreihen mit unterschiedlichem Druck durchgeführt und eine hervorragende Präzision von 0,2 % erreicht (Abbildung 3.15). Der Betrag der Linienstärke wurde aus dem Mittelwert von je 3000 Einzelmessungen bei sieben Druckstufen mit  $2,574 \text{ cm}^2/\text{Molekül} \pm 1,15 \%$  gemessen. Die hohe Präzision und die kleine Unsicherheit von  $\pm 1,15 \%$  zeigen eindrucksvoll die Verlässlichkeit der gewählten Methode. Die experimentell bestimmte Linienstärke stimmt mit den bekannten Literaturwerten von Toth et al. [125, 126], Varanashi et al. [127] und Goldenstein et al. [132] innerhalb der Unsicherheiten überein (Abbildung 3.15 rechts). Sehr deutlich unterscheidet sich aber die Unsicherheit mit 1,15 % ( $1\sigma$ ) im Vergleich zur HITRAN-2012-Datenbank mit 10 % ( $1\sigma$ ). Wie in Kapitel 6 näher beschrieben, ist die Unsicherheit der Linienstärke für Messungen mit dem minimalinvasiven Sensor, zumindest für Laborexperimente, der dominierende Faktor in der

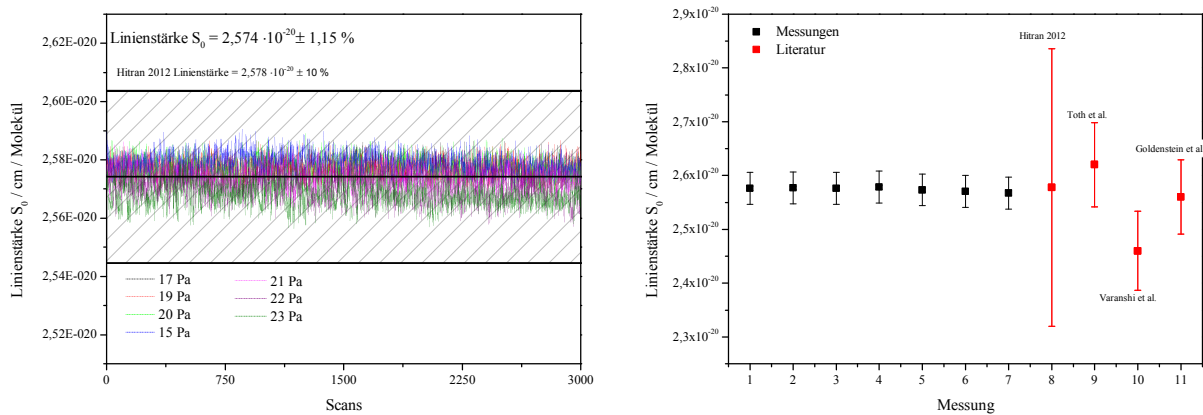


Abbildung 3.15: Gemessene Linienstärke der 716-817 Linie bei  $3920,08 \text{ cm}^{-1}$  bei verschiedenen Drücken (links). Vergleich der bestimmten Linienstärke mit der Literatur (rechts). Gezeigt sind sieben Mittelwerte je gemessener Druckstufe, deren Mittelwert als endgültig ermittelte Linienstärke verwendet wurde.

### 3. Linienselektion, Lasercharakterisierung und Bestimmung molekularer Spektralparameter

Unsicherheitsbetrachtung. Die Neubestimmung der Linienstärke mit geringer Unsicherheit ermöglicht nun den Aufbau eines Laserhygrometers mit hoher Genauigkeit.

Die Linienpaare um 1392 nm sind besonders für spektroskopische Temperaturmessungen interessant. Bis auf die Linienstärke wurden die spektralen Molekülparameter dieser Linien durch O. Witzel quantifiziert [53]. Mit dem bereits beschriebenen Aufbau wurde nun die Linienstärke mit Hilfe des VCSELs mit hoher Genauigkeit bestimmt. Da der verwendete AD-Wandler (NI 6289) mit einer Auflösung von 18 Bit nur eine Abtastrate von 500 kS/s ermöglicht, musste der dTDLAS-Scan geteilt und die Modulationsfrequenz halbiert werden, um eine ausreichende Auflösung von 4 kS zu erreichen. Für eine Temperaturmessung wird meistens das Linienverhältnis des 303-202 und 660-661-Übergangs verwendet. Da jedoch die benachbarten kleineren Linien im Multi-Voigt-Fit-Prozess eine wichtige Rolle spielen, wurden die Linienstärken dieser Linien ebenfalls bestimmt.

Abbildung 3.16 zeigt die dTDLAS-Messung zur Bestimmung der jeweiligen Linienstärken. Da sich die Linienstärken bis zu einem Faktor 7 unterscheiden, musste die Absorbanz und damit der H<sub>2</sub>O-Dampfdruck innerhalb der Zelle so gewählt werden, dass für die schwächeren Linien ein ausreichendes SNR vorlag.

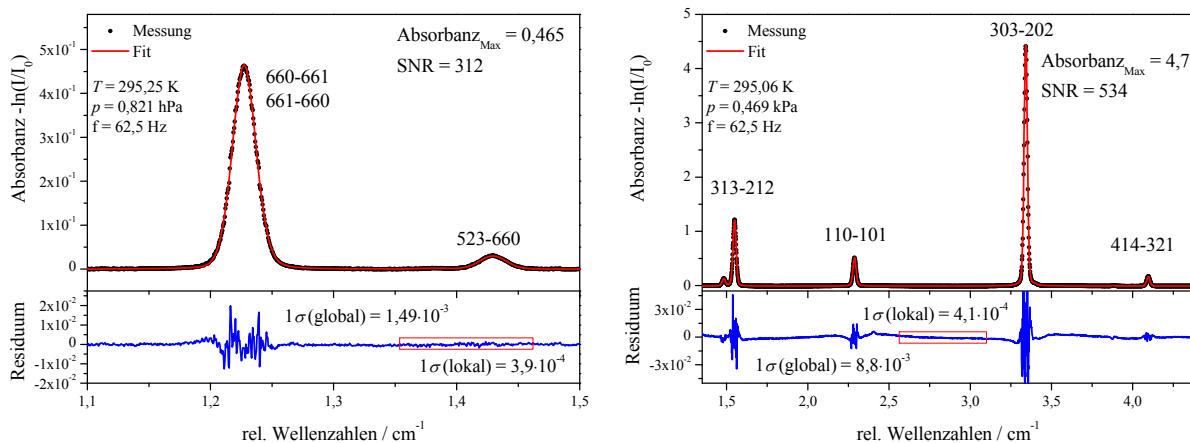


Abbildung 3.16: Gemessenes Absorptionsspektrum zur Bestimmung der Linienstärke der für die Temperaturmessung verwendeten Übergänge mit dem VCSEL bei 1392 nm. Um die Rampe ausreichend aufzulösen, wurde das Spektrum in zwei Teilbereiche unterteilt.

Tabelle 3.1 zeigt eine Ergebnisübersicht der Linienstärkenmessungen. Die gemessenen Linienstärken werden den HITRAN-2012-Daten gegenübergestellt und relative Abweichungen angegeben, wobei für die gemessenen Linienstärken die erweiterte Unsicherheit angegeben wird.

Tabelle 3.1. Gemessene Linienstärken.

Linie	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	gemessene Linienstärke /cm/Molekül	erweiterte Unsicherheit ( $2\sigma$ ) / %	HITRAN Linienstärke /cm/Molekül	HITRAN Unsicherheit ( $1\sigma$ ) %/	relative Abweichung zu HITRAN / %
660-661+661-660	7185,597	7,88E-22	1,7	7,94E-22	5-10	-0,71
523-660	7185,394	4,97E-23	2,1	5,16E-23	5-10	-3,76
313-212	7182,95	3,68E-21	1,9	3,75E-21	5-10	-1,97
110-101	7182,209	1,54E-21	2,1	1,54E-21	5-10	-0,13
303-202	7181,156	1,47E-20	1,8	1,51E-20	5-10	-2,33
414-321	7180,4	5,39E-22	2	5,61E-22	5-10	-3,9
817-716	3920,089	2,57E-20	2,3	2,58E-20	5-10	-0,23

Als besonders interessant zeigt sich der Übergang 660-661. Hier haben neue Berechnungen des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls Einzug in die HITRAN-2012-Datenbank gefunden, die zeigen, dass es sich hierbei um zwei Linien 660-661 und 661-660 handelt [133]. Die Positionen der Linien unterscheidet sich allerdings nur um  $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  und sind daher mit einem Spektrometer auf Basis der dTDLAS nicht zu unterscheiden. Da die Summe der beiden gemessenen Linienstärken der Linienstärke aus HITRAN08 entspricht, wurde das Linienpaar als einzelne Linie behandelt. Die Fremd- und Selbstverteilungskoeffizienten des Linienpaares in HITRAN-2012 weichen zudem stark voneinander und dem Wert in HITRAN08 ab und sollten mit Vorsicht verwendet werden. Hier empfiehlt es sich auf die gemessenen Parameter von O. Witzel bzw. auf die HITRAN08-Daten zurückzugreifen.

## 4 Kombination von direkter Absorptions- mit Wellenlängenmodulations-Spektroskopie

Die zwei am meisten genutzten spektroskopischen Methoden mit abstimmbaren Diodenlasern sind die direkte TDLAS und die Wellenlängenmodulations-Spektroskopie WMS. Beide Methoden finden breite Anwendung in der Verbrennungsdiagnostik [43, 45, 86, 87, 103] sowie in der Umwelt- oder Prozessanalyse [134–136]. Die Techniken verwenden – wie in den Grundlagen bereits näher erläutert – die monochromatische Strahlung eines durchstimmbaren Diodenlasers zum spektralen Abtasten molekularer Absorptionslinien. Mit der dTDLAS ist es möglich das Transmissionsspektrum zu erfassen und daraus kalibrierungsfrei absolute Gaskonzentrationen zu ermitteln [137]. Wohingegen die WMS eine zusätzliche sinusförmige Modulation verwendet, wodurch höhere Harmonische des Signals entstehen. Dadurch ist es möglich das Messsignal zu höheren Frequenzen zu verschieben, um mittels phasensensitiver Lock-In-Technik das elektronische und optische Rauschen – speziell der 1/f-Rauschanteil – zu minimieren. Damit ist es möglich die Empfindlichkeit des Spektrometers zu steigern, allerdings mit dem Nachteil einer benötigten Kalibrierung. Theoretisch könnte auch das dTDLAS-Verfahren durch eine Modulation im hohen kHz-Bereich zu höheren Frequenzen verschoben werden, um mittels phasenstarrer Mittelung das Rauschen zu minimieren. Allerdings stößt man damit an die Grenzen der meisten DFB-DL. Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, ist die dynamische Abstimmtiefe des Diodenlasers stark frequenzabhängig, wodurch es bei Modulationsfrequenzen größer 20 kHz nicht mehr möglich wäre das komplette Absorptionsprofil – speziell bei hohen Drücken – zu erfassen.

Es wurden schon verschiedene Methoden entwickelt, die versuchten die Vorteile der dTDLAS und der WMS zu verbinden. So berechneten Duffin et al. [14] direkte Transmissionsspektren aus der ersten Harmonischen des WMS Signals. Allerdings ist diese Technik stark begrenzt auf sehr hohe Spezieskonzentrationen, wo auf ein optimieren der Signalstärke bzw. des SNR durch die Modulationstiefe (siehe Grundlagen WMS) verzichtet werden kann. Lins et al. [11] untersuchten den Einfluss der ADC-Auflösung auf beide Techniken, indem sie mit gleichem Aufbau nacheinander dTDLAS und WMS anwendeten, allerdings ohne die Vorteile der jeweiligen Technik zu kombinieren. Rieker et al. [9] entwickelten eine kalibrierungsfreie WMS-Methode. Jedoch wird eine sehr genaue und sehr aufwendige Lasercharakterisierung – welche nicht in allen Fällen genau genug möglich ist – benötigt, um das gesamte WMS-Spektrum eines Absorptionsüberganges zu erhalten. Daher wird diese Technik meist bei nur einer Wellenlänge (eng. fixed wavelength WMS), d. h. ohne Abtasten des gesamten Absorptionsprofils verwendet. Es handelt sich also um eine spektrale Einpunktmessung, die keine Möglichkeit lässt das Ergebnis, etwa durch die Untersuchung des Residuums, zu überprüfen. Aufbauend auf dem Model von Rieker und Li [138] entwickelten Sun und Goldenstein [10, 97] eine kalibrierungsfreie WMS Methode die WMS-2f/1f-Spektren simuliert und anschließend mit der Messung vergleicht, um Gaseigenschaften wie Druck, Temperatur, Konzentration, Linienbreite zu ermitteln [139]. Diese Methode zeigt bei der Gasanalyse mit hohen Temperaturen und hohem Druck gute Ergebnisse. Der Nachteil dieser Methode ist wieder die benötigte exzessive Lasercharakterisierung, die wie in Kapitel 2 und 5 beschrieben, nicht immer mit benötigter Genauigkeit durchführbar ist. Speziell die nichtlineare Amplitude der Wellenlängenmodulation über die gesamte Rampe sollte großen Einfluss auf die Form des 2f-Spektrums aufweisen, was bisher bei dieser Methode nicht berücksichtigt wurde.

Der im Rahmen dieser Arbeit und nachfolgend dargestellte Ansatz kombiniert den Vorteil einer rauscharmen Messung mit höherer Präzision durch WMS mit der Möglichkeit einer kalibrierungsfreien absoluten Konzentrationsbestimmung der dTDLAS. Durch ein schnelles

Zeitmultiplex-Verfahren (eng. Time division multiplexed TDM) der Lasermodulation in einem einzigen Aufbau gelingt es beide Methoden quasi simultan zu verwenden. Eine direkte Kalibrierung des WMS- $2f/1f$  Signals durch die absolute dTDLAS Konzentrationsbestimmung ermöglichen ein Spektrometer mit verbesserter Präzision und größerem Messbereich.

## 4.1 Experimenteller Aufbau

Um ein Gas mit beiden spektroskopischen Techniken gleichzeitig zu verwenden, wurde ein Zeitmultiplex-Verfahren verwendet. Der Laser wird sehr schnell zwischen reiner Dreiecksfunktion für die dTDLAS und einer Dreiecksfunktion mit überlagerter Sinusfunktion moduliert. Dieses TDM-Verfahren erlaubt beide Techniken quasi simultan einzusetzen. Die Modulationsfrequenz kann dabei frei von wenigen Hz bis in den hohen kHz-Bereich – je nach Laser – gewählt werden. In dieser Arbeit wurde durchweg eine TDM-Modulationsfrequenz von 125 Hz gewählt. Zu beachten ist, dass die zeitliche Auflösung durch die sequentielle Art des TDM-Verfahrens nicht  $1/f$  sondern  $2/f$  beträgt. In Abbildung 4.1 ist der experimentelle Aufbau zur Realisierung des neuen kombinierten spektroskopischen Verfahrens schematisch dargestellt.

Der Aufbau besteht zunächst einmal aus den für die TDLAS üblichen Komponenten. Ein fasergekoppelter DFB-DL (NEL) wurde mit einem Lasertreiber und Temperatursteuerung (Thorlabs LDC 8002) verwendet um einen einzelnen  $H_2O$ -Absorptionsübergang (211-110) bei 1369,97 nm abzutasten. Dieser Übergang wurde bereits mehrfach in unterschiedlichen Anwendungen verwendet [52, 140, 141] und die spektralen Molekularparameter in diversen Arbeiten dieser Gruppe charakterisiert [128, 142, 143]. Ein arbiträrer Funktionsgenerator (LeCroy 1104) wurde verwendet, der es erlaubt beliebige Modulationsfunktionen zu erstellen, wie sich für das TDM-Verfahren gebraucht werden. Die Frequenz der Sinusfunktion betrug dabei 20 kHz. Der kollimierte Laserstrahl durchstrahlt die Messzelle mit einer Länge von 12,7 cm. Die Fenster der Zelle sind unter einem Winkel von  $45^\circ$  eingebaut um Rückreflexionen und damit optisches Rauschen durch Fringes zu vermeiden.

Die Laserstrahlung wird mit einer InGaAs-Photodiode (Hamamatsu G8370-01) erfasst und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Kollimator (Thorlabs C220-MP-C), Messzelle und Detektor sind in einer abgeschlossenen, mit trockener Luft gespülten, Umgebung untergebracht, um parasitäre Absorption durch Wasserdampf in der Atmosphäre zu vermeiden.

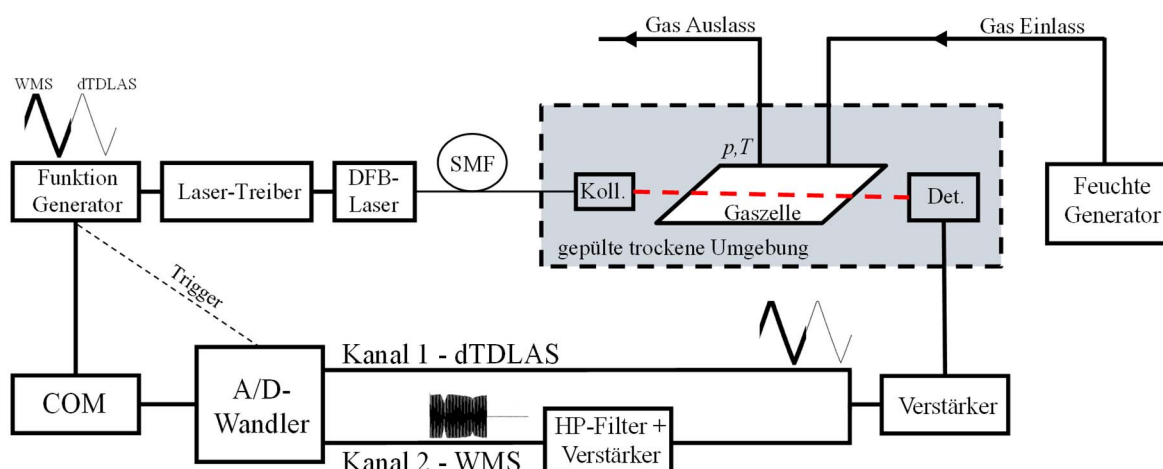


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau des time division multiplexed dTDLAS/WMS Spektrometers.

#### 4. Kombination von direkter Absorptions- mit Wellenlängenmodulations-Spektroskopie

Die über einen Adsorptionstrockener getrocknete Luft weist eine Restfeuchte kleiner  $3 \mu\text{mol/mol}$  auf. Ein Feuchte-Generator (Thunder 3900) ermöglicht es mittels Zweidruck-Zweitemperatur-Verfahren beliebige  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen zwischen  $0,5 \mu\text{mol/mol}$  bis  $10 \text{ mmol/mol}$  mit einer Genauigkeit von  $1 \%$  einzustellen. Trockene Luft wird mit dem Feuchtegenerator angefeuchtet und mit einem Fluss von  $3 \text{ slpm}$  durch die Messzelle geleitet. Druck- (Omega/Newport PA33X-V-1) und Temperaturwerte (PT100) werden alle drei Sekunden gespeichert. Das Stromsignal der Photodiode wird mit einem Transimpedanzverstärker TIA (Femto DLPCA-200) in eine Spannung umgewandelt und verstärkt. Die Spannung wird geteilt und das dTDLAS-Signal (Kanal 1) direkt mit einem ADC (NI 5122) mit  $10 \text{ MS/s}$  und einer Auflösung von 14 bit digitalisiert. Das WMS-Signal (Kanal 2) durchläuft zuerst einen Hochpass HP zur Filterung der Dreiecksfunktion mit einer Grenzfrequenz  $f_c = 10 \text{ kHz}$ . Anschließend wird das sinusförmige Signal mit der Absorptionsinformation verstärkt, um den vollen dynamischen Messbereich der ADC-Karte zu nutzen. Da die Karte nur eine Einstellung der Samplerate zulässt, werden beide Kanäle mit  $10 \text{ MS/s}$  digitalisiert. Allerdings benötigt das dTDLAS-Signal nicht diese hohe Auflösung. Im Gegenteil, eine solch feine Auflösung verlangsamt lediglich den Fit-Algorithmus und bringt keinen Mehrgewinn an Information. So wurde ein Blockmittel auf 40 Punkte des dTDLAS-Signals angewendet, um die Auflösung zu reduzieren. Die digitalisierten Signale werden anschließend gespeichert und mit der entwickelten Software ausgewertet.

Die digitalisierten Rohsignale sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Jeweils ein dTDLAS-Signal und ein WMS-Signal werden in Kanal 1 und 2 gespeichert. Jedoch wird nur Signal b für die Auswertung mittels dTDLAS und Signal c für die WMS benötigt, so dass die Signale getrennt und a und d verworfen werden.

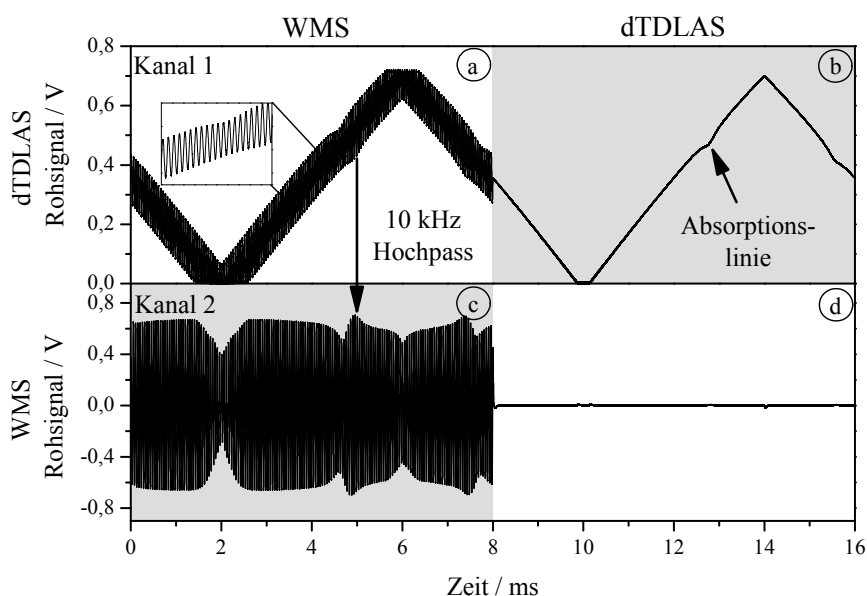


Abbildung 4.2: Oben: Mit  $10 \text{ MS/s}$  digitalisierte Rohsignale des dTDLAS- (a) und WMS-Kanals (b) mit einer Auflösung von 14 bit. Unten: Mittels Hochpass gefiltertes WMS - (c) und dTDLAS-Signal (d). Lediglich die grau hinterlegten Signale ((b) und (c)) werden für die spätere Analyse verwendet.



#### 4.1.1 1/f-Rauschen

Durch das Verschieben der Messung hin zu höheren Frequenzen, lässt sich maßgeblich das 1/f-Rauschen der Strahlungsleistung des DFB-DL minimieren. Die Analyse der einzelnen Komponenten wie ADC, Photodiode und Laser hinsichtlich ihres frequenzabhängigen Rauschverhaltens macht eine Abschätzung der theoretisch möglichen Rauschminimierung bzw. Verbesserung der Präzision möglich. Das 1/f-Rauschen der einzelnen Komponenten lässt sich durch Messen der spektralen Leistungsdichte ermitteln [144, 145]. Hierbei ist auf die Reihenfolge zu achten, da das Rauschen des ADC von der Photodiode und beide Komponenten von Laserrauschmessung subtrahiert werden müssen. Das ADC-Rauschen wurde mittels einer Batterie als ideale Spannungsquelle charakterisiert. Da die Photodiode grundsätzlich mit Transimpedanzverstärker TIA (Femto DLPCA-200) verwendet wird, sind beide Komponenten in einer Rauschmessung zusammengefasst. Wobei der Rauschanteil des „low noise“ TIA im niedrigen nV-Bereich liegt und somit vernachlässigt werden kann. Für die Messung wurde die Diode lichtdicht verpackt, um Einflüsse durch Streulicht zu vermeiden. Zur Charakterisierung der Laserdiode wurde nun ein konstanter Laserstrom eingestellt und die Strahlung auf die Photodiode fokussiert. Durch die Fouriertransformation der konstanten Zeitsignale lässt sich dann die spektrale Leistungsdichte der einzelnen Komponenten ermitteln.

Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse für die in dieser Arbeit relevanten Komponenten. Deutlich ist das 1/f-Rauschverhalten der DFB-DL zu erkennen. Je nach DFB-DL ist der limitierende Faktor entweder die Laserdiode selbst oder die InGaAs-Photodiode, welche nur eine minimale Frequenzabhängigkeit besitzt. Der ADC zeigt im Verhältnis eine niedrige spektrale Leistungsdichte. Die Berechnung der spektralen Leistungsdichte ist mit maximal 500 kS möglich, was die Messung aufgrund der großen Bandbreite der Karte (100 MS/s) limitierte. Der DFB-DL von NEL mit einer Wellenlänge von 1370 nm zeigt ein deutlich kleineren Rauschwert, weshalb dieser auch für die weitere Validierung des neuen spektroskopischen Verfahrens verwendet wurde. Zudem zeigt diese Messung, dass durch Verschieben der Messfrequenz von 125 Hz zu 20 bzw. 40 kHz eine theoretische Rauschreduzierung um 12 dB (Faktor 15) möglich wäre.

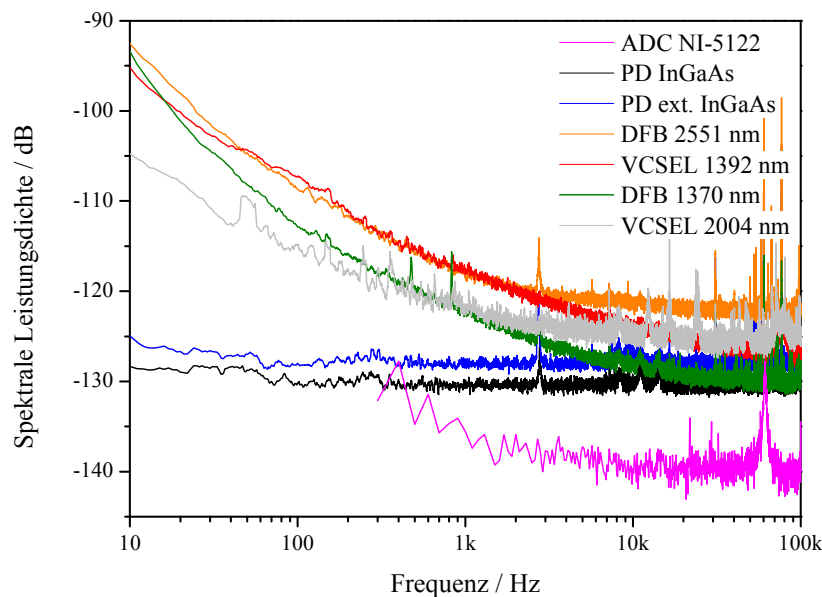


Abbildung 4.3: Frequenzabhängiges Rauschen verschiedener Laser- und Photodioden sowie Analog-Digital-Wandler. Deutlich zu erkennen ist das 1/f-Verhalten der Laserdioden.

## 4.1.2 Software

Die WMS basiert auf einer phasensensitiven Detektion mittels Lock-In-Verstärker. Die genaue Funktionsweise ist ausreichend in der Literatur dargelegt und wird hier nicht weiter erläutert. Einen sehr guten Überblick über die Lock-In-Technik findet sich in der Arbeit von M. L. Meade [146, 147]. Um die WMS gleichzeitig neben der, durch Steven Wagner programmierten [55], Auswertesoftware für dTDLAS verwenden zu können, wurde ein neues Programm zur Auswertung der WMS-Signale und Spektren in LabView entwickelt.

Die Funktionsweise ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Basis zur WMS-Signalanalyse bildet ein softwarebasierter digitaler zwei-Kanal-Lock-In, der es ermöglicht das 1f-Signal sowie das 2f-Signal parallel zu erfassen. Dabei wird an das WMS Rohsignal eine Sinusfunktion mit der

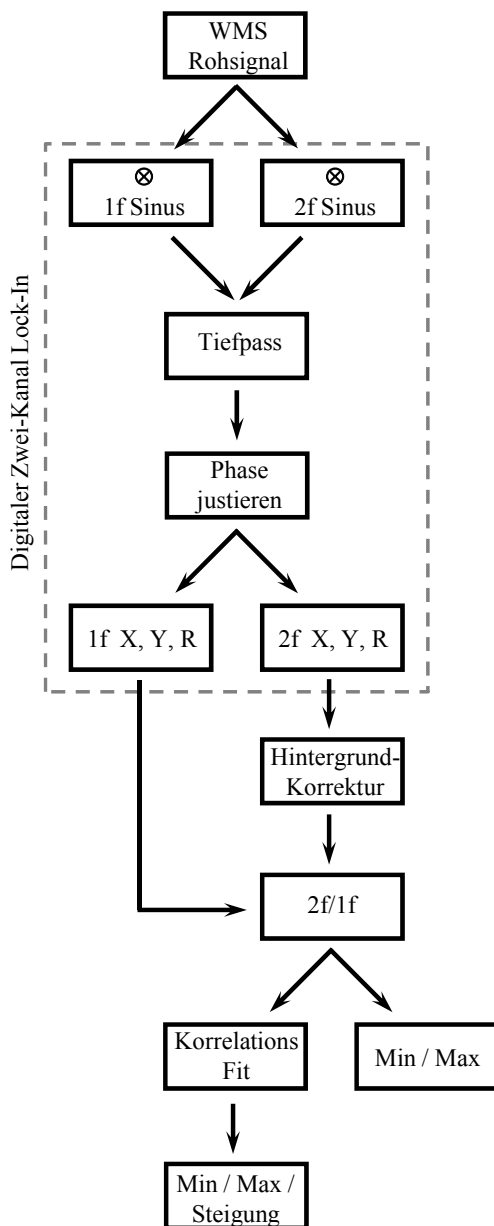


Abbildung 4.4: Flussdiagramm der WMS-Software realisiert in Labview.

einfachen (1f) bzw. doppelten (2f) Modulationsfrequenz multipliziert und anschließend mittels Butterworth-Tiefpass gefiltert. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Bandbreite bzw. die Grenzfrequenz des Filters die gesamte höhere Harmonische inklusive Modulations-Seitenbänder umfasst, da sonst Signalverzerrungen auftreten. Durch Einstellen der Phase der multiplizierten Sinusfunktion ist es möglich die X- oder Y-Komponente zu erfassen. Zudem ist die phasenunabhängige Vektorsumme R der X- und Y-Komponente zu erfassen. In den nachfolgenden Experimenten wurde immer die Y-Komponente verwendet, nachdem zuvor die X-Komponente mittels Phasenregelung minimiert wurde. Idealerweise hat das 2f-Signal kein Offset. Aufgrund der nichtlinearen Intensitätsmodulation des Lasers entsteht ein stabiles Hintergrundsignal – das in den Grundlagen erläuterte „Residual-Amplitude-Modulation“ RAM – in der 2f-Komponente, welches subtrahiert werden muss [91]. Um Transmissionsschwankungen des 2f-Signals zu vermeiden, wird ein Korrektur mittels 1f-Signal durchgeführt [88]. Zur Auswertung kann hier zwischen zwei Optionen gewählt werden. Zum einen kann die Minima und Maxima des korrigierten 2f/1f-Signals ermittelt werden oder Korrelations-Fit mit vorher gewählten Referenzspektrum durchgeführt werden. Nach dem Fit können weiterhin wieder die Extremstellen der Kurvenanpassung oder die Steigung der Korrelationsanpassung ermittelt werden. Die so berechneten Werte des 2f/1f-Signals sind proportional zur Spezieskonzentration. Um jedoch absolute Konzentrationswerte zu erhalten, muss eine Kalibrierung gegen ein bekannte Konzentration oder wie in dieser Arbeit, gegen die simultan mit dTDLAS ermittelte absolute Spezieskonzentration erfolgen (siehe dazu Abschnitt 4.2.1 Kalibrierung).

## 4.2 Validierung des TDM-dTDLAS/WMS-Verfahrens

Die Validierung wurde mit den im Abschnitt 4.1 beschriebenen Komponenten durchgeführt. Gemessen wurde ein einzelner H<sub>2</sub>O-Absorptionsübergang (211-110), wobei die Modulationsfrequenz 125 Hz für das Abtasten des Übergangs bzw. 20 kHz für die sinusförmige Modulation gewählt wurde. Abbildung 4.5 zeigt, dass nach der Hochpassfilterung gemessene Frequenzspektrum mit den höheren Harmonischen des Absorptionssignals. Man sieht deutlich wie die maximale Signalamplitude stark für die höheren harmonischen Signalanteile abnimmt. Die Signalamplituden der 3f-, 4f-, nf-Signale sind ebenfalls proportional zur Spezieskonzentration und könnten zur Auswertung herangezogen werden [148, 149]. Allerdings muss sichergestellt sein, dass der ADC eine ausreichende Auflösung und eine niedrige Rauschleistung besitzt. Zudem stellt die Auswertung mehrerer Harmonische Komponenten hohe Anforderungen an den dynamischen Bereich und die Aufnahmeelektronik.

Um das 1f- und 2f-Signal zu demodulieren, wurde das oben beschriebene Verfahren verwendet. Dabei wurde eine Sinsusfunktion mit 20 kHz und 40 kHz multipliziert. Für die Filterung der harmonischen Signale inklusive Seitenmodulationen fand ein Tiefpassfilter mit einer Grenzfrequenz  $f_c=2,3$  kHz, was einer Zeitkonstanten von 69,2  $\mu$ s des digitalen Lock-Ins entspricht, Verwendung.

Das Ziel dieses Experiments ist beide TDLAS-Methoden zu verwenden, um absolute Gaskonzentrationen mit einer verbesserten Präzision zu ermöglichen und damit den dynamischen Umfang des Spektrometers zu vergrößern. Daher wurde auf eine Block-Signalmittelung verzichtet, um später eine quantitative Analyse beider Methoden zu ermöglichen.

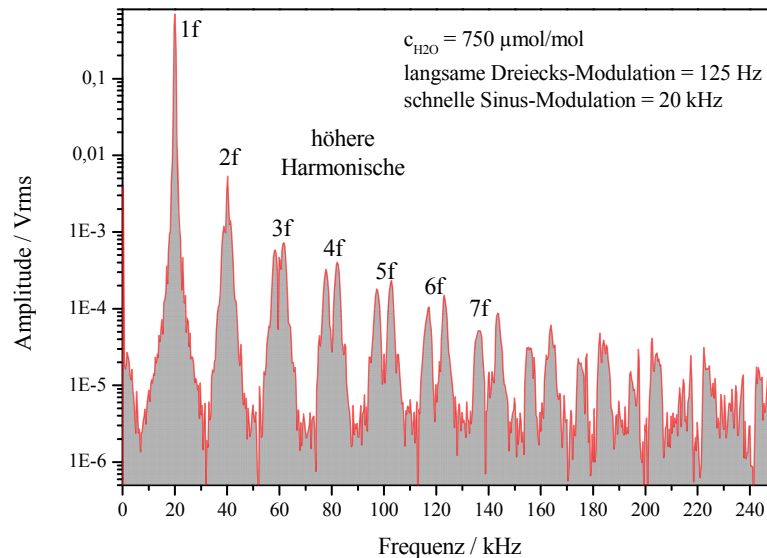


Abbildung 4.5: Experimentell ermitteltes Frequenzspektrum des digitalisierten und gefilterten Hochpasssignals.  
Die Messung wurde bei einer Wasserdampfkonzentration von 750  $\mu$ mol/mol durchgeführt.

### 4.2.1 Auswertung des TDM-dTDLAS-WMS-Verfahrens

In diesem Abschnitt wird näher auf die Auswertung der beiden spektroskopischen Methoden eingegangen, bevor beide nachfolgend durch eine Kalibrierung zusammengefasst werden. Da die beiden Methoden zwar simultan erfasst werden, aber die Auswertung zunächst einmal separat erfolgt, wird zuerst kurz eine typische dTDLAS Messung dieses Experiments gezeigt. Das dTDLAS-Verfahren dient zwar als Referenz für die Kalibrierung des rauschärmeren WMS-Verfahrens ist aber schon ausreichend innerhalb dieser und anderen Arbeiten erläutert. Die Ergebnisse der einzelnen Schritte die zur Auswertung des WMS-Verfahren nötig sind, werden nachfolgend detaillierter dargestellt.

Abbildung 4.6 zeigt die typische Analyse eines einzelnen – simultan zum WMS-Signal gemessenen – dTDLAS Signals. Zu sehen ist eine Abtastung des gewählten H<sub>2</sub>O-Absorptionsüberganges bei 7299,4 cm<sup>-1</sup> über einen Bereich von 1,1 cm<sup>-1</sup>, was einer Messzeit von 1,6 ms entspricht. Bei einer Wasserdampfkonzentration von 3,5 mmol/mol ergab sich eine SNR von 217 bei einer maximalen Absorbanz von  $3,37 \cdot 10^{-2}$ . Für die Auswertung wurde die Breite des Voigt-Profiles berechnet. Die Analyse des Residuums zeigt, dass der Aufbau mit den um 45° gewinkelten Fenstern keine Fringe-Struktur aufweist, was sich in dem sehr guten Rauschlevel von  $1,56 \cdot 10^{-4}$  widerspiegelt.

Das 2f-Signal vor und nach der Hintergrundkorrektur ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Das 2f-Signal zeigt ein durch RAM (Residual Amplitude Modulation) verursachten Offset von ca.  $5 \cdot 10^{-3} V_{\text{RMS}}$  der durch die nachträgliche Korrektur verschwindet. Der Hintergrund wird ermittelt durch eine Messung ohne zu detektierende Gasspezies, also ohne vorhandene Absorption. Dabei ist die Stabilität des Hintergrunds ein wichtiger Faktor für die Qualität der Korrektur. Daher wurde die Stabilität des Hintergrunds durch Messen einer Zeitreihe über 10 min, die in Abbildung 4.8 dargestellt ist, charakterisiert. In dieser 2D-Darstellung sieht man deutlich die Stabilität des RAM, wobei die mittlere Schwankungen  $\pm 5,3 \cdot 10^{-5} V_{\text{rms}}$  beträgt.

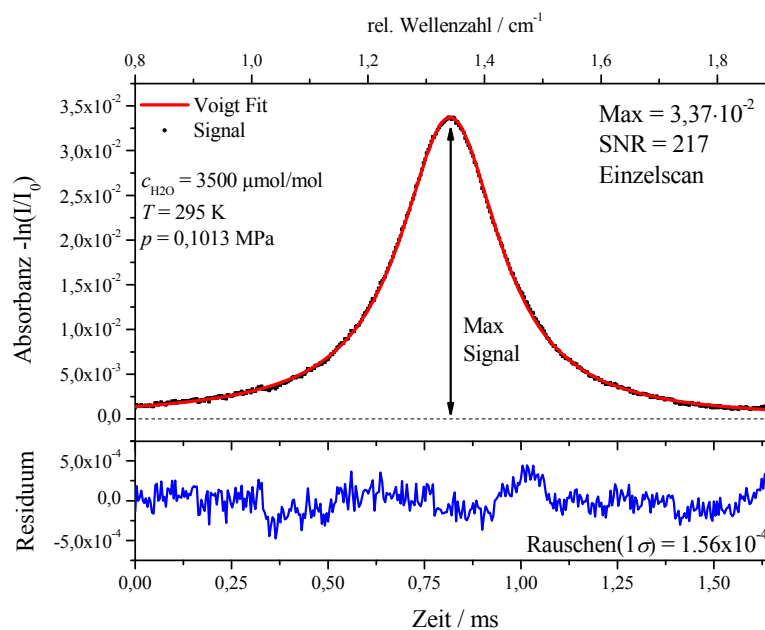


Abbildung 4.6: Simultan zu WMS erfasster dTDLAS Einzelmessung bei 3500 µmol/mol H<sub>2</sub>O mit einem SNR von 217.

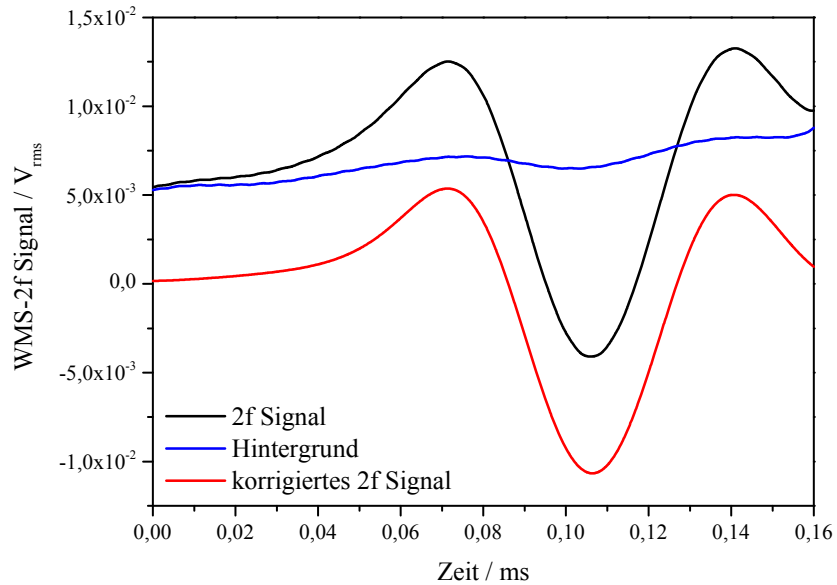


Abbildung 4.7: Demoduliertes 2f-Signal vor und nach der Hintergrundkorrektur.

Diese Schwankungen sind zum einen auf elektronisches Rauschen und zum anderen auf das Schwanken der Phase zurückzuführen. Selbst mit Synchronisation auf einen externen 10 MHz Oszillator schwankt die Messung mittels ADC und 10 MS/s um einen Messpunkt, was einer Phasenschwankung von  $\pm 0,72^\circ$  entspricht.

Abbildung 4.9 zeigt das um den Hintergrund korrigierte 2f/1f-WMS-Signal (Y-Komponente) für  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen von 250 – 1500  $\mu\text{mol/mol}$ . Durch die Normierung auf das 1f-Signal ist diese Messung einheitslos. Dabei entspricht der Wellenlängenbereich um den Absorptionsübergang abzutasten genau dem der dTDLAS-Messung von  $1,1 \text{ cm}^{-1}$ . Bei den hier gemessenen niedrigen Konzentrationen, also einem optisch dünnen Medium mit einer Absorbanz kleiner 0,1 ist das 2f-Signal linear von der Spezieskonzentration abhängig. Bei optisch dicken Medien sind die harmonischen Signalanteile des WMS-Signal nichtlinear, meist über ein Polynom 2ten oder 3ten Grades mit der

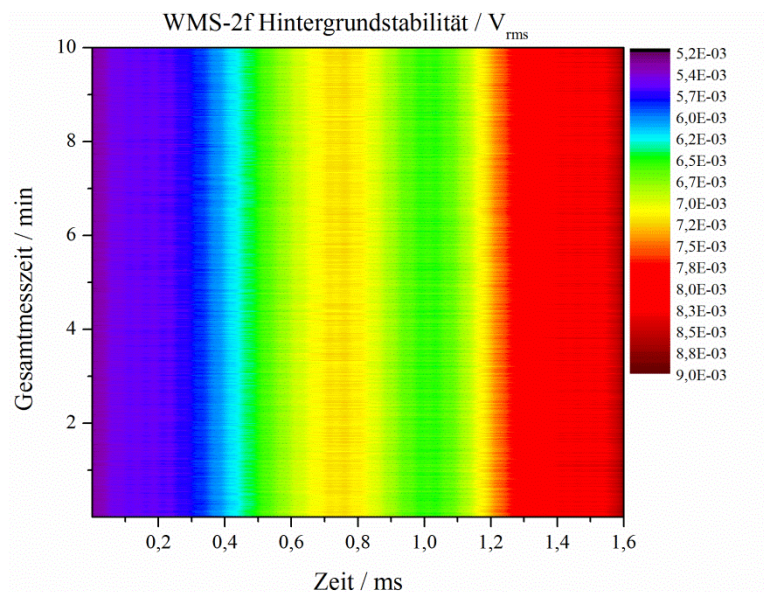


Abbildung 4.8: Gemessene Zeitreihe des – durch RAM entstehenden- Hintergrunds. Der gute Stabilität des Hintergrunds ist durch das elektronische Rauschen mit  $5,3 \cdot 10^{-5} V_{rms}$  limitiert.

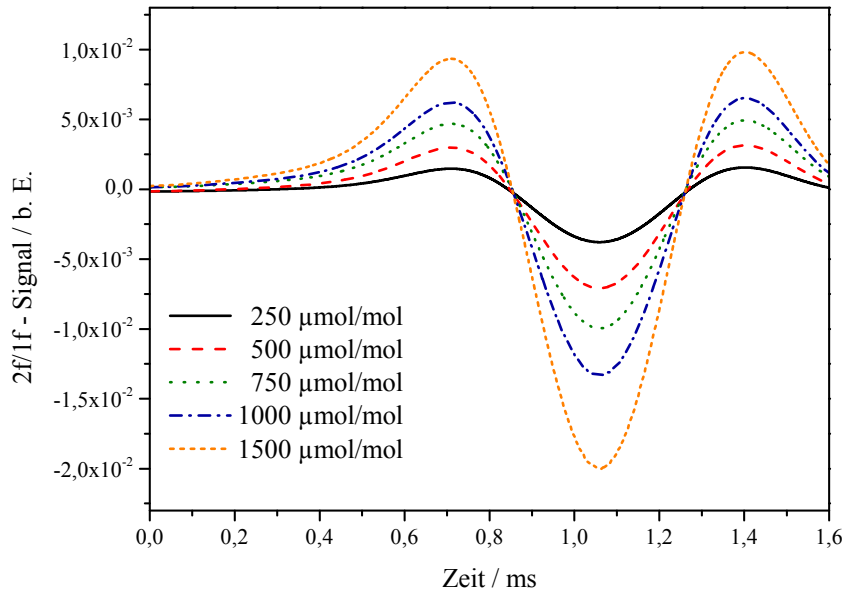


Abbildung 4.9: WMS-2f/1f-Signal für  $H_2O$ -Konzentrationen von  $250 \mu\text{mol/mol}$  bis  $1500 \mu\text{mol/mol}$ .

Konzentration verbunden, was die Kalibrierung zusätzlich komplexer gestaltet. Das 2f-Signal entspricht qualitativ der zweiten Ableitung des Absorptionsprofils. Quantitativ trifft dies aber nur für Messungen mit Modulationstiefen  $\ll 1$  zu, die aber aufgrund der in den Grundlagen beschriebenen Signalmaximierung nicht verwendet wurden. Da das 2f-Signalmaximum von der Linienbreite abhängig ist, wurde die Modulationstiefe, die Linienbreite bei Atmosphären durch ( $101,3 \text{ kPa}$ ), Raumtemperatur ( $295 \text{ K}$ ) und eine  $H_2O$ -Konzentration von  $750 \mu\text{mol/mol}$  optimiert.

Das WMS-2f/1f-Spektrum dient ebenfalls als Referenz für den späteren Fit-Prozess. Genau wie für den Hintergrund ist es wichtig die Stabilität der Referenz sicherzustellen, da jede Instabilität der Referenz die Unsicherheit der Anpassung erhöhen würde. Im Gegensatz zum Hintergrund spielt für die Referenz die Stabilität der Feuchtemessung eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund wurde eine Messung über  $60 \text{ min}$  durchgeführt, um Laser- oder Konzentrationsdrifts auszuschließen. Die Zeitreihe in Abbildung 4.10 zeigt keinen Drift des Lasers und eine zum Hintergrund (Abbildung 4.11) vergleichbare Schwankung von  $5,2 \cdot 10^{-5} V_{\text{rms}}$ . Hierbei ist die Schwankung die Standardabweichung des Signalmaximums. Dies zeigt auch, dass die Schwankungen des verwendeten Feuchtgenerators zu vernachlässigen sind. Diese Schwankung von  $0,5 \%$  entspricht  $3,6 \mu\text{mol/mol}$  bei einer  $H_2O$ -Konzentration von  $750 \mu\text{mol/mol}$ . Durch eine Mittelung über  $100$  Messungen lässt sich die Standardabweichung auf  $0,1\%$  bzw.  $0,81 \mu\text{mol/mol}$  senken und liegt damit im Bereich der Präzision des Feuchtgenerators.

Um etwaige systematische Abweichungen bzw. Schwankungen des Signals, z. B. einen Drift der zentralen Laserwellenlänge oder des Abstimmverhaltens auszuschließen, bietet sich eine Analyse einer Zeitreihe des Residuums in einer 2D-Darstellung an – in diesem Fall ist das Residuum die Abweichung zwischen Referenzmessung und der gemittelten Referenz. Sollte eine kontinuierliche Abweichung des Signals oder auch des Hintergrunds über die  $60 \text{ min}$  vorhanden sein, so wäre dies als Struktur in der 2D-Darstellung zu erkennen. Wie in Abbildung 4.11 zu sehen, konnten keine systematischen Signalabweichungen größer als das Rauschen gefunden werden.

An das normalisierte 2f/1f-Profil wird anschließend ein Korrelations-Fit mit einem linearen Regression Model angepasst [150]. Im Gegensatz zum Verfahren der „fixed-Wavelength“ WMS lässt sich damit die gesamte Information des Spektrums nutzen ohne ein kompliziertes Model zur Simulation der WMS-Signale zu verwenden.

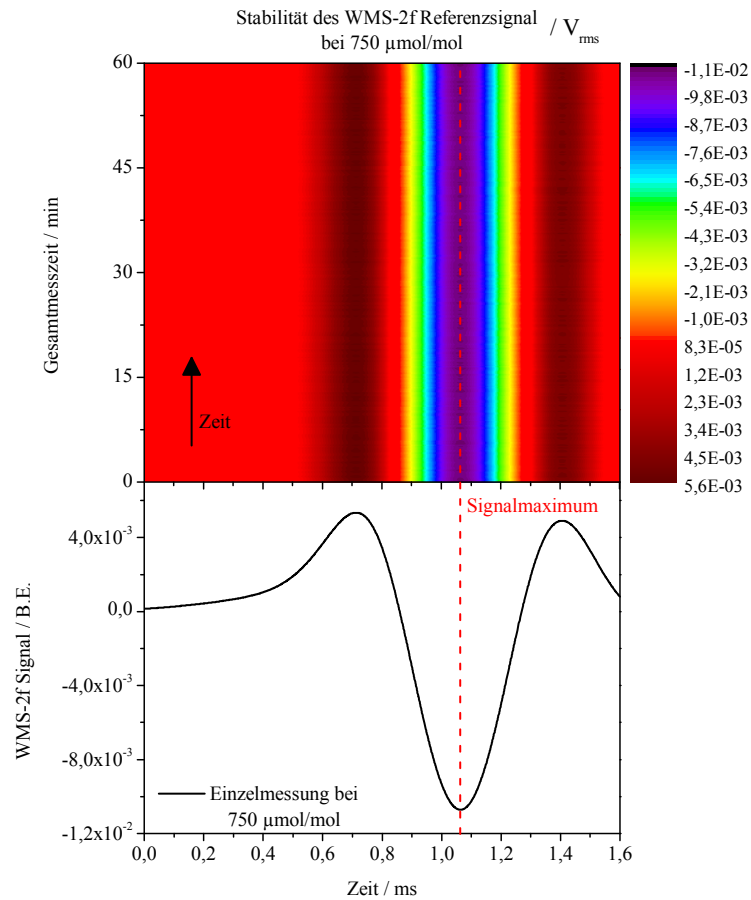


Abbildung 4.10: Zeitreihe über 60 min zur Stabilitätsprüfung des Referenzspektrum bei 750  $\mu\text{mol/mol}$  mit einer Standardabweichung von  $5,2 \cdot 10^{-5} V_{rms}$  (oben). Unten ist ein dazugehörige WMS-2f Einzelmessung zu sehen. Die Messung wurde mit 125 Hz durchgeführt, jedoch wurden nur drei Scans pro Sekunde gespeichert um den Speicherbedarf zu reduzieren.

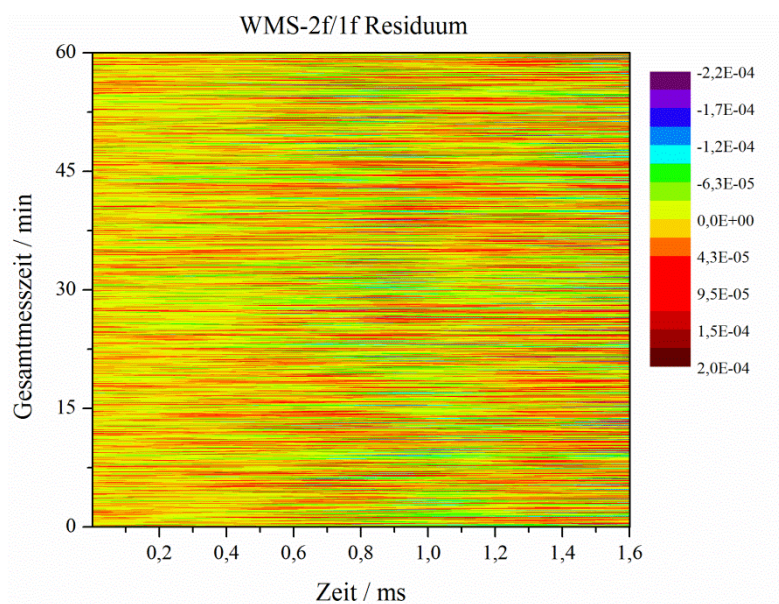


Abbildung 4.11: Zeitreihe der WMS-2f Einzelmessung nach Subtraktion des Referenzsignals zur Untersuchung möglicher Signal oder Hintergrunddrifts.

#### 4. Kombination von direkter Absorptions- mit Wellenlängenmodulations-Spektroskopie

Dabei wird der Fitprozess durch den Vergleich mit der Referenz linearisiert. Dafür wird das Spektrum der Referenz als x-Variable und das der Messung als y-Variable verwendet, wodurch eine lineare Funktion entsteht, die durch eine lineare Regression angepasst werden kann. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ist hierbei ein Maß für die Varianz zwischen Messung und Referenz. Weiterhin zeigt eine kleiner oder größer werdende Steigung der linearen Ausgleichsgeraden bei hohen  $R^2$ -Werten die exponentielle Abhängigkeit der Variablen, also einen Lambert-Beerschen Zusammenhang, wie es hier der Fall ist [151]. Das heißt, nur die Amplitude und nicht die Form des Spektrums verändert sich mit der Konzentration. Was in diesem Fall zutrifft – bis auf die Änderung der Linienbreite durch die Selbstverbreiterung. Somit ist die Steigung der linearen Ausgleichsfunktion ein Maß für die Absorbanz und kann zum Quantifizieren der Spezieskonzentration verwendet werden.

Abbildung 4.12 zeigt die mit dem linearen Regression Model gewonnenen Kurven und die dazugehörigen Residuen für  $H_2O$ -Konzentrationen von 50 – 2000  $\mu\text{mol/mol}$ . Die Steigung ist für Konzentrationen über 750  $\mu\text{mol/mol}$  (Referenz) größer und bei geringeren Konzentrationen kleiner

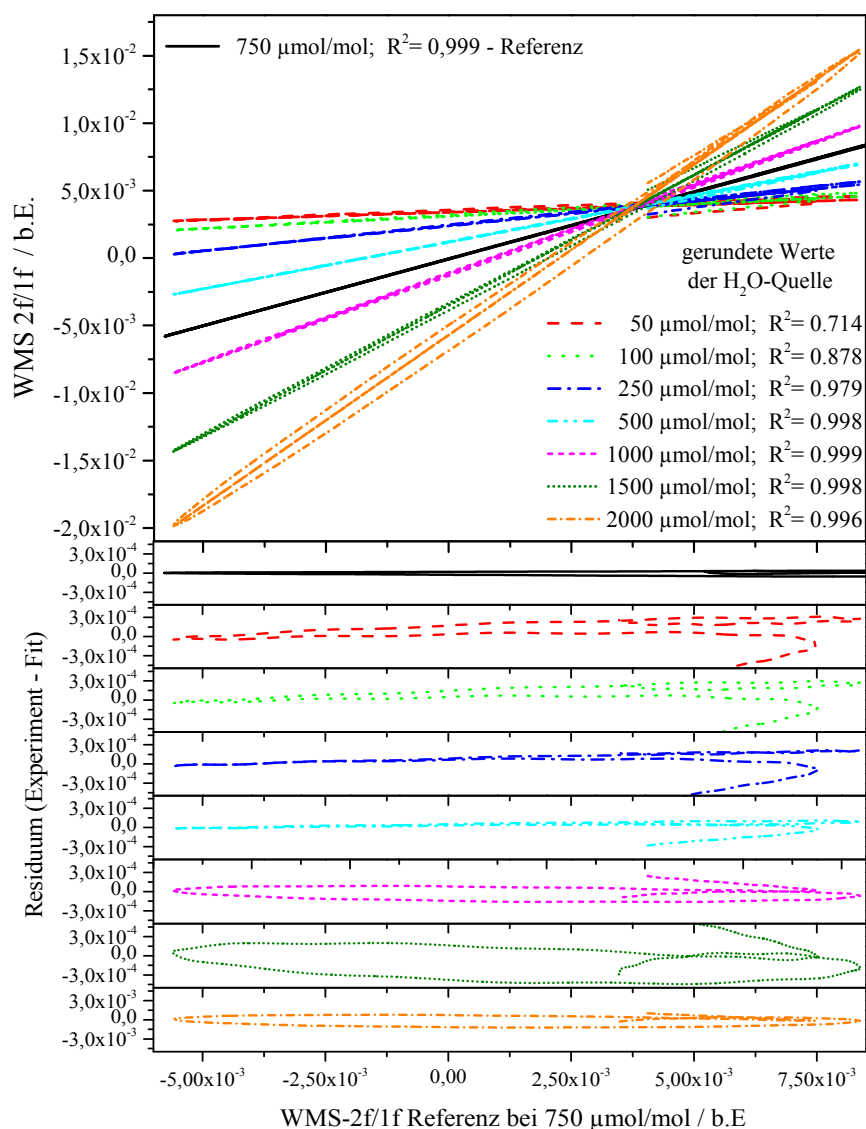


Abbildung 4.12: Lineare Fit der gemessenen  $2f/1f$ -Spektren gegen das Referenzspektrum bei  $750 \mu\text{mol/mol}$  für mehrere  $H_2O$ -Konzentrationsstufen. Unten sind die dazugehörigen Residuen zu sehen. Die größeren Abweichungen der Residuen sind hauptsächlich auf die unterschiedliche Selbstverbreiterung der Konzentrationsstufen zurückzuführen.



eins. Die Steigung wird dann mit Hilfe der simultan durchgeführten dTDLAS ermittelten absoluten Spezieskonzentration kalibriert. In obiger Abbildung ist die Referenz schwarz eingetragen. Mit steigender oder fallender Konzentration verändert sich die Linienbreite durch die Änderung der Selbstverbreiterung, was wiederum die Modulationstiefe  $m$  des WMS-Verfahrens ändert. Dies führt zu einer größeren Abweichung der linearen Regression, stört aber nicht die Abhängigkeit der Steigung von der Spezieskonzentration. Für ein besseres SNR könnte das Verfahren durch den Vergleich mit mehreren stabilen Referenzpunkten mit unterschiedlichem Druck, Temperatur und Konzentration weiter optimiert werden, was zu einer multivariaten Datenanalyse führte.

#### 4.2.2 Kalibrierung

Eine schematische Darstellung wie die beiden spektroskopischen Methoden verbunden werden um das WMS-Signal zu kalibrieren ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Da das WMS-Signal für optisch dichte Medien mit einer Absorbanz größer 0,1 nichtlinear zur Spezieskonzentration ist, wird allein das dTDLAS Signal verwendet um die absolute Konzentration zu ermitteln (Bereich III). Ist die Absorbanz kleiner 0,1 wird der absolute Konzentrationswert der kalibrierungsfreien dTDLAS-Methode mit ausreichendem Signal zu Rauschverhältnis verwendet, um das normalisierte  $2f/1f$ -Signal zu kalibrieren. Im Bereich II kann das  $2f/1f$ -Signal, aufgrund des besseren SNR zur Steigerung der Präzision der Konzentrationsmessung verwendet werden. Mit kleiner werdender Absorbanz wird der SNR der dTDLAS-Methode zu klein für eine verlässliche Messung und es wird das kalibrierte WMS-Signal für die absolute Konzentrationsbestimmung verwendet (Bereich I). Dafür wird das WMS- $2f/1f$ -Signal mit dem oben erläuterten Korrelationsverfahren angepasst und die Steigung direkt gegen die mit dTDLAS ermittelte Konzentration kalibriert. Am Anfang der Messung erhält man dadurch nur eine Einpunkt-Kalibrierung. Steigt oder fällt die Konzentration, werden weitere Punkte der hinzugefügt, was die Kalibrierung verbessert. Dies setzt sich fort bis das SNR des dTDLAS zu klein wird oder die Absorbanz über 0,1 steigt.

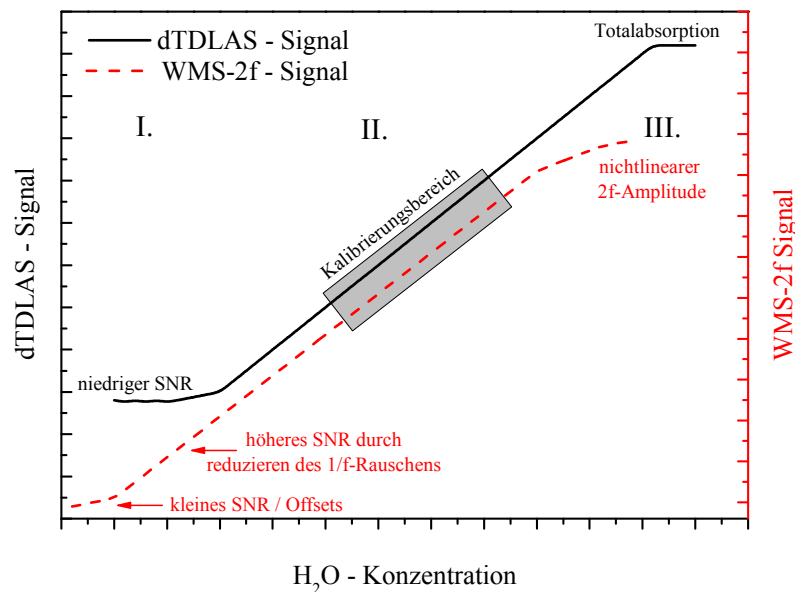


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der WMS-Kalibrierung der Time division multiplexed dTDLAS/WMS-Messungen

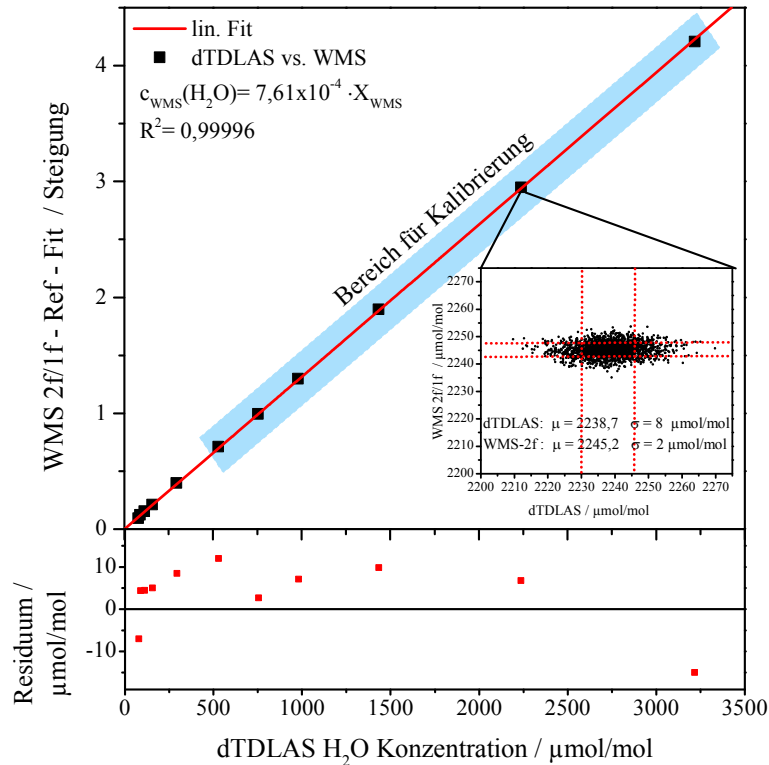


Abbildung 4.14: Kalibrierung der normalisierten WMS-2f/1f Messung gegen die mittels dTDLAS ermittelte absolute H<sub>2</sub>O-Konzentration. Das Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,99996$  zeigt die exzellente Linearität der WMS und dTDLAS-Messungen. Der Einschub zeigt die Messung einer Konzentrationsstufe über 30 min.

Das kleinste innerhalb der Validierung verwendete SNR der dTDLAS-Methode betrug 20. Daraus ergab sich ein Bereich für die direkte Kalibrierung des WMS-Signals von 500  $\mu\text{mol/mol}$  bis 3500  $\mu\text{mol/mol}$ . Dieser Bereich ist in der Kalibrierkurve, die in Abbildung 4.14 zu sehen ist, blau hinterlegt. Die Kalibrierung zeigt eine hervorragende Linearität die sich in  $R^2 = 0,99996$  widerspiegelt. Da beide Signale ohne Absorption eine Amplitude aufwiesen, die dem Rauschanteil entsprach, wurde der Schnittpunkt mit der Y-Achse idealerweise null gesetzt – dies gilt nur für das um den Hintergrund korrigierte WMS-Signal. Der Einschub zeigt die Varianz einer der WMS und dTDLAS Messung über 30 min bei einer Konzentrationsstufe. Hier ist schon zu erkennen, dass die WMS-Messung eine deutlich kleinere Varianz als die dTDLAS-Messung aufweist. Dies wird im nachfolgenden Abschnitt noch näher untersucht.

### 4.2.3 Ergebnisse des Zeitmultiplex-Spektroskopie-Verfahren

Um die Kombination beider spektroskopischer Methoden zu validieren, wurden Messungen von 70  $\mu\text{mol/mol}$  bis 3200  $\mu\text{mol/mol}$  durchgeführt, also in optisch dünnem Medium, so dass sich die im Abschnitt vorher dargestellte Kalibrierung verwendet werden konnte. Abbildung 4.15 zeigt den Grenzfall einer für die Kalibrierung in Frage kommenden dTDLAS Messung bei einer Konzentration von 280  $\mu\text{mol/mol}$  ( $T = 295 \text{ K}$ ,  $p = 101,4 \text{ kPa}$ ) mit einer maximalen Absorbanz von 0,31%. Der Blick auf das Residuum macht deutlich, dass der SNR von 19, mit einer Standardabweichung ( $1\sigma$ ) von  $1,67 \cdot 10^{-4}$  durch elektronisches Rauschen begrenzt ist. Phasenstarres Mitteln würde zwar die Messung verbessern, ist aber wie bereits erwähnt, hinderlich für die Analyse des kombinierten spektroskopischen Verfahrens, da die mögliche Steigerung der Präzision bei gleicher Zeitauflösung durch das kalibrierte WMS-Signal von Interesse ist.

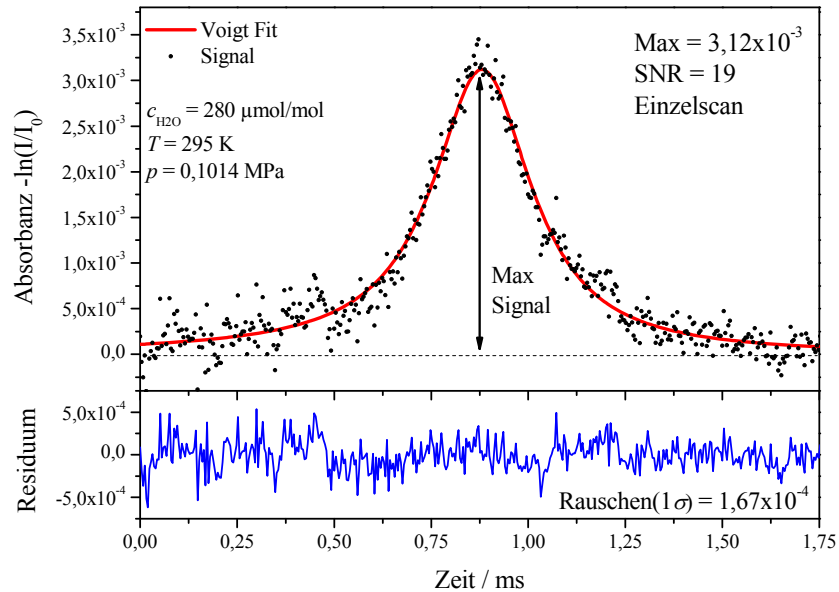


Abbildung 4.15: Typische dTDLAS Einzelmessung mit Fit bei  $280 \mu\text{mol/mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  in Luft. Das Residuum zeigt ein Rauschen von  $1,67 \cdot 10^{-4}$ .

Das quasi-simultan gemessene WMS-2f/1f-Spektrum ist in Abbildung 4.16 zu sehen. Hier konnte ein SNR von 98 mit einer Standardabweichung von  $4,17 \cdot 10^{-5}$  erreicht werden. Hierbei ist der SNR ähnlich zu dTDLAS definiert, als Quotient der maximale Signalamplitude (Peak-Peak) und der einfachen Standardabweichung, wobei sich der Referenz-Fit aus der linearen Regression ergibt.

Beim Vergleich zeigt die simultan zur dTDLAS gemessenen WMS eine vier- bis fünffache Verbesserung des SNR, wobei hier der SNR hauptsächlich durch die Abweichung des Korrelations-Fit limitiert ist – hervorgerufen durch die kleinere Selbstverbreiterung und die damit einhergehende Änderung der Modulationstiefe – führen zu Abweichungen des 2f-Spektrums der Absorptionslinie bei  $280 \mu\text{mol/mol}$  im Verhältnis zur Referenz  $750 \mu\text{mol/mol}$ .

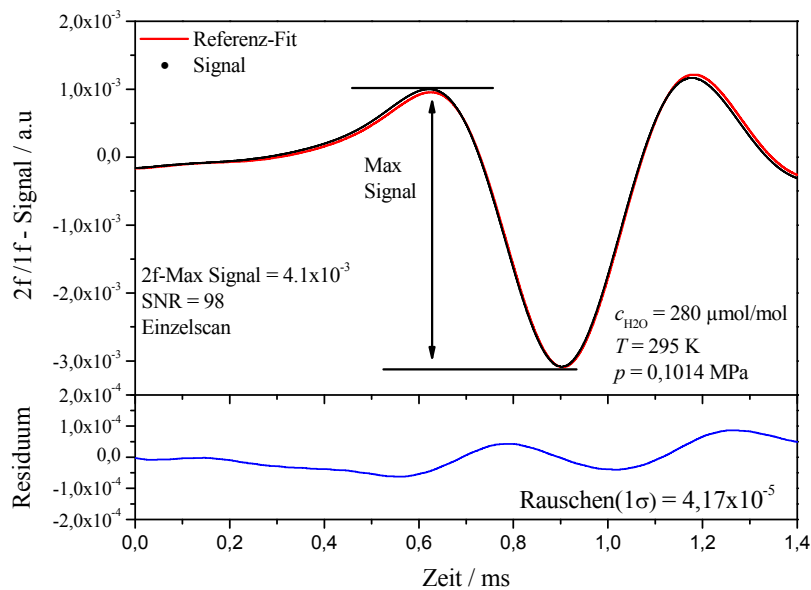


Abbildung 4.16: WMS-2f/1f Einzelmessung  $280 \mu\text{mol/mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  in Luft mit Korrelationsfit gegen die  $750 \mu\text{mol/mol}$  Referenz.

#### 4. Kombination von direkter Absorptions- mit Wellenlängenmodulations-Spektroskopie

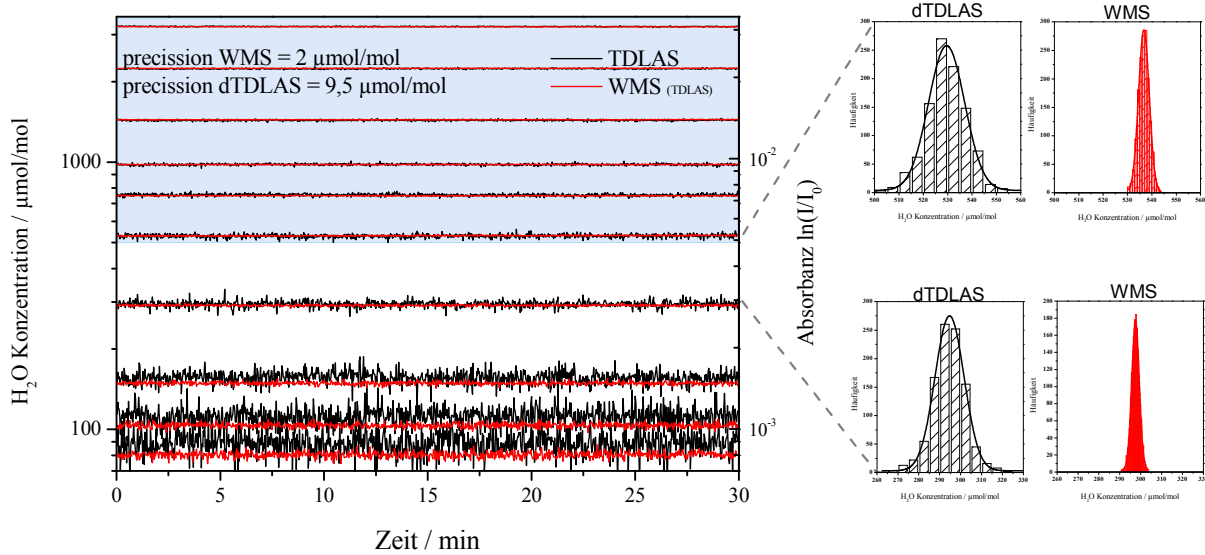


Abbildung 4.17: Linke Seite: Quasi simultan multiplexed dTDLAS und WMS-2f Messungen für mehrere Konzentrationsstufen über 30 min. Die Blau hinterlegten Messungen wurden für die Kalibrierung des WMS-Signals verwendet. Rechte Seite: Die Konzentrationsmessungen zeigt eine klare Gaußverteilung, wobei WMS eine fünfmal kleinere Halbwertsbreite aufweist, was in einer besseren Präzision von 2 µmol/mol resultiert.

Zur weiteren Validierung wurden einzelne Konzentrationsstufen gemessen. Dabei wurde der Einschwingvorgang des Feuchtegenerators abgewartet und danach jede Stufe 30 min vermessen (Abbildung 4.17). Wieder Blau hinterlegt ist der für die Kalibrierung herangezogene Bereich. Die WMS-Methode zeigt gegenüber der dTDLAS-Methode eine deutlich verbesserte Präzision – speziell bei niedrigen Konzentrationen. Die Histogramme zeigen eine deutliche Gaußverteilung, was ein Zeichen für gleichverteiltes Rauschen (weißes Rauschen) ist. Die Breite der Gaußverteilung entspricht dabei gerade der Standardabweichung der Konzentrationsstufe und somit der Präzision. Eine Übersicht über die Mittelwerte und die dazugehörigen Standardabweichung jeder Konzentrationsstufe ist in Tabelle 4.1 zu finden. Im Mittel konnte dabei eine Präzision der dTDLAS-Methode von 9,5 µmol/mol und für die WMS-Methode 2 µmol/mol erreicht werden.

Tabelle 4.1. Standardabweichung während stabilen Konzentrationsstufen.

$C_{H_2O}/\mu\text{mol/mol}$	$\sigma_{dTDLAS}$	$\sigma_{WMS}$
79,3	8,9	1,9
89,0	9,6	2,0
112,0	8,4	2,0
156,5	8,2	1,9
294,5	8,9	1,7
529,4	9,3	2,2
754,3	8,9	1,6
980,2	7,9	2,0
1440,0	8,9	1,9

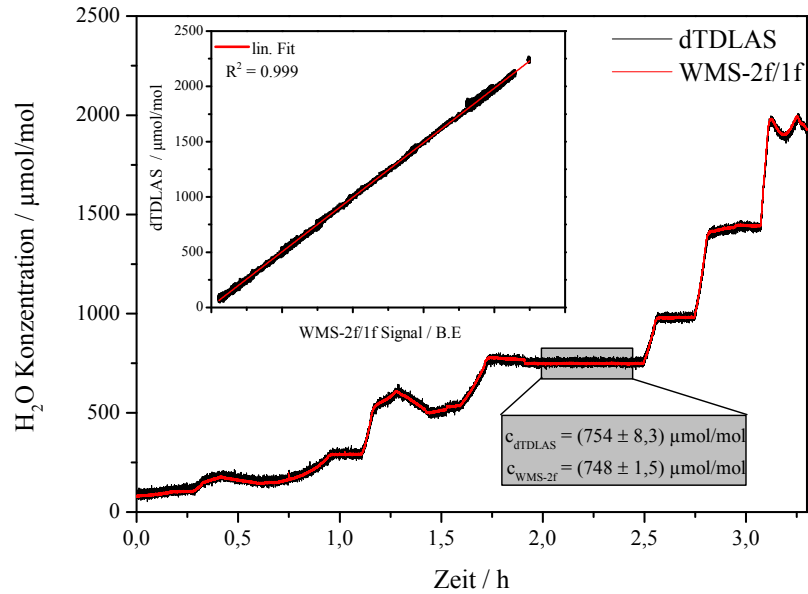


Abbildung 4.18: Konzentrationsverlauf gemessen mittels TDM-dTDLAS/WMS. Der Einschub zeigt die gute Linearität beider spektroskopischer Methoden.

Die relative Abweichung der Spezieskonzentration für die WMS-Methode beträgt dabei im Durchschnitt 1,8 % und ist nie größer als 3 % relativ zum mittleren Konzentration. Die Präzision bzw. Stabilität des Systems ist auch von den Schwankungen des Feuchtegenerators abhängig, die mit 0,1 % vom Messwert angegeben sind.

Mit der Kombination beider spektroskopischer Verfahren konnte eine vierfache Steigerung der Präzision erreicht werden, wobei die dTDLAS kleiner SNR aufgrund des größeren Rauschlevels zeigte. Dieses Ergebnis ist auch dem mittels TDM-dTDLAS/WMS gemessenen Konzentrationsverlauf in Abbildung 4.18 sichtbar. Zudem wird nochmal die gute Linearität beider Methoden deutlich.

Um beide Methoden weiter zu vergleichen, wurde die Allan-Varianz [152, 153] bei einer Wasserdampf-Konzentration von 750 µmol/mol berechnet. Die Allan-Varianz  $\sigma(\tau)_{Allan}^2$  ist ein Hilfsmittel, um die optimale Präzision des Spektrometers bzw. hier zusätzlich der jeweiligen spektroskopischen Methode herauszufinden. Hierbei wird die Varianz bzw. die Allan-Abweichung  $(\sigma(\tau)_{Allan}^2)^{1/2}$  gegen Mittelungszahl  $\tau$  logarithmisch aufgetragen.

$$\sigma(\tau)_{Allan}^2 = \frac{1}{2} \langle (\bar{y}_{n+1} - \bar{y}_n)^2 \rangle \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Das Minimum der in Abbildung 4.19 berechneten Allan-Abweichung gibt dabei die optimale Mittelungszahl zum Erreichen der bestmöglichen Präzision des Spektrometers an. Dies ist zudem ein Maß für die Stabilität des Spektrometers bzw. der äußeren Einflüsse. Da nur gleichverteiltes „weißes“ Rauschen sich durch Mitteln herausfiltern lässt – nicht aber niederfrequente Störungen.

Für die WMS genügt eine Mittelungsdauer von etwa 2 s was genau 125 Einzelmessungen entspricht. Die Modulationsfrequenz beträgt zwar 125 Hz, aber durch das TDM-Verfahren wird die Zeitauflösung der jeweiligen Methode halbiert. Hierbei erreicht die WMS eine, auf Absorptionslänge und Zeit normierte, Präzision von 34 nmol/mol·m·Hz<sup>1/2</sup>. Wohingegen die dTDLAS nach 2 s eine etwa vierfach größere Präzision von 150 nmol/mol·m·Hz<sup>1/2</sup> bietet. Zudem ist zu erkennen, dass die dTDLAS 10 s benötigt, um einen Wert von 56 nmol/mol zu erreichen. Nach etwa 20 s zeigen beide Methoden eine ähnlich instabile Abweichung, die vermutlich auf den Regelzyklus des Feuchtegenerators zurückzuführen ist.

#### 4. Kombination von direkter Absorptions- mit Wellenlängenmodulations-Spektroskopie

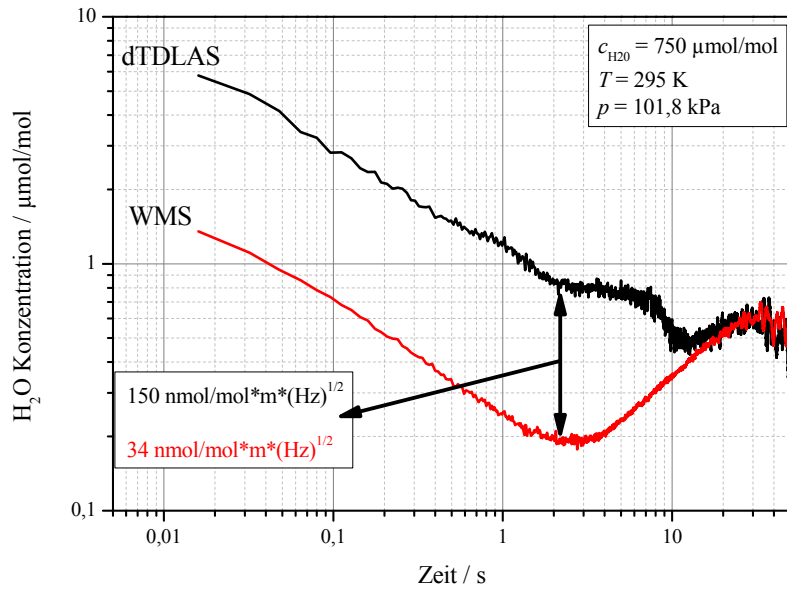


Abbildung 4.19: Allan Varianz der TDM-dTDLAS/WMS Messung bei  $750 \mu\text{mol/mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Das WMS- $2f/1f$  Verfahren benötigt um eine normalisierte Präzision von  $34 \text{ nmol/mol}\cdot\text{m}\cdot(\text{Hz})^{1/2}$  zu erreichen weniger Zeit zum Mitteln.

Die Steigerung der Präzision bzw. die Reduzierung des Rauschens um den Faktor 4 – 5 bringt zwar schon einen deutlichen Gewinn für die Konzentrationsbestimmung in der Gasanalyse, jedoch liegt sie noch unter dem theoretisch maximal erreichbaren Faktor 15 (Siehe  $1/f$ -Rauschmessung in Abschnitt 4.11). Bei der Charakterisierung des  $1/f$ -Rauschanteils wurde eigentlich festgestellt, dass der Anteil des Analog-Digital-Wandlers zu vernachlässigen sei. Für die Validierung wurde aber nicht wie anfänglich charakterisiert 50 sondern 10 MS/s verwendet. Damit wurde Speicherkapazität eingespart und vor allem ein kontinuierlicher Betrieb erreicht. Da zwei Kanäle aufgezeichnet werden müssen, entspricht die Datenaufnahme mit 50 MS/s einem Datenvolumen von 175 MByte/s. Dies hätte für einen kontinuierlichen Betrieb über Stunden eine enorme Speicherkapazität vorausgesetzt.

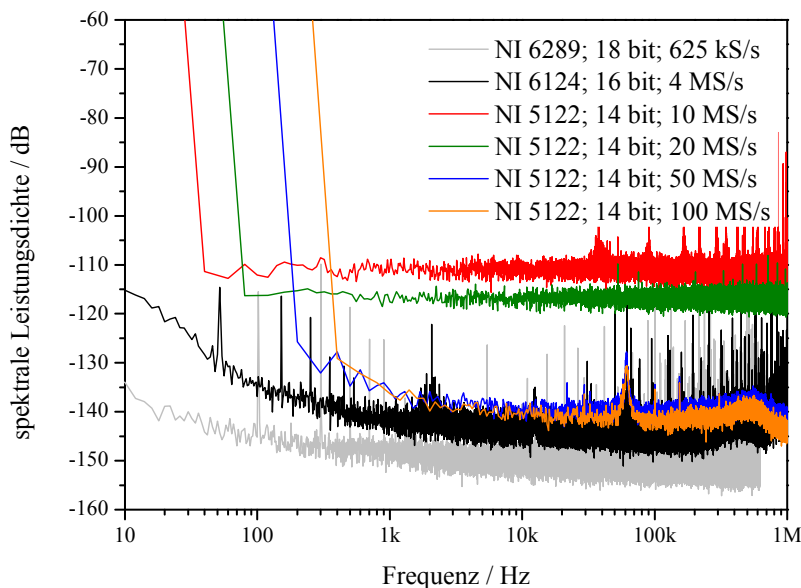


Abbildung 4.20: Rauschverhalten verschiedener Analog-Digital-Wandler. Sogenanntes „Undersampling“ führt zu deutlich höheren Kartenrauschen.

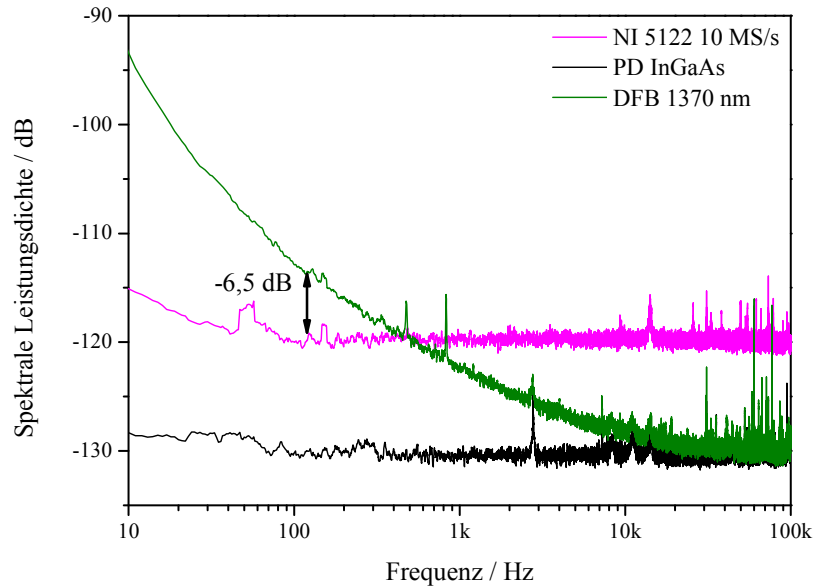


Abbildung 4.21: Messung des Frequenzabhängigen Rauschens der verwendeten Komponenten. Mögliche Verbesserung durch TDM-dTDLAS/WMS durch Reduktion des  $1/f$ -Rauschanteils. 5 dB entspricht einem Faktor 3 weniger Rauschen. Die  $H_2O$  Messung mittels DFB-DL war limitiert durch das Rauschen des Analog-Digital-Wandlers.

Abbildung 4.20 zeigt das Rauschverhalten der verwendeten ADC (NI 5122) in Abhängigkeit der Samplerate. Das sogenannte „Undersampling“ der Karte führt zu einem deutlich höheren Rauschlevel von -110 dB, was den ADC zum limitierenden Faktor dieses Experiment macht.

Bestimmt man die mögliche Rauschreduzierung durch Verschieben der Messfrequenz von 125 Hz zu 40 kHz neu, wie in Abbildung 4.21 geschehen, erhält man anstatt 15 dB nur noch 6,5 dB, was etwa einem Faktor 4,5 entspricht. Dies bestätigt den während der Validierung experimentell bestimmten Wert. Trotz der künstlichen Reduzierung des Auflösungsvermögens, durch das höhere Rauschen des ADC, zeigen diese Ergebnisse deutlich den Vorteil des TDM-dTDLAS/WMS-Verfahrens.

#### 4.2.4 Unsicherheiten des TDM-dTDLAS/WMS-Verfahrens

Die Unsicherheiten [154] des neuen Verfahrens sind maßgeblich durch die Unsicherheit des kalibrierungsfreien dTDLAS-Verfahrens für die absolute Konzentrationsmessung bestimmt. Ein für die meisten Messungen exemplarisches Unsicherheitsbudget des dTDLAS-Verfahrens ist im Anhang dieser Arbeit zu finden. Die Unsicherheit für die  $H_2O$ -Konzentrationsmessung mittels dTDLAS für den Absorptionsübergang bei  $7299,08 \text{ cm}^{-1}$  ist hauptsächlich von der Unsicherheit der Linienfläche, der Absorptionslinie und der Linienstärke bestimmt und beträgt  $\pm 2,4 \%$  ( $1\sigma$ ) für eine Messung bei  $980 \mu\text{mol/mol}$ . Die zusätzliche Unsicherheit der WMS-Messung ist durch die Unsicherheit der Kalibrierung  $u_{\text{Kalib}}$  gegeben, welche aus dem Fehler der linearen Regression ermittelt wird.

$$u_{\text{WMS}} = \sqrt{u_{\text{dTDLAS}}^2 + u_{\text{Kalib}}^2} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Aufgrund der sehr guten Linearität ist  $u_{\text{Kalib}}^2$  mit 0,25 % sehr klein, so dass die Kalibrierung die Gesamtunsicherheit der WMS Messung  $u_{\text{WMS}}$  mit  $\pm 2,65 \%$  kaum beeinflusst.

### 4.3 CO<sub>2</sub> –Messungen mit Multipass-Zelle

Aufgrund der polaren Eigenschaften von Wasserdampf sind Ad- und Desorptionsprozesse während des Experiments nicht zu vermeiden. Es wurde zwar im Durchfluss gemessen und lange Wartezeiten in Kauf genommen, um den Einschwingprozess des Feuchtegenerators bzw. das Erreichen des Gleichgewichtszustandes abzuwarten, dennoch können kleine Konzentrationsschwankungen nicht ausgeschlossen werden. Um diese Störgröße zu minimieren und zudem noch das ungewollte „Undersampling“ des ADC zu vermeiden, wurde ein weiteres Experiment mit der TDM-dTDLAS/WMS-Methode durchgeführt.

Hierbei wurde die CO<sub>2</sub>-Konzentration unter statischen Bedingungen gemessen, um etwaige Schwankungen des Feuchtegenerators und zusätzliche Schwankungen durch Ad- und Desorption an der Messzelle auszuschließen. Um den R22e- und R24e-Übergang des CO<sub>2</sub>-Moleküls bei 4993,74 cm<sup>-1</sup> (2002,5 nm) abzutasten, wurde ein fasergekoppelter VCSEL (Vertilas) bei 2002 nm verwendet. Der Absorptionsübergang R22e wurde aufgrund der etwas größeren Linienstärke von  $1,125 \cdot 10^{-21}$  cm/Molekül gewählt. Als ADC wurde nun eine Karte (NI 6124) mit einer besseren Auflösung von 16 bit und 4 MS/s verwendet, die ein deutlich geringes Rauschen aufweist (Abbildung 4.22). Demnach ist die Messung durch das Intensitätsrauschen des DFB-DL limitiert und eine maximale Rauschminimierung von 10 dB (Faktor 10) theoretisch möglich. Als Detektor dient eine ungekühlte extended InGaAs Photodiode (Hamamatsu G8373-03), deren maximale Empfindlichkeit im Bereich von 1,8 – 2,55 µm liegt.

Als Messzelle kam eine, in unserer Gruppe entwickelte, fasergekoppelte Multipass-Zelle [143, 155] nach dem Prinzip von White [156] zum Einsatz. Durch den gefalteten Strahlengang sind hier große Absorptionslängen in verhältnismäßig kleinem Grundriss möglich. Die White-Zelle findet in dieser oder etwas abgewandelter Konfiguration breiten Einsatz in unserer Gruppe, etwa in Flugzeuggetragenen Spektrometern zur Wasserdampfbestimmung in der Atmosphäre [137, 140]. Zur Optimierung des Strahlenganges, Berechnen der Fertigungstoleranzen und zum Bestimmen der

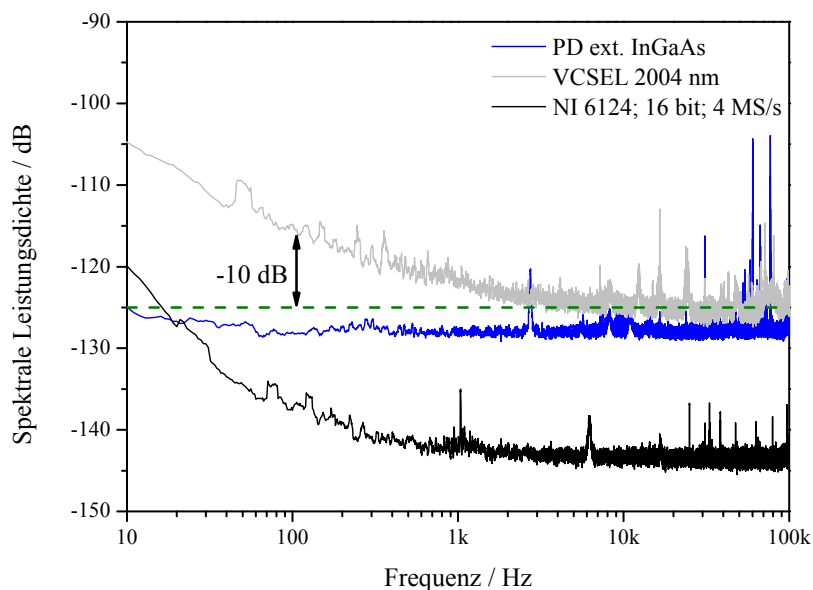


Abbildung 4.22: Messung des Frequenzabhängigen Rauschens der verwendeten Komponenten. Mögliche Verbesserung durch TDM-dTDLAS/WMS um 10 dB (Faktor 10). Diese Messung ist theoretisch limitiert durch das Laserrauschen.



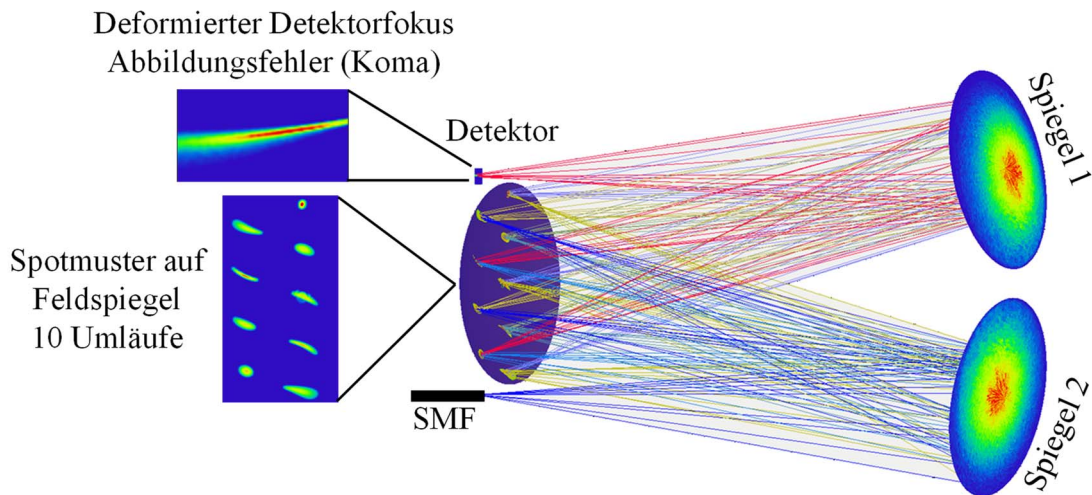


Abbildung 4.23: Raytracing Simulation mittels Zemax der Multipasszelle (White-Zelle). Deutlich zu erkennen ist der – aufgrund der Abbildungsfehler der sphärischen Spiegel – deformierte Fokus auf dem Detektor nach 10 Umläufen.

Absorptionslänge wurde eine Ray-Tracing Simulation der Zelle mit Zemax durchgeführt. Abbildung 4.23 zeigt die Simulation und damit auch das Funktionsprinzip der Messzelle. Die Laserstrahlung tritt divergent aus dem Ende einer Single Mode Faser (SMF) aus und trifft auf den sphärischen Spiegel 2, der die Strahlung zurück auf den ebenfalls sphärischen Feldspiegel fokussiert. Hierbei entspricht der Spiegelabstand der Brennweite  $f$  von den goldbeschichteten Spiegeln. Durch die Mehrfach-Reflexion zwischen Spiegel 1 und 2 wird der Strahlengang gefaltet und dadurch die effektive Absorptionslänge des Spektrometers vergrößert. Die Simulation zeigt hier das Verformen des Fokuspunkts der Laserstrahlung aufgrund des, durch die sphärischen Spiegel entstehenden, Abbildungsfehlers (Koma), was in Realität auch deutlich zu beobachten ist. Dadurch ist das Spotmuster auf dem Detektor sehr stark in die Länge verzerrt.

Über den Winkel von Spiegel 1 und 2 ist es möglich die Anzahl der Umläufe und damit die Absorptionslänge einzustellen. Um die effektive Länge und die Toleranzen der Winkeleinstellung bei der jeweiligen Umlaufzahl herauszufinden, wurde das Ergebnis der Längensimulation mit der Strahlungsleistung auf dem Detektor für diverse Winkeleinstellungen überlagert. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 4.24 zu sehen.

Hierbei ergaben sich mehrere stabile Inseln. Die Winkeltoleranzen werden mit zunehmender Umlaufzahl  $U$  immer enger. Deutlich wird auch, dass die Strahlungsleistung  $P$  durch Reflexionsverluste pro Umlauf etwa 10 – 15 % abnimmt. Die Simulation zeigt, dass theoretisch 12 Umläufe möglich sind, wobei die Zelle, aufgrund der größeren Stabilität, meist auf 10 Umläufe justiert wird. Die simulierte Absorptionslänge nach 10 Umläufen entspricht dabei 1,4881 m und weicht nur 1,9% von anderen Berechnungs- bzw. Kalibrierungsmethoden ab [143]. Die Simulation zeigt zudem, dass es sinnvoll ist, den Winkel von Spiegel 2 vorzujustieren und die Umläufe mit dem Winkel von Spiegel 1 feinzujustieren.

Da die Transmission von Standard-Glasfasern der Telekommunikationsindustrie (SMF 28e) – die normalerweise in dieser Messzelle verwendet werden – schon deutliche Verluste aufweisen, wurde die fasergekoppelte White-Zelle mit Fluorid-Fasern (siehe Kapitel 6) realisiert. Dadurch wird die hohe Signalschwächung durch die Glasfasern vermieden.

#### 4. Kombination von direkter Absorptions- mit Wellenlängenmodulations-Spektroskopie

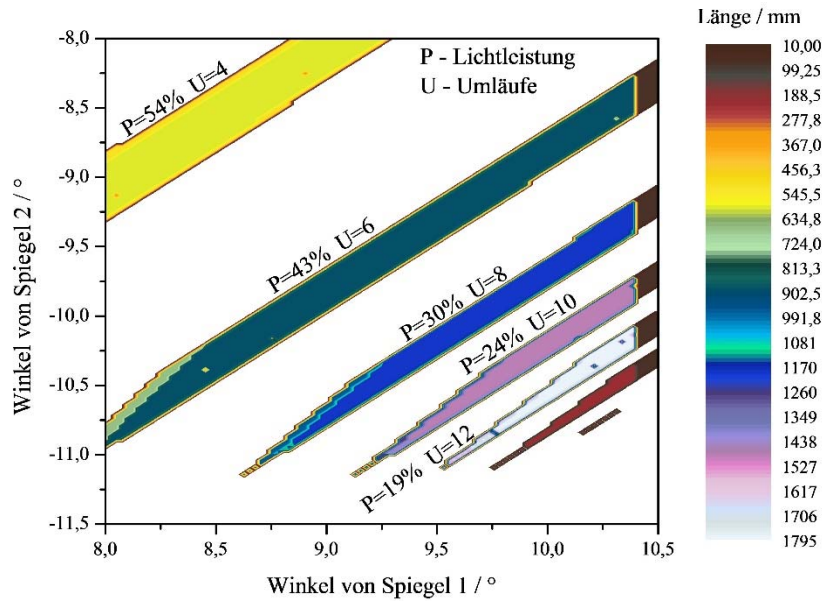


Abbildung 4.24: Simulation der möglich erreichbaren Absorptionsstrecken mit der Multipasszelle. Je mehr Umläufe eingestellt werden, desto kleiner sind die Toleranzen der Spiegeleinstellungen und der Laserleistung auf dem Detektor

Der experimentelle Aufbau entspricht zu großen Teilen den in Abschnitt 4.1 vorgestellten Komponenten. Auf elektronischer Seite wurde lediglich der zum VCSEL passende Lasertreiber (Thorlabs LDC 200CV) verwendet. Die Modulationsfrequenz wurde ebenfalls mit 125 Hz bzw. 20 kHz gewählt. Die Modulationstiefe wurde wieder für das maximale 2f-Signal mit  $m=2,2$  bei Atmosphärendruck optimiert. Als  $\text{CO}_2$ -Quelle diente ein  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Gemisch mit einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration von 10,3 mmol/mol. Zum Einstellen verschiedener Konzentrationsstufen wurde über ein Ventil das Gasgemisch mit trockener Luft aus dem Adsorptionstrockner mit einem  $\text{CO}_2$ -Gehalt kleiner 1  $\mu\text{mol/mol}$  verdünnt. Im Gegensatz zur  $\text{H}_2\text{O}$ -Messung wurde diese nicht im Fluss, sondern statisch durchgeführt. Dafür wurde das  $\text{CO}_2$ -Gasgemisch verdünnt in die Zelle gegeben. Die Zelle wurde geschlossen und der Gleichgewichtszustand abgewartet – welcher nach 10 – 15 min erreicht war. Der experimentelle Aufbau mit White-Zelle ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Neben dTDLAS- und WMS-Signal wurden Druck und Temperatur beobachtet, um den Gleichgewichtszustand festzustellen.

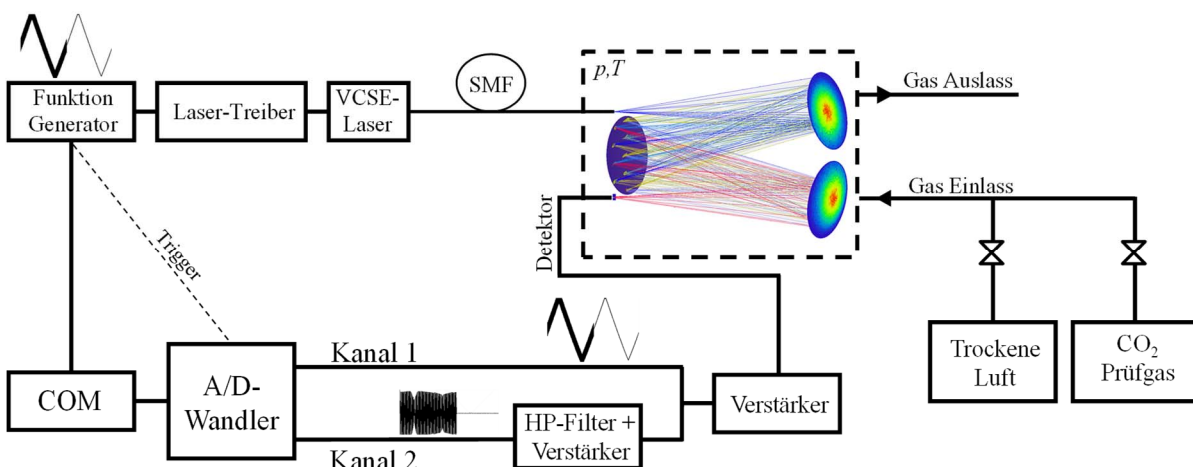


Abbildung 4.25: Experimenteller Aufbau des time division multiplexed dTDLAS/WMS Spektrometers für  $\text{CO}_2$  Messungen mit Multipasszelle und VCSEL.

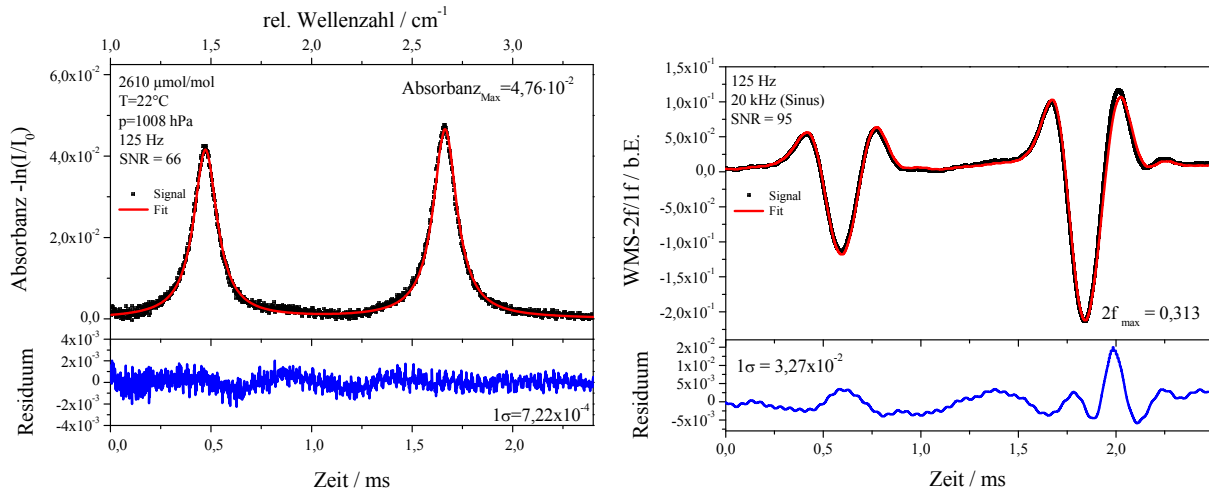


Abbildung 4.26: Einzelmessungen der gewählten CO<sub>2</sub> Absorptionslinien mittels quasi-simultane TDM-dTDLAS/WMS Messung. Links: dTDLAS Einzelmessung. Rechts: WMS-2f/1f Einzelmessung.

Abbildung 4.26 zeigt eine dTDLAS-Einzelmessung (linke Seite) und das dazugehörige WMS-Spektrum (rechte Seite) der R22e und R24e Absorptionsübergänge des CO<sub>2</sub>-Moleküls. Mit der dTDLAS-Methode konnte eine SNR von 66 bei einer Konzentration von 2610  $\mu\text{mol/mol}$  erreicht werden. Der SNR der WMS-Methode zeigte dagegen ein SNR von 95, wobei der Korrelations-Fit schon deutliche Abweichung gegenüber der Referenz mit 5030  $\mu\text{mol/mol}$  aufweist. Dies ist, aufgrund der nichtlinearen Intensitätsmodulation des Lasers, auf ein verzerrtes 2f-Spektrum zurückzuführen, welches die Symmetrie der Flanken beeinflusst [157]. In beiden Residuen ist ein hochfrequenter Fringe zu erkennen, der auf die etwas verkratzten Goldspiegel der White-Zelle zurückzuführen ist. Dieser Fringe ist auch der limitierende Faktor für das dTDLAS System.

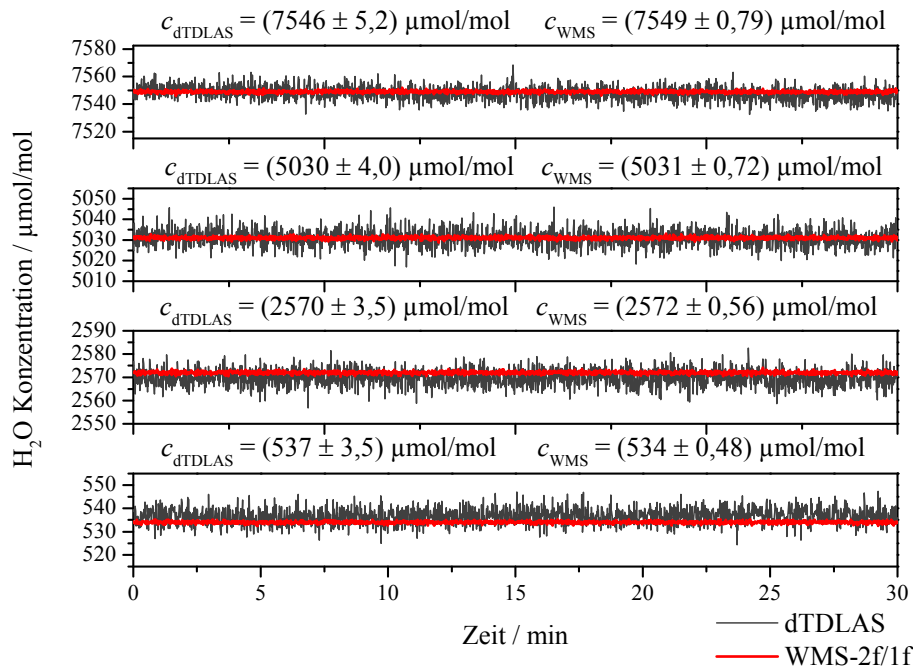


Abbildung 4.27: Mittels TDM-dTDLAS/WMS gemessene CO<sub>2</sub> Konzentrationsstufen. WMS-2f/1f Messungen zeigen weniger rauschen. Allerdings deuten die Schwankungen auf eine instabile CO<sub>2</sub> Konzentration hin, welche die Präzision limitiert.

Eine deutliche Steigerung bei Verwendung beider spektroskopischer Techniken wird durch eine Analyse der Präzision ersichtlich. Abbildung 4.27 zeigt die dTDLAS- und WMS-Messungen mehrerer Konzentrationsstufen über 30 min. Das WMS-Verfahren zeigt hierbei eine wesentlich kleinere Präzision im Bereich von 0,48 – 0,79  $\mu\text{mol/mol}$  im Gegensatz zu 3,5 – 5,2  $\mu\text{mol/mol}$  der dTDLAS. So konnte in diesem Fall die Präzision des Spektrometers mit Hilfe der WMS im Mittel um einen Faktor 6 (7,8 dB) verbessert werden. Der Grund für die Abweichung zur theoretischen Verbesserung um einen Faktor 10 (siehe Abbildung 4.22) ist die bereits oben beschriebene Phaseninstabilität der Messung.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kombination beider spektroskopischer Methoden, dank der rauschärmeren WMS, eine deutliche Verbesserung der Präzision erzielen und trotzdem weiterhin das Messen absoluter Gaskonzentrationen, ohne vorherige Kalibrierung gegen einen bekannten Gasstandard, ermöglicht. Diese Eigenschaften machen das Verfahren besonders für Feldmessungen von Spurengasen sowie für die Prozessanalyse in der Industrie interessant, da die Kalibrierung während der eigentlichen Messung erfolgt und immer weiter überprüft bzw. verbessert werden kann.

---

## 5 Temperaturmessung mittels Wellenlängenmodulationsspektroskopie

Die optische Temperaturbestimmung mittels TDLAS ermöglicht eine sehr schnelle, berührungslose – mit dTDLAS sogar kalibrierungsfreie – Bestimmung der Gastemperatur. Diese ist ebenso wie die Spezieskonzentration ein wichtiger Parameter für die Verbrennungs- bzw. Prozessanalyse und Kontrolle. O. Witzel hat in seiner Dissertation bereits die Temperaturbestimmung mit dTDLAS hinreichend für den Motoreinsatz untersucht [53]. WMS wurde ebenfalls schon mehrfach zur Temperaturbestimmung speziell in harschen Umgebungen in der Verbrennungsdiagnostik verwendet [158–160]. Goldenstein et al. [161] nutzten hierbei auch ihren kalibrierungsfreien WMS-Ansatz, der aber wie in Kapitel 4 bereits erläutert, eine sehr aufwändige Lasercharakterisierung benötigt und die iterative Auswertung zum Simulieren der WMS-Signale eine Echtzeitauswertung erschwert. Die größtenteils verwendete „fixed wavelength“ WMS-Variante benötigt bisher zwei DFB-DL, um das Verhältnis der beiden Linienmaxima zu bestimmen. Die „fixed wavelength“-Variante hat den Vorteil einer relativ einfachen und sehr schnellen in Echtzeit möglichen Auswertung [162], was besonders für die industrielle Anwendung interessant ist. Der Nachteil besteht allerdings in der benötigten Kalibrierung [96]. Da das Linienverhältnis nicht nur abhängig von der Temperatur, sondern auch von Druck und Spezieskonzentration ist, macht dies eine Kalibrierung äußerst aufwendig. Wie in den Grundlagen bereits erläutert, ist das Linienmaximum bei der WMS noch zusätzlich von der Modulationstiefe  $m$ , d. h. von dem Verhältnis der Linienbreite und dem Wellenlängenhub der Modulation abhängig. Üblicherweise wird mit dem jeweiligen Laser die Modulationstiefe zu  $m = 2,2$  optimiert. Durch das flache Maximum der Signalstärke (Abbildung 2.5) im Verhältnis zur Modulationstiefe soll so der Einfluss von Konzentrations- bzw. Druckschwankungen minimiert werden. Dies ist aber nur für kleine Änderungen gültig und schränkt damit den Anwendungsbereich ein. Aus diesem Grund wird diese Technik meist bei hohen Drücken ( $> 0,5$  MPa) in der Verbrennungsanalyse verwendet, da hier der Beitrag der Konzentration über die Selbstverbreiterung vernachlässigbar ist [104, 139, 163].

Durch das Verwenden von weit durchstimmbaren VCSEL ist es möglich die für eine Temperaturbestimmung relevanten Absorptionslinien mit nur einem Laser abzutasten. Dies verringert deutlich die Komplexität des Aufbaus, weshalb auf ein Wellenlängenmulti- und demultiplexing der zwei Laserlinien verzichtet werden kann. Nachfolgend wird die spektroskopische Temperaturmessung mittels WMS und nur einem Laser näher untersucht. Dabei wird die Temperatur über die Peakverhältnis (Linienmaxima) zweier aus dem WMS-Spektrum gewählten Absorptionslinien ermittelt und der Einfluss von großen  $H_2O$ -Konzentrationschwankungen auf die Temperaturmessung untersucht.

## 5.1 Temperaturverhalten der Absorptionslinien

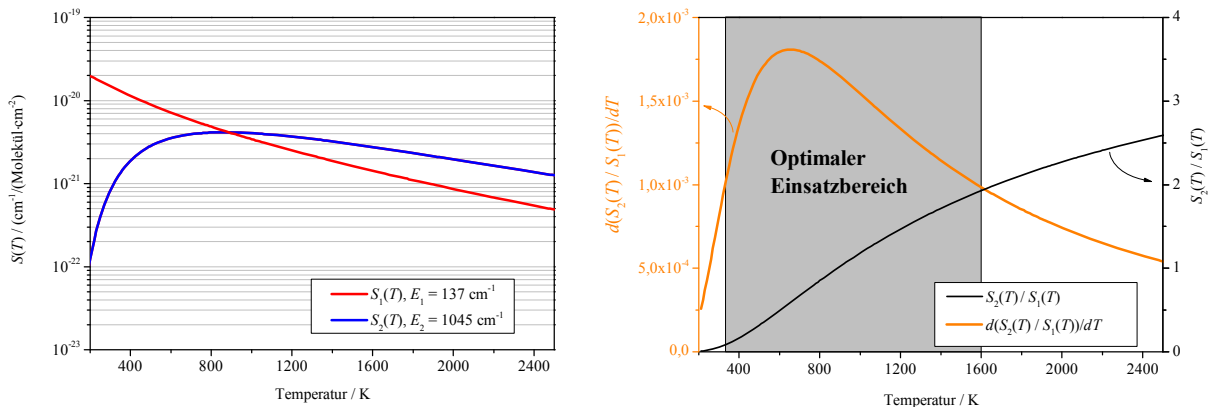


Abbildung 5.1: Linienstärke  $S(T)$  der beiden Übergänge bei 1392 nm (links). Verhältnis und Änderung der beiden Linienstärken in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts).

Zur Bestimmung der Temperatur mittels Zwei-Linien-Thermometrie wurden zwei Absorptionsübergänge des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls um 1392 nm gewählt. Wichtig für eine möglichst empfindliche Temperaturbestimmung ist eine große Änderung der Linienstärke mit der Temperatur und ein gegenläufiges Temperaturverhalten der gewählten Absorptionslinien. Hier wurden die  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionsübergänge 303-202 bei  $7181,15 \text{ cm}^{-1}$  und das Linienduplet 661-660/660-661 bei  $7185,59 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die Linienstärken dieser Übergänge wurden in dieser Arbeit (Kapitel 3) und Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten durch O. Witzel bestimmt [53]. Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf der temperaturabhängigen Linienstärken der gewählten Absorptionsübergänge (linke Seite). Rechts sind das Verhältnis beider Linien und die Steigung des Verhältnisses (Orange) dargestellt. Aus der Steigung ist der optimale bzw. empfindlichste Bereich für die Temperaturmessung von 330 – 1600 K ersichtlich, mit einem Maximum der Empfindlichkeit bei 654 K. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 5.2 ein mit HITRAN-Daten berechnetes Absorptionsspektrum des mit dem VCSEL (Vertilas) möglichen Abtastbereichs.

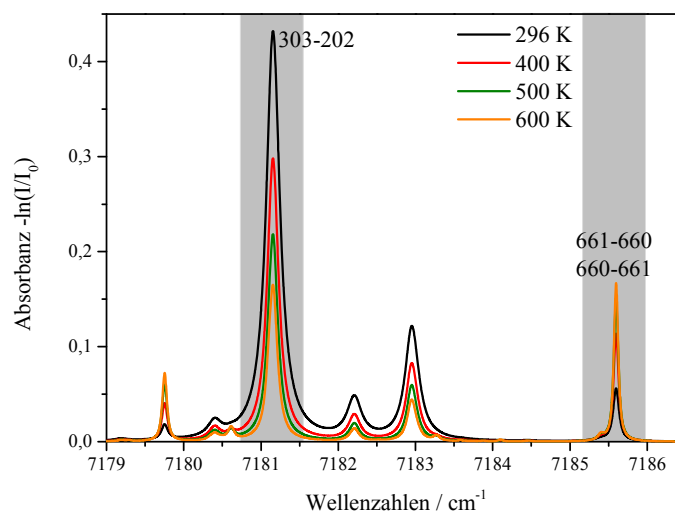


Abbildung 5.2: Absorptionsspektrum der gewählten Übergänge (grau hinterlegt) im Temperaturbereich von 296 K bis 600 K bei 0,1 MPa.

Wie bereits erwähnt, spielt für die WMS-Temperaturbestimmung über das Peakverhältnis der ausgewählten Übergänge die Linienbreite eine wichtige Rolle, da das Linienmaximum von der Modulationstiefe abhängig ist. Eine Änderung der Linienbreite durch Konzentration- oder Druckänderung führt zu einer ungewollten Änderung der gemessenen Temperatur. Weiterhin ist die Linienbreite selbst stark temperaturabhängig, was den funktionalen Zusammenhang des Peakverhältnisses im Verhältnis zusätzlich komplexer macht. Dies ist auch der Fall, wenn die Linienflächen des 2f-Signals betrachtet werden. Um diesen Effekt zu minimieren bzw. vermeiden wäre ein Linienpaar mit gegenläufigen Temperaturverhalten der Linienstärke aber möglichst gleiche Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten nötig. Ein solches Linienpaar des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls, das mit einem DFB-DL abgetastet werden kann, zu selektieren, stellt sich in der Praxis als sehr schwierig da.

Die Änderung der Linienbreite des Voigtprofils für die gewählten Absorptionslinien ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Die grau gestrichelte Linie zeigt die relative Änderung des Linienbreitenverhältnisses beider Linien. Bei einem Temperaturanstieg von 400 K ändert sich das Verhältnis um 55%. Im Gegensatz dazu ist die Änderung des Linienbreitenverhältnisses durch die Konzentration mit 1,6% über 20 mmol/mol gering. Da jedoch eine Kalibrierung gegen die Temperatur erfolgt und damit die Änderung des Peakverhältnisses aufgrund der Änderung der Modulationstiefe mit einfließt, ist die Abhängigkeit der Temperaturmessung von der Konzentration und vom Druck für die Messung entscheidend und wird nachfolgend näher untersucht. Dies macht deutlich, dass die Einstellung einer optimalen Modulationstiefe für beide Linien nicht über den ganzen Temperatur und Konzentrationsbereich möglich ist. Besonders die Optimierung der Modulationstiefe mit nur einem DFB-DL bedarf einer näheren Untersuchung.

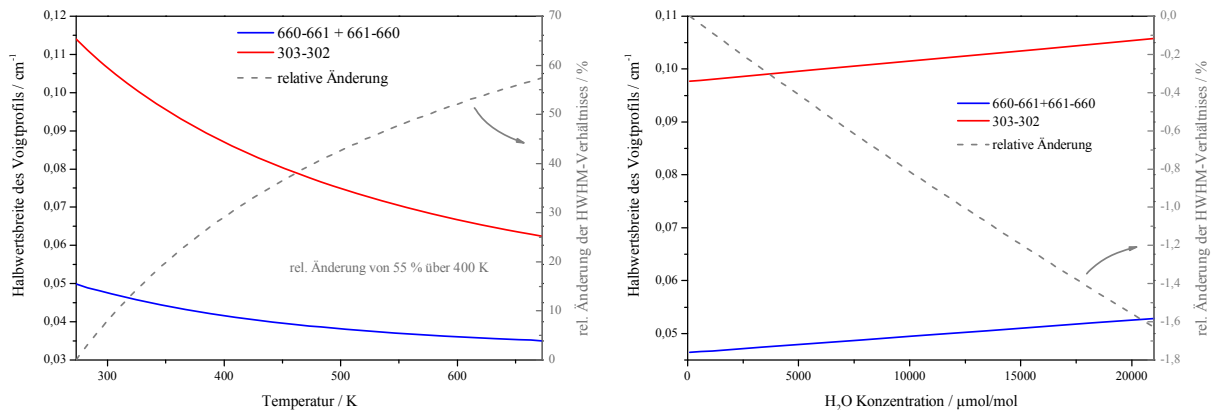


Abbildung 5.3: Änderung der Linienbreite des Voigtprofils in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration (rechts). Grau gestrichelt ist jeweils die Änderung (Ableitung) eingezeichnet.

## 5.2 Simulation des WMS-2f Signals

Um den Einfluss der Konzentration und des Drucks auf die Temperaturmessung näher zu untersuchen, wurde eine Simulation der Peakverhältnisse angefertigt. Hierbei wurde das WMS-Rohsignal mit HITRAN-Daten simuliert und nachfolgend mit dem in Kapitel 4 beschriebenen digitalen Lock-In Algorithmus ausgewertet.

Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse der Simulation. Farblich kodiert ist das 2f-Peakverhältnis gegen  $c$ ,  $p$  und  $T$  aufgetragen. Hierbei wurde ein konstanter Modulationshub von  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  für beide Linien verwendet. Dies entspricht einer Modulationstiefe von 1,1 bzw. 2,2 bei 400 K und 0,1 MPa. Die größte Änderung wird erwartungsgemäß durch den Druck hervorgerufen. Die Änderung des Peakverhältnisses ist mindestens um eine Größenordnung größer als die der Konzentration. Da das spätere Experiment aber unter Atmosphärendruck stattfindet, wird weiter nur die Genauigkeit der Temperaturmessung von der Spezieskonzentration untersucht und die Druckabhängigkeit vernachlässigt. In einem Temperaturbereich von 300 – 800 K steigt das Linienvverhältnis um  $1,4 \cdot 10^{-3}/\text{K}$  bei  $0,01 \text{ mol/mol}$ . Im Vergleich ändert die Konzentration das Verhältnis um  $3,15 \cdot 10^{-6}/\mu\text{mol/mol}$  bei 500 K. Legt man nun einen Messbereich des Spektrometers von 300 – 800 K und 1 – 20 mmol/mol zugrunde, beträgt der mögliche Temperaturfehlerfehler durch die maximale Änderung der Konzentration 8,5%. Da die Änderung des Peakverhältnisses nicht konstant über die Temperatur und

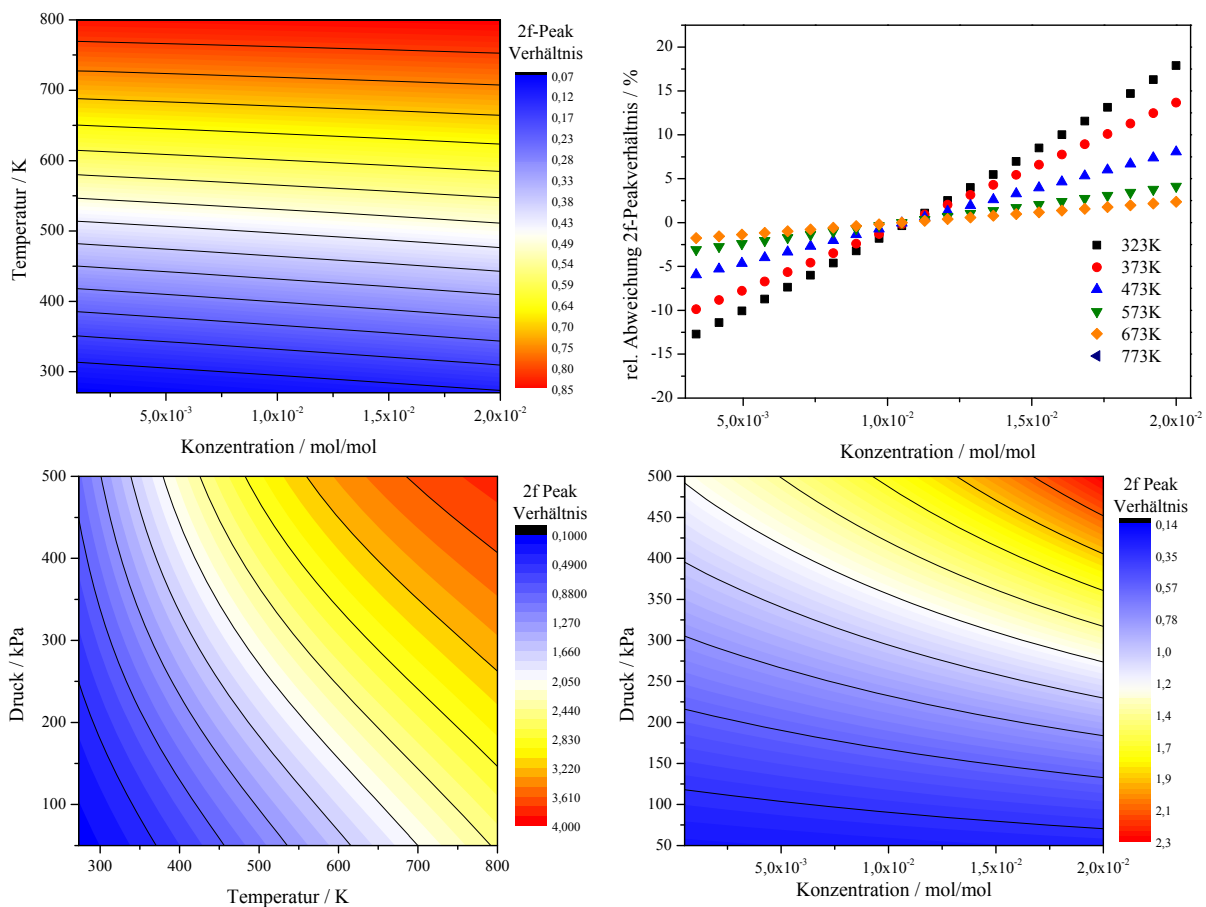


Abbildung 5.4: Simulation des WMS-2f Peakverhältnisses in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration mit einer Modulationstiefe von  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  für beide Absorptionslinien. Oben rechts ist die relative Abweichung des WMS-2f Peakverhältnisses gegen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration aufgetragen.



Konzentration ist, variiert dieser Wert wie in Abbildung 5.4 oben rechts zu sehen. Hier wird auch deutlich, dass die Abweichung aufgrund der Konzentration mit steigender Temperatur abnimmt. Die Ursache hierfür ist, dass der mit  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  simulierte Modulationshub auf eine Konzentration von  $10^{-2} \text{ mol/mol}$  und etwa 300 K optimiert ist. Mit steigender Temperatur reduziert sich die Linienbreite und die relative Modulationstiefe wird größer (siehe dazu Abbildung 2.6). Umgekehrt wird die Absorptionslinie mit fallender Temperatur breiter und die relative Modulationstiefe kleiner. Durch die Temperaturänderung weicht man von der optimalen Modulationstiefe ab und eine Änderung der Konzentration ruft eine stärkere Änderung des Linienmaximums und dadurch des Peakverhältnisses hervor. Da das 2f-Signal stärker bei kleiner werdender Modulationstiefe abnimmt, ist die Änderung bei niedrigen Temperaturen größer.

Für optisch dünne Medien lässt sich dieser Sachverhalt quantitativ, ausgehend von der analytischen Lösung von Arndt [164] und Wahlquist [165] für ein Lorentz-förmiges Absorptionsprofil beschreiben. Das Maximum der 2. Harmonische gegeben durch:

$$H_2(\nu_0) \sim S_1 p L \frac{2}{m_1^2} \left( 2 - \frac{2 + m_1^2}{\sqrt{1 + m_1^2}} \right). \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Wodurch sich 2f-Peakverhältnis von zwei Absorptionslinien ergibt zu:

$$R = \frac{S_1}{S_2} \left( \frac{2\sqrt{1 + m_1^2} - 2 - m_1^2}{2\sqrt{1 + m_2^2} - 2 - m_2^2} \right) \left( \frac{m_2^2 \sqrt{1 + m_2^2}}{m_1^2 \sqrt{1 + m_1^2}} \right). \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Das Peakverhältnis eines Lorentz- oder Voigtprofils kann also für eine gegebene Temperatur nur konstant bleiben, sofern die spektralen Molekülparameter beider Linien ebenfalls identisch sind. Für das verwendete Linienpaar ergibt sich dadurch eine relative Abweichung bei 673 K von -5 % für kleine und +5 % für große  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen. Die Abweichung gegenüber der Simulation ist auf die Beschränkung der analytischen Gleichung 5.2 auf optisch dünne Medien und rein Lorentz-förmige Absorptionsprofile zurückzuführen. Durch das optimieren der Modulationstiefe beider Linien auf  $m = 2,2$  lässt sich die Abhängigkeit der Temperaturmessung von der Konzentration minimieren, wie beim Vergleich von Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 zu erkennen ist.

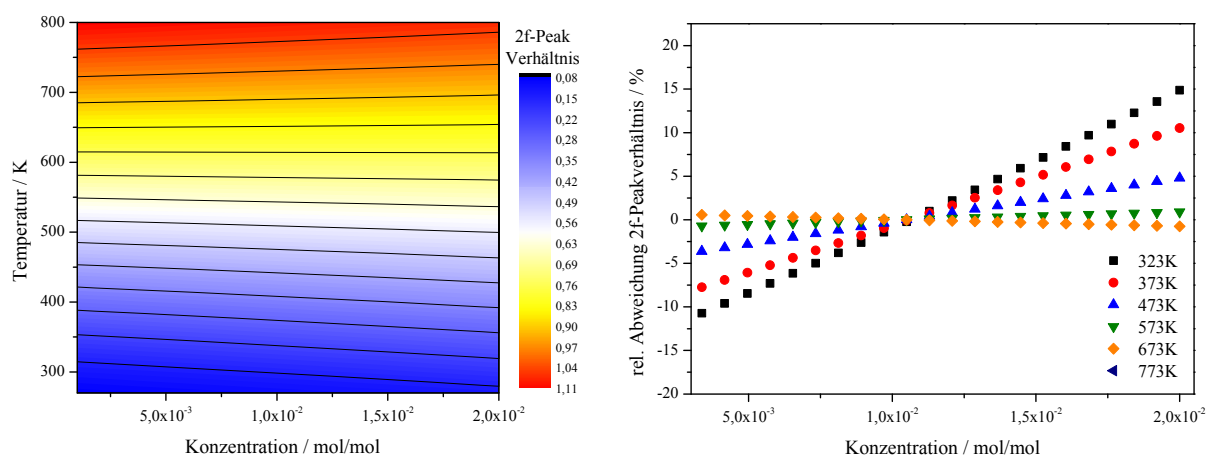


Abbildung 5.5: Simulation des WMS-2f-Peakverhältnisses in Abhängigkeit von Temperatur und  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration mit einer optimierten Modulationstiefe von  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  für den 660-661 Übergang und  $0,2$  für den 303-202 Übergang. Rechts ist die relative Abweichung des WMS-2f-Peakverhältnisses gegen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration aufgetragen.

### 5.3 Optimierung der Modulationstiefe

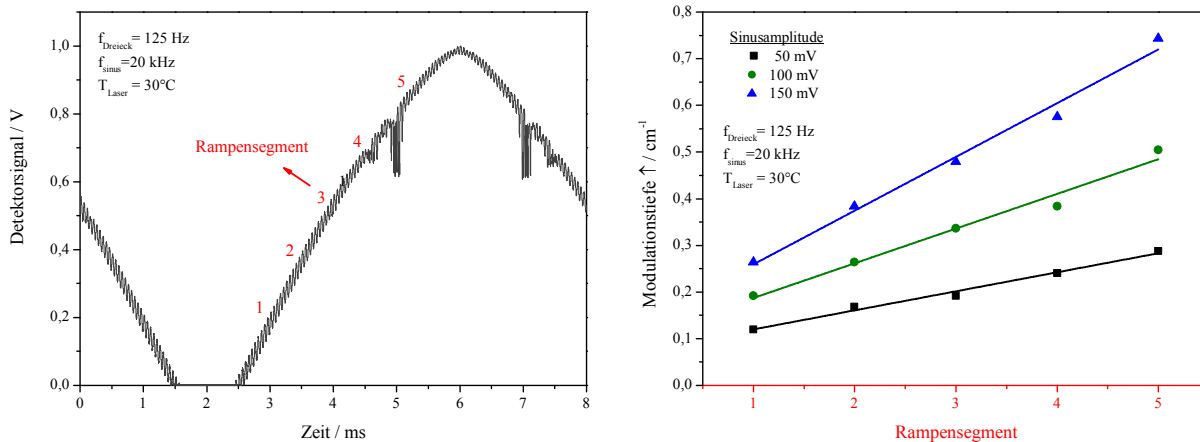


Abbildung 5.6: Unterteiltes WMS-Signal für die Charakterisierung der Modulationstiefe (links). Gemessene Modulationstiefe bei Sinusmodulation von 20 kHz und Amplituden von 50 mV, 100 mV und 150 mV (rechts).

Der Modulationshub des Lasers bei konstanter Sinusmodulation ändert sich über die Rampe zum Abtasten der Absorptionslinie – wie die Abstimmtiefe der Dreiecksmodulation auch. Dies ist besonders zu beachten, wenn wie in diesem Fall mit einem Laser mehrere Absorptionsübergänge abgetastet werden. Da die optimale Modulationstiefe von  $m = 2,2$  für beide Linien eingestellt werden sollte, bedarf es einer genauen Charakterisierung des Modulationshubs des Lasers, die über die in Kapitel 3 vorgestellte Untersuchung hinausgeht. Für die Analyse wurde die Modulationsrampe in fünf Segmente unterteilt. Die Bestimmung des Wellenlängen- bzw. Modulationshubs eines jeden Segments erfolgt dann wie in Abschnitt 3.22 erläutert. Eine kleinere Einteilung der Segmente ist nicht sinnvoll, da nur Vielfache der Etalon-FSR detektiert werden können.

Abbildung 5.6 zeigt das Ergebnis der Charakterisierung für die gewählte Unterteilung. Für die gewählten Sinusamplituden verdoppelt bzw. verdreifacht sich der Modulationshub  $[\text{cm}^{-1}]$  über die gesamte Rampe, wobei die Änderung des Modulationshubs für den verwendeten VCSEL bei 1392 nm und der zu Verfügung stehenden Auflösung näherungsweise linear verläuft. In Abbildung 5.7 ist die Abstimmtiefe mit der Wellenlängenmodulation gemeinsam aufgetragen. Oben ist die nichtlineare Wellenlängenänderung der Gesamtmodulation, bestehend aus einer dreieck- plus sinusförmigen Strommodulation des VCSEL, zu sehen und unten die Änderung hervorgerufen durch die sinusförmige Modulation mit näherungsweise linear ansteigendem Wellenlängenhub. Die Änderung der Modulationstiefe über die Rampe ist typisch für die meisten DFB-DL. Dies ist gerade bei der für die von Goldenstein und Sun et al. [10, 97] entwickelte Methode der kalibrierungsfreien WMS relevant, da die Änderung das  $2f$ -Signal zusätzlich verformt. Jedoch wurde dies bisher beim Simulieren der  $2f$ -Spektren nicht beachtet.

Die Einstellung des Modulationshubs für eine optimierte Modulationstiefe kann über eine Variation der Sinusamplitude für verschiedene Rampensegmente erfolgen. Da der Absorptionsübergang 660-661/661-660 bei dem ersten Rampensegment und der Übergang 303-202 bei Segment vier liegt, ist keine Änderung der Sinusamplitude über die Rampe erforderlich. Somit ist, bedingt durch die Modulationseigenschaften des Lasers mit einer Sinusmodulationsamplitude von 50 mV, bereits die Modulationstiefe für ein maximales  $2f$ -Signal bei 300 K und 0,01 mol/mol optimiert.

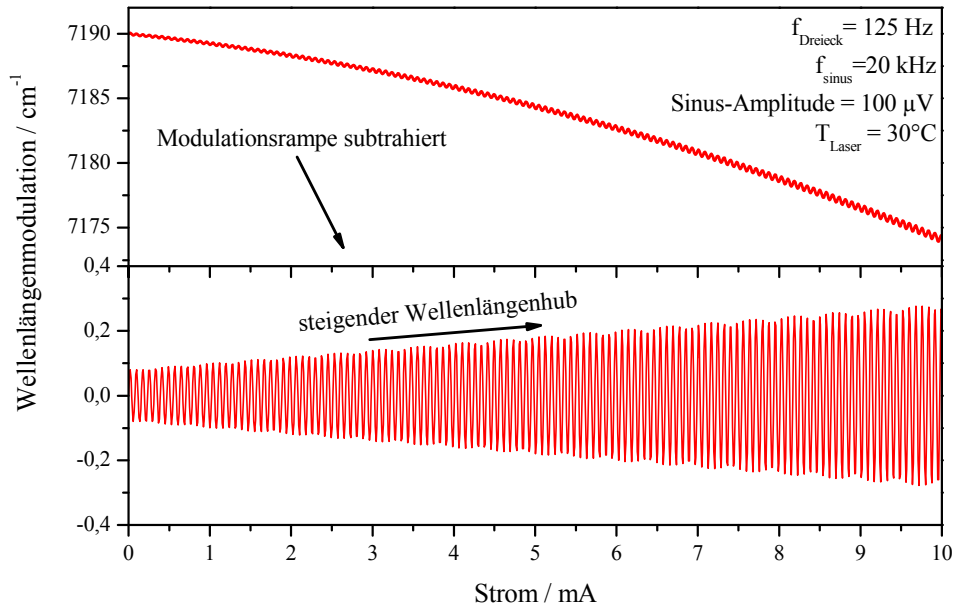


Abbildung 5.7: Gesamtmodulation des VCSEL bei 1392 nm. Modulationshub steigt nährungsweise linear mit zunehmender Rampe an.

#### 5.4 Validierung der WMS-Temperaturmessung

Für die Validierung der WMS-Temperaturmessung wurde die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Messzelle mit 38,1 cm verwendet und die Temperatur von 323 – 673 K bei Umgebungsdruck von 0,1 MPa variiert. Ein genauer Aufbau der Messzelle ist in der Dissertation von O. Witzel [53] zu finden. Für eine Änderung der Wasserdampfkonzentration wurde Umgebungsluft zuerst mit H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur gesättigt und nachträglich mit trockener Luft zum Einstellen der Konzentration im Bereich von 500 – 20000 μmol/mol gemischt.

Die H<sub>2</sub>O-Konzentration wurde mittels dTDLAS im entwickelten TDM-Verfahren simultan mitbestimmt, wobei für die Auswertung die Temperatur des Thermoelements (Typ K, Unsicherheit ± 1,5 K) innerhalb der Zelle zum Einsatz kam. Die Zelle wurde zuerst temperiert und anschließend mit der befeuchteten Luft gefüllt. Vor einer Messung wurde 30 min gewartet, um den Gleichgewichtszustand innerhalb der Zelle der über Druck, Temperatur und dTDLAS-Konzentration kontrolliert wurde, zu garantieren.

Das normierte 2f/1f-Spektrum bei einer H<sub>2</sub>O-Konzentration von 7500 μmol/mol mit den steigenden und fallenden Signalamplituden im Temperaturbereich von 323 – 673 K zeigt Abbildung 5.8. Aufgrund der nichtlinearen Intensitätsmodulation und der Änderung des Modulationshubs über die Rampe, ist das 2f-Spektrum stark verzerrt.

Die Kalibrierung des WMS-2f/1f-Signals erfolgte über die in der Zelle mittels Thermoelement gemessene Gastemperatur. Hierfür wurde das Peakverhältnis gegen die gemessene Temperatur aufgetragen und durch ein Polynom 3. Grades angepasst (Abbildung 5.9). Dabei war das SNR der WMS-Messung stets größer 30. Die Ableitung der Kalibrierfunktion gibt Auskunft über die Empfindlichkeit des Systems. Im Mittel beträgt die erreichte Empfindlichkeit 1,25·10<sup>-3</sup>/K im gemessenen Temperaturbereich. Die maximale Empfindlichkeit von 1,25·10<sup>-3</sup>/K erreicht das System bei einer Temperatur von 530 K. Durch die Abhängigkeit des Peakverhältnisses von der Modulationstiefe verschiebt sich also der Punkt maximaler Empfindlichkeit von 670 K um 140 K (vergleiche hierzu Abbildung 5.1).

## 5. Temperaturmessung mittels Wellenlängenmodulationsspektroskopie

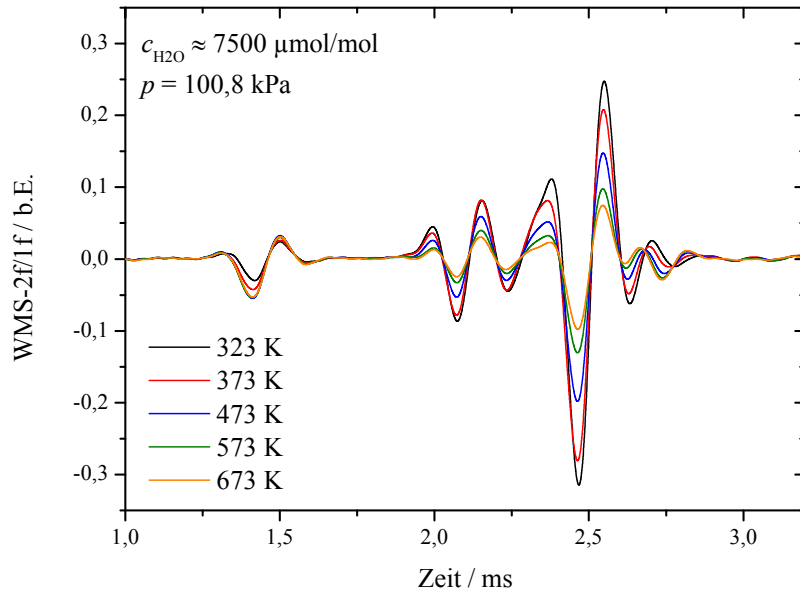


Abbildung 5.8: Gemessenes WMS-2f/1f-Signal in Abhängigkeit der Temperatur bei einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration von ca.  $7500 \mu\text{mol/mol}$ ,  $100,8 \text{ kPa}$  und optimierter Modulationstiefe.

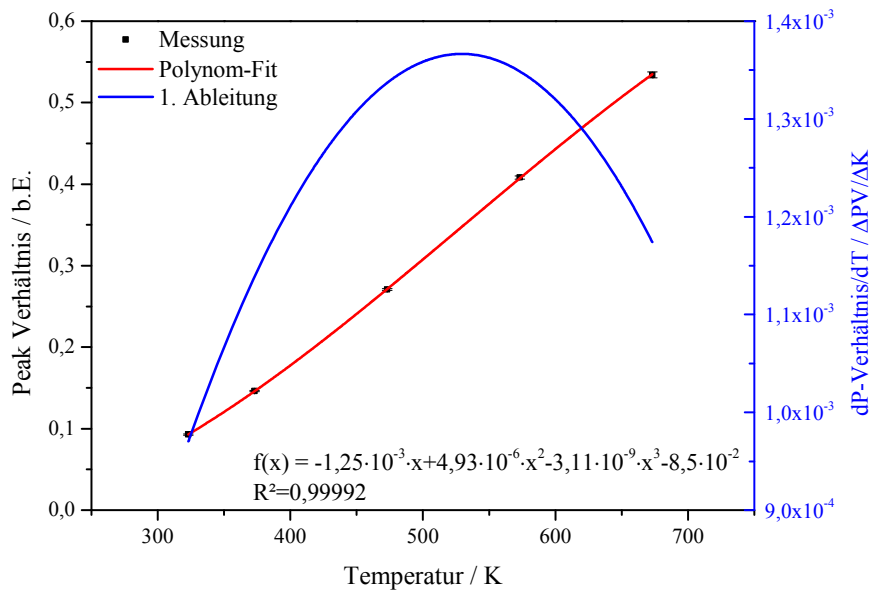


Abbildung 5.9: Temperaturkalibrierung und die erreichte Empfindlichkeit von  $1,25 \cdot 10^{-3} / \text{K}$  des 2f-Peakverhältnisses.

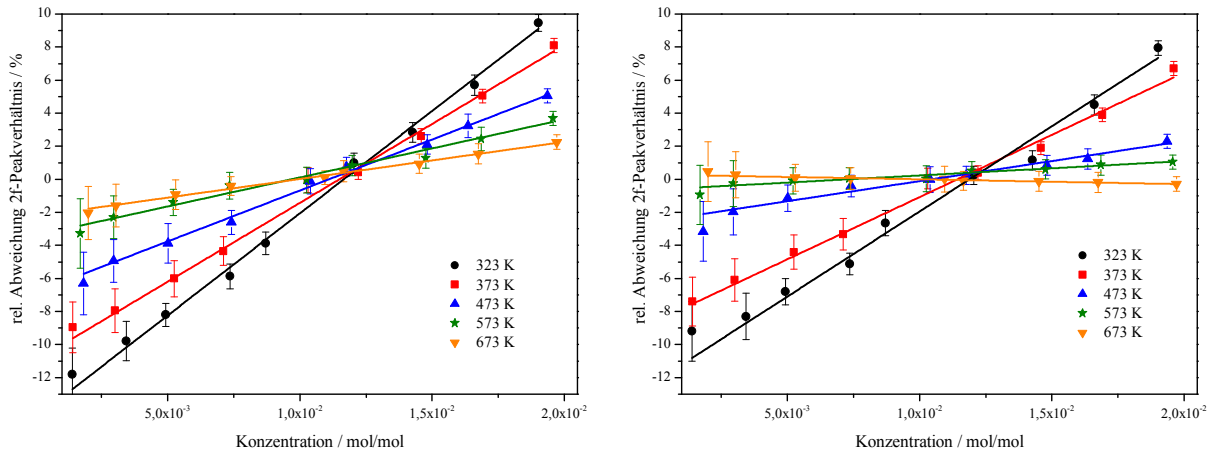


Abbildung 5.10: Die gemessene relative Abhängigkeit des 2f-Peakverhältnisses zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Simulation. Links zu sehen ist die Abweichung mit einem konstanten Modulationstiefe von  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Rechts mit optimierter Modulationstiefe von  $0,1$  bzw.  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ .

Zur näheren Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Temperaturmessung und zum Validieren der Simulation, wurde bei einer Temperatur die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration variiert. Diese Messung wurde für sechs Temperaturen, einem Modulationshub von  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  für beide Linien, und einem optimierten Modulationshub von  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ , entsprechend Simulation durchgeführt.

Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.10 ersichtlich. Dargestellt ist die relative Abweichung der mittels WMS gemessenen Temperatur zur Temperatur des Thermoelements. Wie in der Simulation gezeigt, lässt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Temperaturmessung durch Optimieren der Modulationstiefe zwar reduzieren, beträgt aber gerade bei niedrigen Temperaturen von  $323 \text{ K}$  noch  $\pm 9 \%$ . Bei einer konstanten Konzentration von  $7500 \mu\text{mol/mol}$  beträgt die einfache Standardabweichung der Temperatur  $\pm 0,7 \text{ K}$  und ist mit der erreichbaren Präzision der dTDLAS-Zwei-Linienthermometrie vergleichbar. Allerdings variiert die Präzision der Temperaturmessung sehr stark mit der Temperatur und der Konzentration wie an den Fehlerbalken deutlich zu erkennen ist.

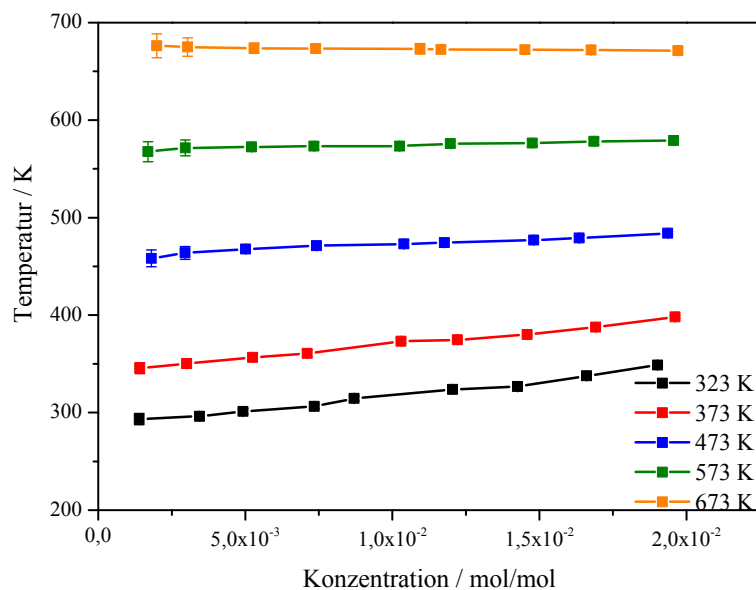


Abbildung 5.11: Mittels WMS-2f Peakverhältnis gemessene Temperatur in Abhängigkeit der Konzentration.

## 5. Temperaturmessung mittels Wellenlängenmodulationsspektroskopie

---

Abbildung 5.11 zeigt die mit WMS-2f/1f-Peakverhältnis ermittelte Gastemperatur. Die Temperaturabweichung aufgrund der Konzentrationsänderungen wird mit steigender Temperatur kleiner und betragen bei 673 K gerade noch 1,6 K. Die Mittelwerte der WMS-Temperaturmessung über die gesamte H<sub>2</sub>O-Konzentration und die dazugehörige Standardabweichung sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1. Ergebnis der WMS-Temperaturmessung im Vergleich zur Referenzthermoelement.

Temperatur	
Ref. Thermoelement	WMS
323 K ± 1,5 K	316 K ± 19 K
373 K ± 1,5 K	369 K ± 17 K
473 K ± 1,5 K	472 K ± 8,1 K
573 K ± 1,5 K	574 K ± 3,6 K
673 K ± 1,5 K	673 K ± 1,6 K

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen die Möglichkeiten einer Temperaturbestimmung mit WMS. Prinzipiell ermöglicht diese mit einer einfachen Kalibrierung, die Gastemperaturbestimmung mit guter Genauigkeit und Präzision. Im Vergleich zur Zwei-Linien-Thermometrie mit dTDLAS bietet sie die Möglichkeit einer Echtzeitmessung im kHz-Bereich, ohne einen iterativen Fit-Algorithmus zu benötigen, was die Technik besonders für Prozessregelungsanwendungen interessant macht.

Für das verwendete Linienpaar ist eine WMS-Temperaturbestimmung allerdings nur unter engen Randbedingungen hinsichtlich Druck und Konzentration mit einer Genauigkeit von ± 5 K möglich, ohne eine aufwändige Kalibrierung gegen  $T$ ,  $p$  und  $c$  durchzuführen. Eine deutliche Verbesserung würde das Verwenden eines anderen Linienpaares mit gegenläufigem Temperaturverhalten der Linienstärke, aber möglichst gleichen Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten bewirken. Für dieses Linienpaar und große Konzentration und Druckschwankungen ist die Temperaturbestimmung mit dTDLAS [53], wo Druck und Spezieskonzentration direkt – durch die numerische Integration des Voigt-Profiles – mit einbezogen werden können überlegen, allerdings mit dem Nachteil einer komplexeren und zeitaufwändigeren iterativen Auswertung.

## 6 Entwicklung eines minimalinvasiven Spektrometers für die innermotorische Gasanalyse

Die Motivation für die Entwicklung eines laser-basierten Einkanal-Sensors (Single Port Sensor, SPS) zur Bestimmung der H<sub>2</sub>O-Konzentration in Verbrennungsmotoren ist die mögliche Reduktion der Schadstoffemission von PKWs – speziell hier die Reduktion von Stickoxiden NO<sub>x</sub> – durch eine Optimierung der Abgasrückführung (AGR). Durch die AGR wird die Verbrennungsgeschwindigkeit reduziert, der Brennbeginn durch Vergrößerung der Zündverzugszeit verschoben und die spezifische Wärmekapazität erhöht sich durch den höheren Anteil an dreiatomigen Gasen in der Zylinderfüllung. Dadurch wird die maximale Spitztemperatur und damit die Freisetzung von atomarem Sauerstoff reduziert, wodurch die NO<sub>x</sub> – Emissionen gehemmt werden [166, 167]. Ein sehr guter Überblick verschiedene AGR-Methoden bietet [168, 169]. Allen Methoden ist gemeinsam, dass die Menge der rückgeführten Abgasmenge – die AGR-Rate – genau bekannt sein muss, um die AGR optimal bei verschiedenen Lastpunkten einzustellen und damit einen möglichst geringen Ausstoß an NO<sub>x</sub> zu erreichen. Aus diesem Grund ist die innermotorische Gasanalyse für ein besseres Verständnis, die Validierung von Simulationsmodellen und die Effizienzsteigerung der AGR entscheidend.

Besonders wichtig ist eine Untersuchung an Serien- bzw. seriennahen Motoren, da jede Änderung der Motorgeometrie, wie z. B. große optische Öffnungen für LIF-Messungen die Verbrennungseigenschaften ändern. Aus diesem Grund sind minimalinvasive Sensoren nötig, welche möglichst bereits vorhandenen Zugänge des Motors – Zündkerzen- oder Indizierbohrungen – verwenden. Zu Beginn werden die Anforderungen an solch einen Sensor kompakt zusammengefasst:

- Minimalinvasive Messung mit nur einem Zugang (Größenordnung: M12-Zündkerzenbohrung)
- Bestimmung der H<sub>2</sub>O-Konzentration in der Kompressionsphase für Simulationsmodelle mit einer Auflösung von 0,1 Vol.-% (1 mmol/mol)
- Ausreichende Empfindlichkeit auf sehr kurzen Absorptionsstrecken (5–30 mm)
- Geringe Querempfindlichkeiten zu anderen Gasspezies
- Hohe Zeitauflösung für die zyklus-aufgelöste Untersuchung (mindestens 250 µs)
- Widerstandsfähigkeit gegenüber Spitztemperaturen von über 2000 K und Druck bis 3 MPa sowie gegen Verschmutzung und Vibrationen

In der Literatur wurden bereits verschiedene Absorptions-basierte Sensoren für die Zündkerzenöffnung beschrieben. Tomita et.al. [38] entwickelte einen Zündkerzensensor mit zwei Saphirstäbe zum Ein- und Auskoppeln eines He-Ne-Lasers bei 3,392 µm, um damit die Kohlenwasserstoff-Treibstoff-Konzentration mittels Absorptionsspektroskopie im Verbrennungsmotor zu bestimmen. Für die dTDLAS ist der Ansatz mit Saphirstäben sehr nachteilig, da es durch den großen Querschnitt der Wellenleiter zu Laufzeitunterschiede der unterschiedlichen Moden kommt, die dTDLAS-Signalqualität verschlechtern und zum anderen die Modeninterferenz zu sogenannten Speckle (Lasergranulation) und damit zu ungewollter Intensitätsschwankungen führen. Zudem ist die Transmissionskorrektur für Messungen bei konstanter Wellenlänge in solch harschen Umgebungen sehr problematisch und führt zu sehr aufwendigen Kalibrierstrategien. Diese Problematik gilt auch bei Messungen mit Breitbandlichtquellen, wie sie z. B. bei kommerziellen Zündkerzensensor von LaVision [170] verwendet werden. Bei Messungen mit breitbandigen Lichtquellen kann der spektrale Bereich durch optische Filter eingeschränkt werden, es besteht dennoch die Gefahr einer großen

Querempfindlichkeit gegenüber anderen Spezies in der Gasmatrix. Kawahara et.al [32, 171] nutzten dieses System zur Bestimmung der Treibstoffkonzentration, wohingegen Rieker et.al. [172] bereits eine fixed-wavelength-WMS Strategie zur kalibrierungsfreien Bestimmung der Temperatur und der H<sub>2</sub>O-Konzentration anwendet, was zu den bereits in Kapitel 4 und 5 beschriebenen Problemen führt. Zudem wurde – aufgrund der technologisch einfacheren Integrierbarkeit – eine für diese Absorptionslängen schwache Absorptionslinie im Bereich um 1,4 µm gewählt, wodurch nur ein niedriger SNR erreicht werden konnte.

Um die Nachteile bestehender Messsysteme und Verfahren für die Gasanalyse im Verbrennungsmotor (siehe Kapitel 1) zu überwinden, wurde ein minimalinvasives fasergekoppeltes Sensorsystem für die innermotorische H<sub>2</sub>O-Konzentrationsbestimmung auf Basis der dTDLAS entwickelt. H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> können als Marker für die Restgasanalyse herangezogen werden, so dass der Restgasgehalt und die AGR-Rate mit Hilfe eines Simulationsmodells über die H<sub>2</sub>O bzw. CO<sub>2</sub> Konzentration ermitteln werden kann. Für eine möglichst empfindliche H<sub>2</sub>O-Messung mit sehr kurzen Absorptionsstrecken, soll der speziell für diesen Zweck selektierte Absorptionsübergang 716-817 bei 3920 cm<sup>-1</sup> (2551 nm) verwendet werden, so dass die Glasfasern, Optiken und Detektoren für den Wellenlängenbereich um 2,6 µm optimiert werden müssen.

Die einzelnen Komponenten für das zu entwickelnde Spektrometer mit minimalinvasivem Sensorkopf – den Single Port Sensor (SPS) – ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Spektrometer-Peripherie besteht aus den standardmäßig für die dTDLAS benötigten Geräten wie Signalgenerator, Lasertreiber und Computer für die Datenanalyse. Die Entwicklung einer Sende- und Empfangseinheit war nötig, um Laser und Detektor vom Ort der Messung, innerhalb des Verbrennungsmotors, zu entkoppeln und damit die Entwicklung eines fasergekoppelten minimalinvasiven Sensorkopfs zu ermöglichen. Die Entwicklung der einzelnen Komponenten des Spektrometers, sowie dessen ausführliche Validierung, werden in diesem Kapitel näher beschrieben.

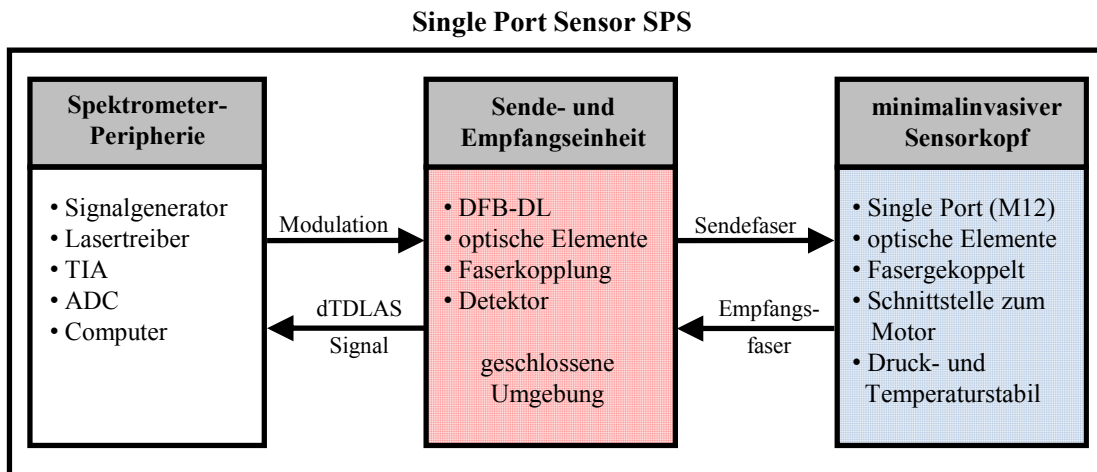


Abbildung 6.1: Entwicklungsschema des Single Port Sensors für die innermotorische Gasanalyse.



---

## 6.1 Entwicklung einer Sende- und Empfangseinheit

---

Für die Entwicklung eines minimalinvasiven Sensors für die In-Situ-H<sub>2</sub>O-Bestimmung auf Basis der dTDLAS ist es essentiell die elektrooptischen Komponenten, wie Laser, Detektor, Faserkopplung vom Motor selbst zu trennen. Durch die Trennung werden starke mechanische und elektrische Störungen auf die empfindlichen Komponenten unterbunden. Zudem erleichtert die Trennung die Entwicklung der minimalinvasiven Schnittstelle zum Verbrennungsmotor, da Laser und Elektronik nicht im Sensorkopf integriert werden müssen. Die Sende- und Empfangseinheit oder auch Transceiver muss hierbei den Laser, Detektor sowie Optiken zur Faserkopplung beinhalten. Aufgrund des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfs muss die Einheit geschlossen und mit trockener Luft bzw. Stickstoff spülbar sein, um ungewollte Absorption auszuschließen. Dies erfordert auch die Entwicklung und Fertigung von Single- und Multimode Faserdurchführungen für den Wellenlängenbereich von 2 – 3  $\mu\text{m}$ , um die Laserstrahlung vom Transceiver zum Sensorkopf und zurück zu leiten. Der Transceiver muss zudem für den Transport und den Einsatz an Motorprüfständen eine große mechanische Stabilität aufweisen.

---

### 6.1.1 Lichtwellenleiter – Auswahl und Charakterisierung

---

Die Faserkopplung ist ein essentielles Element für die Entwicklung des SPS, da diese erst die Trennung des Spektrometers (Laser, Detektor, Elektronik) von der Schnittstelle zum Motor und damit einen kompakten Sensorkopf, der für einen minimalinvasiven Zugang geeignet ist, ermöglicht. Da der gewählte H<sub>2</sub>O-Absorptionsübergang des Sensors bei 2,55  $\mu\text{m}$  liegt, ist die technische Herausforderung aufgrund fehlender kommerzieller Bauteile, etwa fasergekoppelter Laserdioden mit optischem Isolator, wie er bei 1,4  $\mu\text{m}$  Standard ist, sehr groß. Dies beginnt bereits bei der Wahl der Glasfasern. Für den Bereich bis 2,1  $\mu\text{m}$  sind Glasfasern aus Quarzglas mit einem sehr kleinem OH-Anteil verfügbar, die ohne großen Aufwand für den geplanten Einsatzzweck zu verwenden wären. Glasfasern aus Saphir (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bieten zwar eine hervorragende Transmission bis etwa 5  $\mu\text{m}$ , allerdings sind aufgrund der kristallinen Struktur nur Multimode-Fasern mit Faserkerndurchmesser größer 100  $\mu\text{m}$  verfügbar. Prinzipiell sind für die TDLAS Single-Mode-Fasern zu bevorzugen, da das Strahlprofil von Multi-Mode-Fasern durch Modeninterferenz geprägt ist, was zu Intensitätsschwankungen auf dem Detektor führen kann, die sich nachteilig auswirken. Neuere Glasfasern aus Chalcogeniden (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) oder ZBLAN-Fluorid (ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF) bieten hingegen sehr gute Transmissions- und Dispersionseigenschaften mit Dämpfungen kleiner 0,2 dB/m und sind als Single-Mode- und Multi-Mode-Fasern mit einer Vielzahl an Kerndurchmessern und in ausreichenden Längen erhältlich. Beide Fasertypen gelten als potenziell giftig und sind schwierig zu bearbeiten. Der Brechungsindex und die Numerische Apertur (NA) von Chalcogenid-Fasern liegen bei  $n = 2,4$  bzw.  $NA = 0,25$ . Im Vergleich dazu besitzen ZBLAN-Fasern einen niedrigen Brechungsindex von 1,5 und einer NA von 0,17.

Eine hohe NA erleichtert zwar das Einkoppeln in die Glasfaser, führt aber ebenso auch dazu, dass das Design der Optiken am Faserende komplexer wird. Zudem lassen sich Fasern mit einem großen Brechungsindex schwer an die im Sensorkopf verwendeten Optiken mit eher kleinem Brechungsindex anpassen (Index-matching). Es ergeben sich aufgrund des größeren Reflexionskoeffizienten am Faserende erhöhte Interferenzerscheinungen innerhalb der Faser und damit ein niedrigerer SNR. Aus diesen Gründen wurde sich für die Verwendung einer ZBLAN-Faser entschieden. Die Bearbeitung der ZBLAN-Fasern muss allerdings in trockener Umgebung bzw. ohne Wasser erfolgen, da sonst Flusssäure entstehen könnte. Dies macht speziell das Polieren der Faserenden problematisch. Auch ist beim Design darauf zu achten, dass die Faserenden nicht mit Wasser in Berührung kommen können.

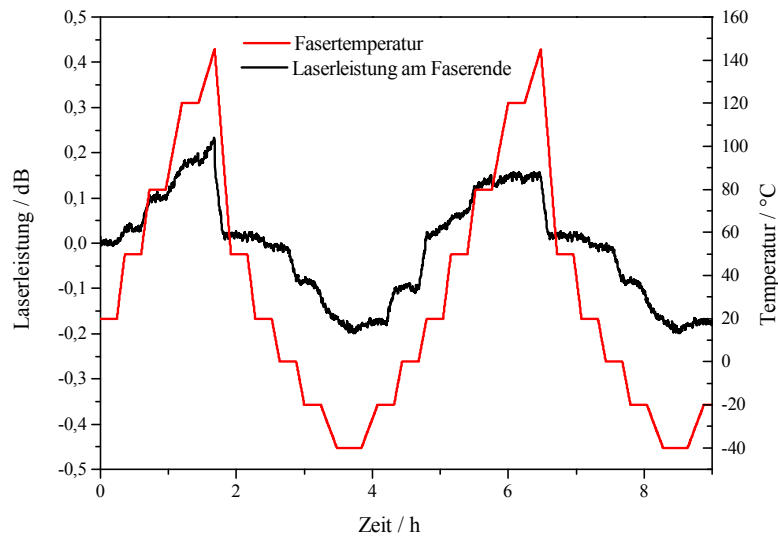


Abbildung 6.2: Temperaturtest der ZBLAN Singlemode-Fasern von  $-40$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$ .

Da die ZBLAN-Fasern später indirekt mit dem Verbrennungsmotor verbunden sind, muss sichergestellt werden, dass die Fasern den zu erwartenden Temperaturen widerstehen können. Zudem traten bei einer anderen Anwendung dieser Fasern in Verbindung mit einem Laserabsorptionsspektrometer Zweifel an der Dämpfung bei niedrigen Temperaturen der Faser auf [173]. Um das temperaturverhalten der Faser zu untersuchen wurde eine 5 m lange ZBLAN-Faser im Klimaschrank einem Temperaturzyklus von  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+150^{\circ}\text{C}$  über eine Zeit von 9 Stunden ausgesetzt und währenddessen die Transmission bei 2551 nm gemessen. Hierbei wurde die Luftfeuchte niedrig gehalten, um ein großflächiges Kondensieren innerhalb der Klimakammer zu vermeiden. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Die Transmission zeigt zwar eine mit der Temperatur korrelierte Dämpfung, die aber nicht auf eine Änderung der intrinsischen Dämpfungseigenschaften der Faser zurückzuführen sind, sondern, dass diese durch Dämpfungen in den verwendeten Steckern hervorgerufen werden. Die 5 m lange Glasfaser wurde über FC/APC verbunden. Da der Herstellungsprozess dieser Fasern noch nicht dem Standard einer Quarzglasfaser entspricht variiert die Zentrizität des Kerns um  $\pm 2 \mu\text{m}$ , was zu Dämpfungen von etwa 0,2 dB pro FC/APC-Verbindung führt. Da zwei Verbindungen – für Ein- und Ausgang – der Faser mit im Klimaschrank positioniert wurden ist die Ursache der gemessenen kleinen Dämpfung von maximal 0,2 dB, die thermische Ausdehnung der Faserkopplungen. Der Test zeigt also die Stabilität der ZBLAN-Fasern bei Temperaturen von  $-40^{\circ}\text{C}$  –  $150^{\circ}\text{C}$ . Im späteren Aufbau werden keine FC/APC-Stecker in unmittelbarer Nähe der Brennkammer verwendet, so dass sich diese nicht aufheizen können. Damit kann die Faser für den geplanten Aufbau verwendet werden. Spitzentemperaturen im Verbrennungsmotor von über  $260^{\circ}\text{C}$  überschreiten jedoch die Glasübergangstemperatur, die Faser ist aber nur in indirektem Kontakt mit dem Brennraum, so dass die Messung nicht beeinflusst und die Faser nicht zerstört wird. Zudem sind für die  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw. AGR-Analyse keine Messungen über mehrere Stunden im Dauerbetrieb nötig.

### 6.1.2 Laser und Faserkopplung



Abbildung 6.3: Design der asphärischen Linzen aus ZnSe zum Kollimieren und Einkoppeln der Laserstrahlung in eine Single-Mode Faser.

Für die H<sub>2</sub>O-Detektion innerhalb des Verbrennungsmotors wird der DFB-DL von Nanoplus mit einer Emissionswellenlänge um 2551 nm zum Abtasten des 716-817-Übergangs eingesetzt, dessen spektralen Eigenschaften in Abschnitt 3.21 näher charakterisiert wurden. Wie in den Grundlagen erläutert ist das Strahlprofil des DFB-DL von Nanoplus stark divergent, elliptisch und besitzt eine gaußförmige Intensitätsverteilung. Aufgrund der starken Divergenz muss die Strahlung für eine effiziente Faserkopplung zuerst kollimiert werden. Dies ermöglicht außerdem den Strahl aufzuteilen und bspw. eine Line-Lock-Zelle zu verwenden, um zusätzlich die Stabilität des Lasers zu überprüfen. Nach dem Kollimieren fokussiert eine zweite Linse die Laserstrahlung auf das Faserende. Um eine möglichst hohe Koppeffizienz zu erreichen ist darauf zu achten, dass die Fokussierung der NA der Glasfaser entspricht (mode matching). Als Material wurde für beide Linzen aufgrund der guten Dispersionseigenschaften Zinkseselenid (ZnSe) gewählt. Ein asphärisches Design des Linzenpaares kompensiert den elliptischen Strahlquerschnitt des Lasers und eine AR-Beschichtung mit einer Reflexion kleiner 0,1 % im Bereich von 2,4 – 3 µm unterdrückt potenzielle Fabry-Perot-Interferenzen. Abbildung 6.3 zeigt die von O. Witzel angefertigte Simulation zum Optimieren des Linsendesigns.

Die simulierte Einkoppeffizienz von 68 % stimmt gut mit dem experimentell gemessenen Wert von 63 % überein. Allerdings zeigten sich im Experiment Interferenzen zwischen Kollimatorlinse und Faserendfläche, was wie eine erneute Simulation zeigte, auf eine ungenügende Korrektur des elliptischen Strahlprofils zurückzuführen ist. In Abbildung 6.4, links ist die Simulation der Lichtverteilung am Eingang der Faser zu sehen. Die symmetrischen Strahlkeulen treffen durch die unvollständige Korrektur der langen elliptischen Achse nicht nur auf das Faserende und -mantel, sondern auch auf die Faserferrule aus Zirkonium, welche die Strahlung zurückreflektiert. Ein

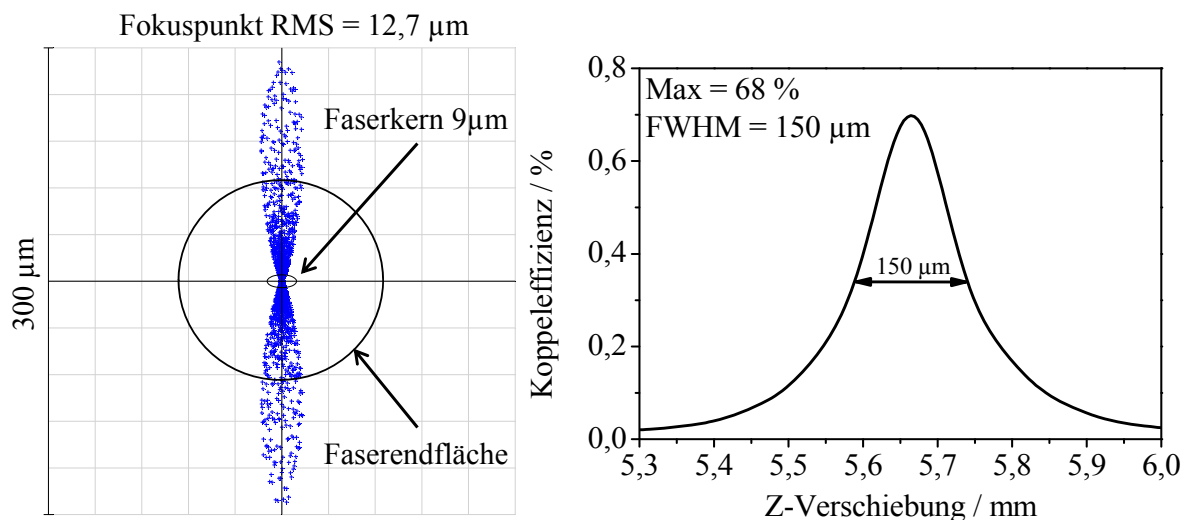


Abbildung 6.4: Fokuspunkt auf der Faserkern- und Endfläche sowie der polierten Zirkonium-Ferrule (links) und Einkoppeffizienz bei Verschiebung des Fokuspunkts (rechts) simuliert mittels Ray-tracing (Zemax).

optimiertes Design hätte allerdings eine dritte zylinderförmige Linse für die Korrektur der Ellipse nötig gemacht, was zu einem komplexeren und größeren Aufbau geführt hätte. Um Interferenzen zu minimieren bzw. zu unterdrücken wurde eine Blende mit einem Durchmesser von 1,5 mm vor der Koppellinse verwendet. Um wiederum Reflexion von der Blende zu vermeiden wurde sie mit einer speziellen absorbierenden schwarzen Folie (Metal Velvet, Acta Ltd) beklebt. Da das Faserende poliert werden muss war eine Beschichtung der Ferrule ausgeschlossen. Zusätzlich ist in Abbildung 6.4 (rechts) die Simulation der Positionstoleranz zwischen Koppellinse und Faserende zu sehen. Es zeigt sich, dass eine Verschiebung von 150  $\mu\text{m}$  besser sogar nur 50  $\mu\text{m}$  nicht überschritten werden darf, um eine ausreichende Koppelleffizienz zu gewährleisten. Zudem müssen die Linse und das Faserende zueinander stabil arretiert werden können.

Zur Kontrolle der Simulation und zum Überprüfen des DFB-DL wurde das kollimierte Strahlprofil mittels einer pyroelektrischen Kamera (PyroCam, Spircon) vermessen. Abbildung 6.5 zeigt das gemessene elliptische Strahlprofil mit gaußförmiger Intensitätsverteilung des DFB-DL von Nanoplus mit einer Wellenlänge von 2551 nm. Dabei beträgt der kollimierte Strahldurchmesser nach 2 m, bei dem die Leistung auf  $1/e^2$  abgefallen ist, 1,95 mm bzw. 3,05 mm. Das Gaußprofil bleibt nach der Kollimation erhalten und zeigt keine weiteren Verformungen was essentiell für das Einkoppeln in eine SMF ist.

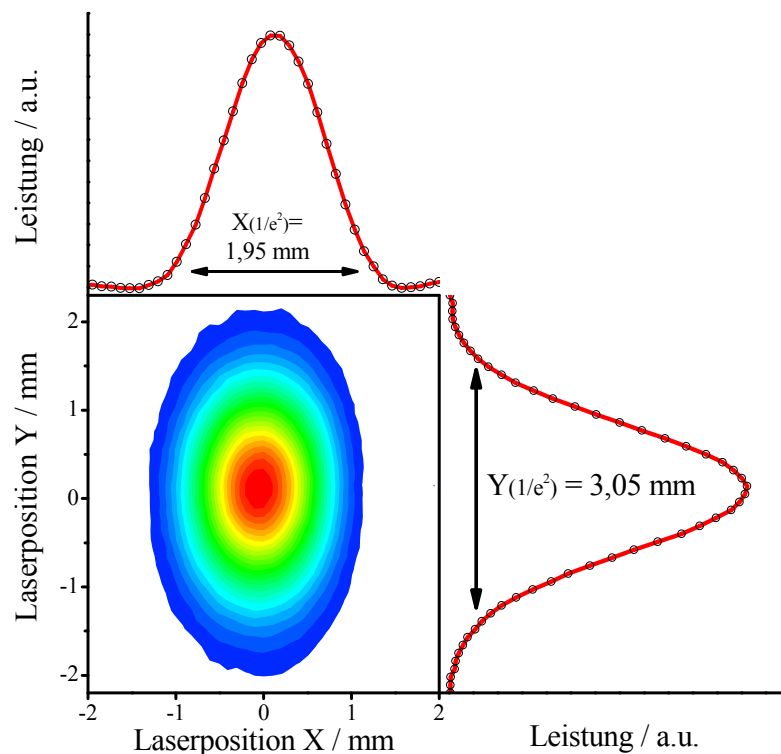


Abbildung 6.5: Elliptisches Strahlprofil des DFB-Diodenlasers bei 2551 nm.

### 6.1.3 Aufbau der Sende- und Empfangseinheit

---

Der Transceiver wurde aus Synergiegründen für den Einsatz bei mehreren verschiedenen Messinstrumenten konzipiert. Neben dem in dieser Arbeit beschriebenen Einsatz zur Quantifizierung der H<sub>2</sub>O-Konzentration im Brennraum, wurde der Transceiver ebenfalls erfolgreich auf dem Forschungsflugzeug HALO im Rahmen des HAI-Instruments (Hygrometer for Atmospheric Investigation) [143, 174] und in der AIDA Wolkenkammer eingesetzt. Der Transceiver wurde gemeinschaftlich in unserer Gruppe entwickelt (B. Kühnreich, O. Witzel: Konstruktion, B. Buchholz, Definition der optischen Anforderungen und Elektronik, A. Klein: Design und Aufbau optischer Komponenten). Entscheidend bei der Entwicklung war dabei das Projekt um das HAI-Instrument, das die strengsten Anforderungen stellte. Im Folgenden soll dieser Aufbau zum besseren Verständnis kurz erläutert werden, bevor im nächsten Unterkapitel auf die durchgeführten Veränderungen für den Einsatz am SPS eingegangen wird.

#### 6.1.3.1 Aufbau des Spektrometers für das HAI-Instrument

---

Die Anforderungen an das HAI-Instrument waren eine Auskopplung der Laserstrahlung über eine ZBLAN-Faser, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet und im vorherigen Kapitel vorgestellt wurde, eine Referenzzelle zur Bestimmung des parasitären Wasseranteils innerhalb des Transceivers und zur Kontrolle der Laserposition – wichtig für das automatische Starten des Instruments während des Flugs – sowie eine geschlossene White-Zelle auf dem in Kapitel 4 beschriebenen Prinzip. Die ZBLAN-Faser leitete das Licht zu einer externen Open-Path-White-Zelle auf der Flugzeughaut, in der auch die Detektion stattfand.

Abbildung 6.6 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers/Transceivers anhand einer vom Autor durchgeführten Simulation die zum Design der Optiken, wie Strahlteiler und Linse sowie der Positionierung der einzelnen Elemente und Tolerierung des Systems diente. Der kollimierte Laserstrahl wird über einen speziell angefertigten Strahlteiler aus Infrasil, einem sehr reinem Quarzglas von Hereaus mit aufgesputterter Interferenzschicht, speziell optimiert für den Einfallswinkel und einen Wellenlängenbereich von 2,5 – 3  $\mu\text{m}$ , in einem 70/30 Verhältnis aufgeteilt. Der Strahlteiler ist um 3° gekeilt, um Mehrfachreflexionen innerhalb der Glasscheibe, die zu Interferenzen führen, zu verhindern. Aufgrund der Verluste durch die Faserkopplung und die größeren Reflexionsverluste durch die externe Open-Path-White-Zelle werden 70 % der Lichtleistung für diesen Zweig bereitgestellt. Ein weiterer 70/30 Strahlteiler teilt den Strahl in den Referenzpfad (30 %) und den Pfad für die interne White-Zellen (70 %). Bei einer mittleren Leistung des DFB-DL von 5 mW stehen somit am Faserausgang 2,1 mW, für die White-Zelle 1 mW und für die Referenzzelle 0,45 mW zu Verfügung. Nach Durchstrahlen der H<sub>2</sub>O-Referenzzelle wird die Strahlung mittels einer sphärischen Goldspiegels auf einen Detektor fokussiert. Für die White-Zelle wird der Laserstrahl über einen planen Goldspiegel umgelenkt und durch das AR-beschichtete Fenster mittels einer speziellen Linse in die White-Zelle eingekoppelt.

Mögliche Detektoren für diesen Wellenlängenbereich sind InGaAs-Photodioden die auf einen Wellenlängenbereich von 1,2 – 2,6  $\mu\text{m}$  optimiert sind und Photodioden aus InAs mit einem Spektralbereich von 1,4 – 3,6  $\mu\text{m}$ . Beide Detektoren zeigen ein nichtlineares Ansprechverhalten für den verwendeten Wellenlängenbereich. Mit einer Abstimmtiefe kleiner 10 nm ist dieses Verhalten aber vernachlässigbar. Die „extended InGaAs“ Photodioden (Hamamatsu) bieten allerdings mit 1 A/W eine 40 % bessere Empfindlichkeit. Zudem bieten diese eine 50 % kleinere Kapazität von 200 pF bei einer Sperrspannung von 1 V. Dies ist besonders wichtig für sehr schnelle Messungen wie sie für

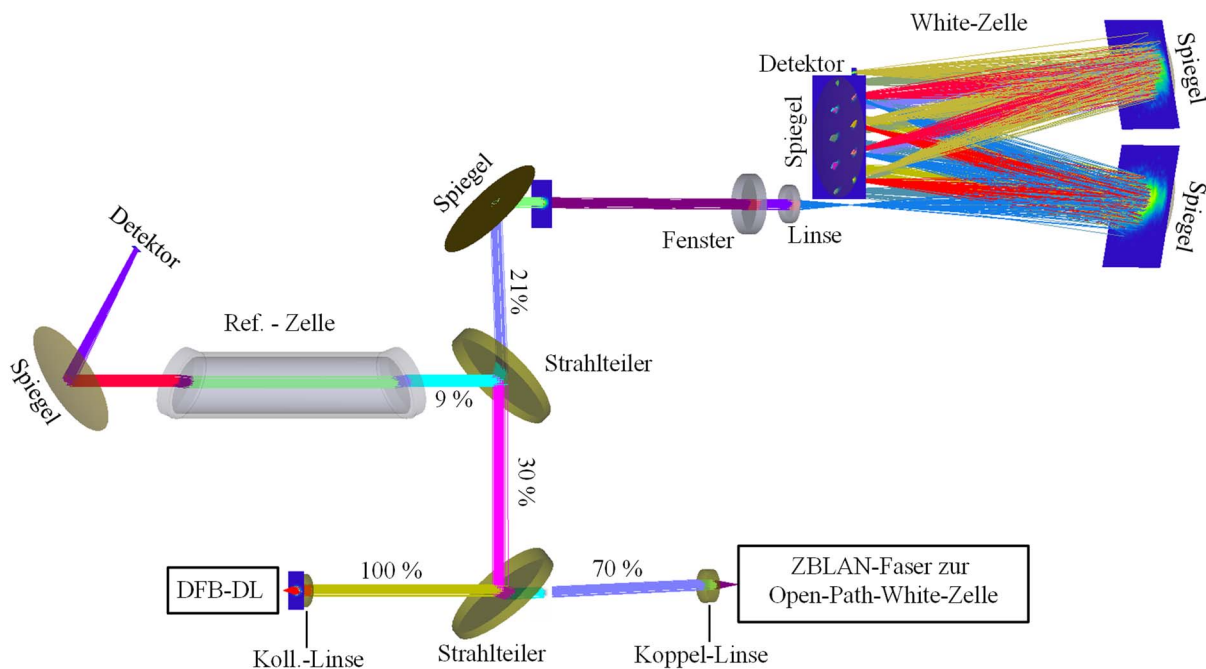


Abbildung 6.6: Ray-tracing Simulation des fasergekoppelten Optikmoduls bzw. Sende- und Empfangseinheit mit Referenzgaszelle und angeschlossener White-Zelle.

Motormessungen benötigt werden, da die Kapazität in Verbindung mit dem TIA (Femto DHPCA 100) die Grenzfrequenz des Messsystems bestimmt. Bei einem Verstärkungsfaktor von  $10^5$  und einer Kapazität von 400 pF würde die Grenzfrequenz unter 1 MHz sinken und damit das dTDLAS-Signal bei einer Modulationsfrequenz von 10 kHz, infolge der Tiefpassfilterung beschneiden. Für schnelle Messungen wie in dieser Arbeit bei  $2,55 \mu\text{m}$  überwiegen die Vorteile der extended InGaAs-Photodioden.

Abbildung 6.7 zeigt den Aufbau des Optikmoduls für das HAI-Instrument. Der DFB-Diodenlaser von Nanoplus, hier mit einer Wellenlänge von 2596 nm, ist in einen Lasermount (Schäfter und Kirchhofer) eingebaut und erlaubt die X-Y-Justage der Diode zur Kollimatorlinse, welche direkt vor der Laserdiode eingeschraubt ist und so die Z-Justierung erlaubt. Da die Interferenzstrahlteiler polarisationsabhängig sind, muss beim Einbau auf die richtige Lage der Laserdiode geachtet werden. Alle Optiken sind mittels sehr stabiler Festkörpergelenken aus Edelstahl zu justieren. Die ZnSe-Linse für die Faserkopplung befindet sich in einem modifizierten Faserkopplungselement mit FC/APC-Anschluss (Schäfter und Kirchhofer), das über Schrauben eine Feinjustage der Faserkopplung erlaubt. Vor der Faserkopplung ist die für eine Kopplung ohne Interferenzen nötige Blende zu sehen. Trotz der speziellen Absorberfolie musste die Blende gewinkelt eingebaut werden, um eine Rückreflexion von der Blende zum Laser und damit Probleme durch Laserfeedback – Störung der stehenden Welle in der Laserkavität, was zur Instabilität und damit zur spontanen Wellenlängenänderung des Lasers führt - zu vermeiden. Die ZBLAN-SMF wird direkt in einen metallummantelten Wellschlauch nach außen geführt und mündet in einem biegbaren FC/APC-Anschluss. Des Weiteren sind Sensoren zur Messung von Druck, Temperatur und relative Feuchte verbaut. Der Stickstoff wird für eine bessere Verteilung in den vorderen Bereich des Moduls geleitet. Die sehr gute Leistung dieses Optikmoduls resultiert in einem Rauschlevel der Absorbanz von  $6,5 \cdot 10^{-4}$  für Faserausgang und White-Zelle. Die weiteren für HAI wichtigen Eigenschaften des Optikmoduls sind in der Dissertation von B. Buchholz [143] ausführlich untersucht worden.

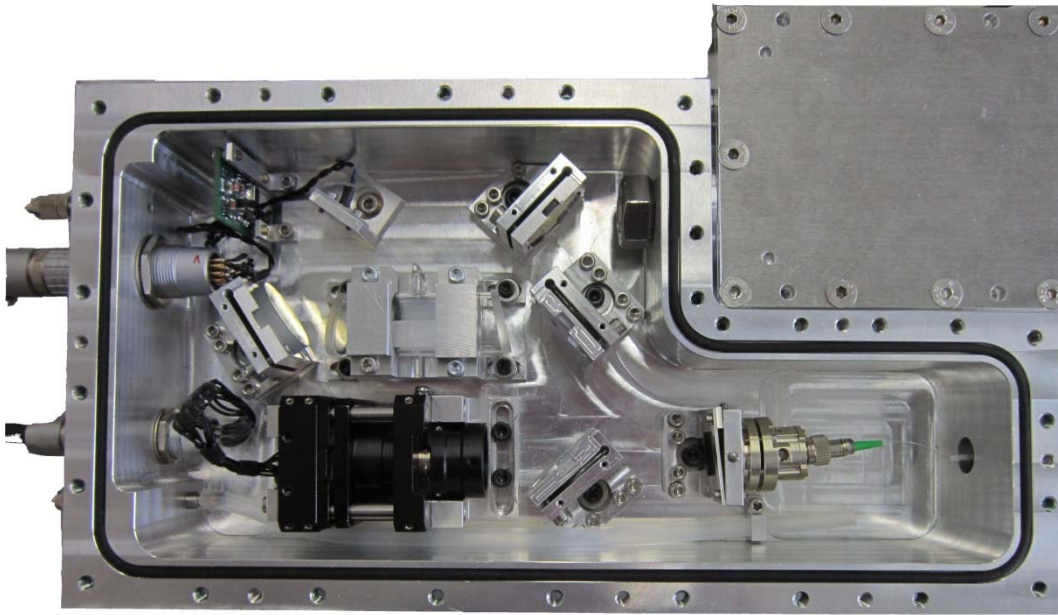


Abbildung 6.7: Aufgebaute Sende und Empfangseinheit für den Einsatz im Flugzeug. Der Aufbau ist identisch zur oben gezeigten Simulation aus der auch die Beschriftung der einzelnen Komponenten entnommen werden kann.

### 6.1.3.2 Anpassungen des Transceivers zum Einsatz als SPS

Das Optikmodul wurde für den Einsatz als Transceiver des SPS modifiziert (Abbildung 6.8). Die White-Zelle wurde entfernt und durch eine eigens gefertigte ZBLAN-Multimode Faserdurchführung mit einem Faserkerndurchmesser von 400  $\mu\text{m}$  ersetzt. Dazu wurden FC/PC-Metallferrulen in eine durchbohrte M14-Schraube, die gleichzeitig mit einem O-Ring als Dichtung des Transceiver diente, mit Epoxidharz verklebt und anschließend die Faserendflächen poliert. Der Ausgang der MMF-Durchführung wurde schräg vor dem Detektor platziert, um Interferenzen zwischen Faserendfläche und Detektorfenster zu vermeiden. Hier ist darauf zu achten, dass die Endfläche der MMF direkt an der Detektorfläche positioniert ist, um eine homogene Ausleuchtung zu erreichen. Da in MMF unterschiedliche Moden angeregt werden können, kann es zu heterogenen Strahlprofilen kommen

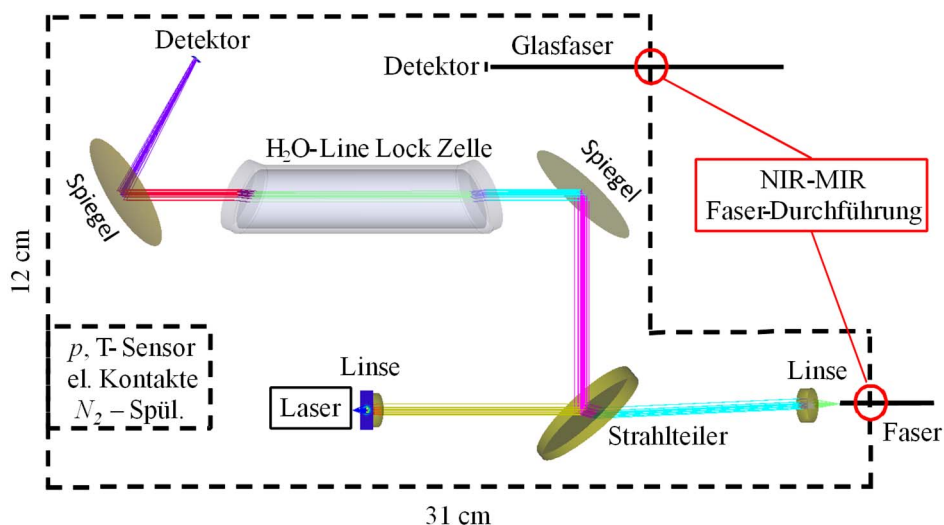


Abbildung 6.8: Modifikation der Sende- und Empfangseinheit für den Einsatz mit dem Single Port Sensor.

und somit zu ungewollten Signalschwankungen. Um für den Einsatz des minimalinvasiven Sensorkopfs möglichst viel Leistung zur Verfügung zu stellen, wurde der Strahlteiler für den Einsatz am Motor entfernt. Dies führte allerdings zu Interferenzen zwischen Faserendfläche und Laserdiode und somit zu Laserfeedback. Um das Laserfeedback zu unterdrücken wurde nur die Faserendfläche im richtigen Winkel poliert, so dass die Zirkoniumferrule einen anderen Winkel besaß und somit keine Rückreflexionen an der Ferrule zustande kommen können. Mit dieser Maßnahme konnte ein Rauschlevel von  $7 \cdot 10^{-4}$  bei einer mittlere optischen Leistung am Faserausgang von 3 mW erreicht werden. Der Transceiver bietet somit eine sehr gute Grundlage für die weitere Entwicklung des SPS und verhindert effizient die parasitäre H<sub>2</sub>O-Absorption im offenen Pfad der Faserkopplung.

### 6.2 Single Port Sensorkopf

---

Die Anforderungen an den minimalinvasiven Sensorkopf sind vielfältig, da dieser direkt in den Verbrennungsmotor verbaut wird. Folglich muss die Optik innerhalb des Sensorkopfs fest verbaut sein, um resistent gegen Vibrationen zu sein. Ebenso ist eine aktive Justierung der Optik aufgrund der geforderten Stabilität und des sehr begrenzten Raumes nicht möglich. Die Optik innerhalb des Sensorkopfs sollte so ausgelegt sein, dass es nicht zu parasitärer Absorption kommt, da ein aktives Spülen, ebenfalls aus Platzgründen, ausgeschlossen ist. Spektroskopisch wäre eine möglichst große Absorptionsstrecke und optische Komponenten mit möglichst geringer Reflexion wünschenswert. Der Sensor muss, je nach Motor, einem Druck bis 3 MPa und Spitzentemperaturen bis 2000 K standhalten. Die Optik soll in einem M12 Gewinde eingebaut werden – mittlerweile Standard für die Größe der Zündkerzen. Zudem sollte die Optik leicht skalierbar sein, um später eine weitere Verkleinerung zur Integration einer Zündfunktion zu ermöglichen. Darüber hinaus sollte die Optik möglichst resistent gegen Verschmutzung sein. Es sollte zudem eine auf eine einfache Handhabung bei Ein- und Ausbau des Sensorkopfes geachtet werden.

In der praktischen Umsetzung führen zahlreiche Faktoren zu Einschränkungen. Die Absorptionsstrecke ist durch die Motorgeometrie, insbesondere dem Abstand zwischen Kolben und Zündkerzenendfläche, limitiert. Auch die Wahl der Optiken und somit der Grenzflächen, die Reflexion und damit Interferenzen verursachen können, ist aufgrund des kleinen Motorzuganges begrenzt. Zu Beginn wurden mit Hilfe von Ray-Tracing Simulationen in Zemax diverse optische Konzepte untersucht. Gerade Konzepte mit sehr speziellen Freiformoptiken oder gefalteten Strahlengängen hätten die Empfindlichkeit des Sensors erhöhen können, da mit diesen eine möglichst große Absorptionsstrecke realisierbar gewesen wäre. Die Toleranz und Kostenanalyse dieser Systeme zeigte allerdings, dass die Integration eines solch komplexen optischen Aufbaus die Kosten des Projekts weit übersteigen würde. Zudem sind gerade die Fertigung von kleinen minimalinvasiven Optiken und der Einbau in einem M12-Gewinde mit engen Toleranzen sehr herausfordernd. Daher wurde ein einfacheres optisches Konzept angestrebt, das gleichzeitig auch weniger anfällig für Vibrationen ist.

Besonders robust gegenüber Schmutz und Vibrationen, zudem mit guten Fertigungstoleranzen und einfachen optischen Komponenten herstellbar, zeigte sich ein Konzept, das als Simulation in Abbildung 6.9 dargestellt ist. Die Laserstrahlung wird über eine ZBLAN-SMF mit einem Kerndurchmesser von 9 µm vom Transceiver zum Sensorkopf geleitet. Die Transferoptik – eine Plan-Konvex-Linse aus Quarzglas (Infrasil) – lenkt die Strahlung auf ein Reflexionstarget innerhalb des Brennraums des Motors. Das Reflexionstarget besitzt eine sphärische Oberfläche und fokussiert die reflektierte Strahlung zurück auf die Transferoptik. Dort wird das Licht anschließend auf die Endfläche einer ZBLAN-MMF mit Kerndurchmesser von 400 µm gelenkt. Diese Empfangsfaser leitet



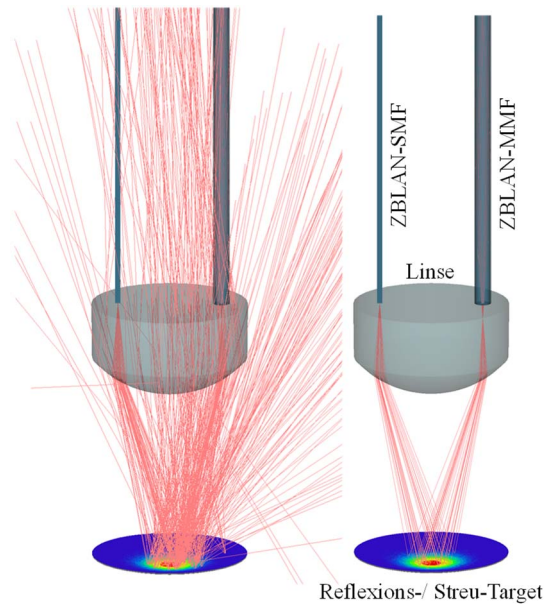


Abbildung 6.9: Simulation des Single Port Sensors mit sauberen/reflektierenden Target und verschmutztem/streuenden Target.

die Strahlung wieder zurück zum Detektor innerhalb der Sende- und Empfangseinheit. Auf der Empfangsseite bietet eine MMF gegenüber einer SMF wesentliche Vorteile. Die Faser besitzt aufgrund des viel größeren Durchmessers bessere Eigenschaften für die Lichteinkopplung, speziell bei zurückgestreuter Strahlung und das reflektierte Strahlprofil muss nicht zwingend mit dem Profil einer einzigen Mode übereinstimmen, um ein hohe Koppeffizienz zu erreichen. Der Nachteil möglicher Intensitätsschwankungen auf dem Detektor wurde, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, durch direkte Positionierung der Faserendfläche vor dem Detektor minimiert. Die vorgestellte optische Umsetzung ermöglicht eine Absorptionslänge von 21 mm.

Abbildung 6.9 zeigt zwei Konfigurationen der Simulation. Im rechten Teil der Abbildung ist der Strahlengang mit reflektierendem (sauberen) Reflexionstarget zu sehen. Die divergente Strahlung aus der SMF wird durch die nichtzentrische Anordnung der Faser zur speziell optimierten Linse auf das Target gelenkt. Durch die konvexe Krümmung des Targets wird die einfallende Strahlung mit Hilfe der nichtzentrischen Positionierung der MMF auf deren Faserendfläche fokussiert. Die maximale Gesamttransmission des Sensorkopfs beträgt 79 % mit einem vollständig reflektierenden Target. Nimmt man hingegen eine streuende Oberfläche als Reflexionstarget – dies entspricht einem verschmutzten Target im Motor –, ergibt sich unter der Annahme eines Lambertschen-Streuwinkels von  $180^\circ$  eine Transmission des Sensorkopfes von 16 % (Abbildung 6.9, links). Diese Leistung ist ausreichend, so dass selbst mit einem mäßig verschmutzten Sensor Messungen innerhalb des Motors möglich sind.

Die Transferoptik aus Quarzglas mit einer Stärke von 3,5 mm bietet ausreichend Schutz und Stabilität für die rauen Motorbedingungen. Da die Fasern direkt mit der Linse verbunden sind, besitzt die optische Konfiguration keine freien Strahlengänge und schließt damit parasitäre Absorption im Sensorkopf vollständig aus.

Die Position der Fasern, die Form der Linse sowie den Radius des Targets wurden mit Hilfe der Simulation für eine bestmögliche Transmission optimiert. Da das optische System nicht bzw. nur minimal beim Aufbau justiert werden kann, mussten die Toleranzen für die Positionierung der optischen Elemente auf die Fertigungstoleranzen des mechanischen Gehäuses übertragen werden.

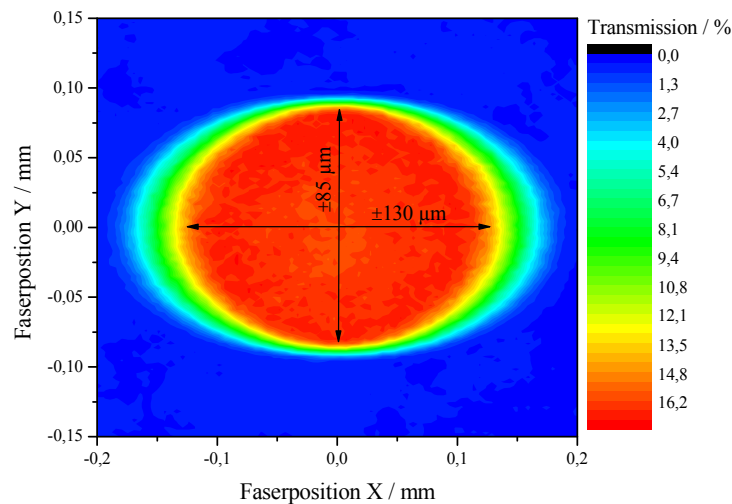


Abbildung 6.10: Toleranzanalyse der Sendefaserposition auf der planen Linsenoberfläche.

Um dies zu Überprüfen wurden ausführliche Toleranzberechnungen durch Variationsrechnungen innerhalb der Simulation durchgeführt. Besonders wichtig sind hierbei die Positionen der Faserendflächen auf der planen Seite der Quarzlinse. Exemplarisch für die Toleranzberechnungen ist die Transmission bei vollständig streuendem Reflexionstarget im Verhältnis zur Faserposition auf der Linsenoberfläche in Abbildung 6.10 zu sehen. Hierbei ist der Transmissionsgrad farblich kodiert. Die Toleranz für die Faserposition von  $\pm 130 \mu\text{m}$  bzw.  $\pm 85 \mu\text{m}$  sind sehr gut auf die Fertigungstoleranzen des mechanischen Gehäuses übertragbar.

Die Fertigung eines solchen integrierten Bauteils bringt trotz der größeren optischen Toleranzen Schwierigkeiten mit sich. Da zudem nur eine minimale aktive Justierung für den Aufbau erfolgen kann ist das mechanische Design nicht nur für die Positionierung sondern auch für die Machbarkeit des gesamten Aufbaus wichtig. So muss beim mechanischen Konzept auch der serielle Aufbau der Faser berücksichtigt werden. Abbildung 6.11 zeigt den Aufbau der Sendefaser innerhalb des Sensorkopfs, die bis auf die Faserferrule identisch mit der Empfangsfaser ist. Die Faser wurde mit einem speziellen optischen Epoxidharz (EPO-TEK 353 ND) in der Zirconium-Ferrule verklebt. Zum Schutz wurden die sehr empfindlichen ZBLAN-Fasern nach der Ferrule in einen Kunststoffschlauch eingebettet. Nach dem Aushärten des Klebers wurde wiederum die Faserferrule mit der Metallhülse (Messing), verklebt. Das Loch im Messingstab ist azentrisch erodiert, um über die Drehung der Fasereinheit eine minimale Justage der Faserendfläche auf der Linse zu ermöglichen. Das Ende der Metallhülse wurde mit Kevlarfaser zur Zugentlastung und Standardfaserkonfektionierung angeschlossen. Das andere Faserende wurde mit einem FC/APC-Stecker zum Anschluss an den Transceiver bestückt – die MMF-Empfangsfaser besitzt einen FC/PC-Stecker. Beide Faserenden wurden danach mit einem standardisierten Verfahren optisch poliert.

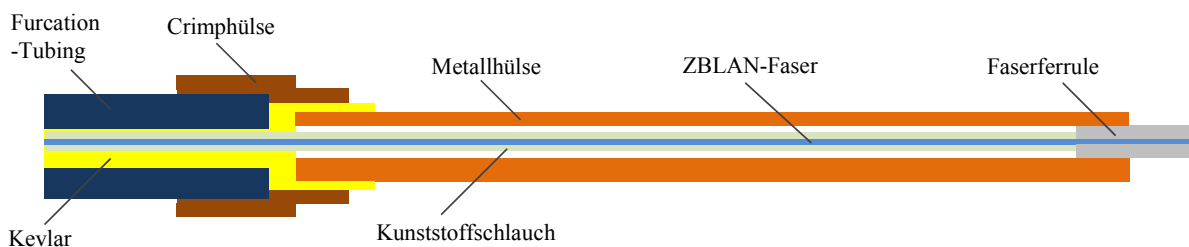


Abbildung 6.11: Schematischer Aufbau der Sende- und Empfangsfaser innerhalb des Sensorkopfs.

Das Gehäuse des Sensorkopfes besteht ebenfalls aus Messing. Edelstahl ist aufgrund der besseren Stabilität gegen Korrosion und Wärmebeständigkeit für eine finale Lösung besser geeignet, führt aber zu erheblich höheren Fertigungskosten. Für eine Validierung des Systems hatte dies jedoch keine negativen Auswirkungen. Abbildung 6.12 zeigt die CAD-Zeichnung des Single Port Sensorkopfes mit dem entsprechenden optischen Aufbau. Das Messinggehäuse mit M12-Gewinde hat eine Länge von 50 mm. Die Quarzglaslinse mit einem Durchmesser von 6 mm ist innerhalb des Sensorkopfes versenkt, eingepresst und verklebt. Die Linse hat eine große Auflagefläche für die nötige Druckstabilität, so dass die Klebung lediglich als Dichtung fungiert. Der Epoxidharz 353 ND ist bis 350°C temperaturstabil und hält Spitzentemperaturen bis 500°C stand. Da die Linse das entscheidende Element für die Druck- und Temperaturstabilität des Sensorkopfes darstellt, ist eine saubere und stabile Verarbeitung der Komponenten entscheidend. Für einen späteren finalen Sensor aus Edelstahl wäre eine Dichtung aus Glaslot aufgrund der besseren Temperaturbeständigkeit vorzuziehen. Anschließend wird der Halter, in dem das Reflexionstarget befestigt ist, auf den Sensorkopf geschoben und mit Madenschrauben arretiert. Das Target besteht aus Aluminium mit einer gedrehten konkaven Oberfläche. Die Faserendfläche wird ebenfalls mit der Linsenoberfläche und die Metallhülse mit dem SPS-Körper verklebt. Bevor der Kleber aushärtet, ist eine minimale Feinjustage über die azentrische Anordnung der Faserferrulen möglich. Nach der aktiven Justage werden die Metallhülse über Madenschrauben arretiert und der Epoxidharz bei 100°C 10 min lang ausgehärtet. Für die Stabilität wäre das Verkleben der Metallferrule bereits ausreichend, durch das zusätzliche Verkleben der Faserendfläche mit der Linse wird parasitäre Absorption an dieser Stelle verhindert. Als zusätzliche Sicherung werden die Madenschrauben und der Halter mit Epoxidharz vergossen.

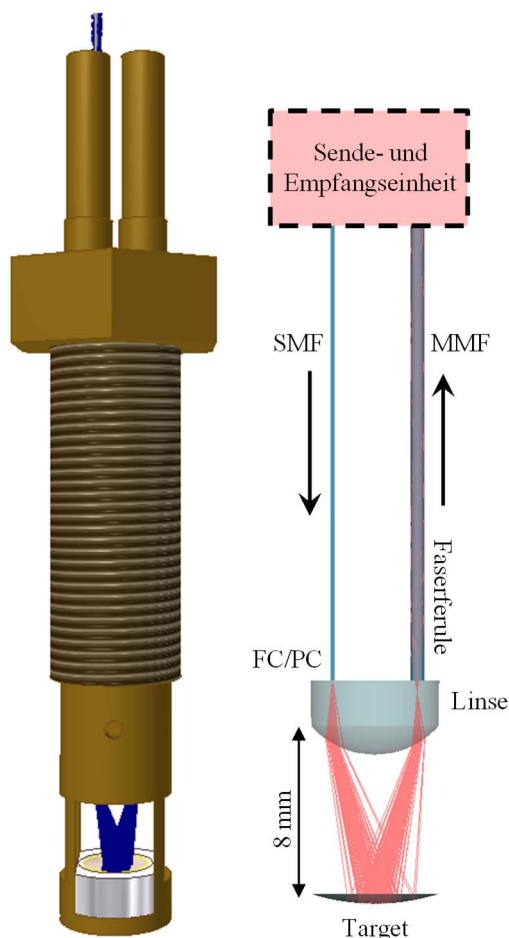


Abbildung 6.12: 3D CAD Model und Simulation des Single Port Sensors.

Nach der aktiven Justage werden die Metallhülse über Madenschrauben arretiert und der Epoxidharz bei 100°C 10 min lang ausgehärtet. Für die Stabilität wäre das Verkleben der Metallferrule bereits ausreichend, durch das zusätzliche Verkleben der Faserendfläche mit der Linse wird parasitäre Absorption an dieser Stelle verhindert. Als zusätzliche Sicherung werden die Madenschrauben und der Halter mit Epoxidharz vergossen.

Der fertig aufbaute und einsatzfähige Single Port Sensor ist in Abbildung 6.13 gezeigt. Die Gesamttransmission des Sensorkopfes wurde mit 70 % bestimmt und liegt damit nur leicht unter dem simulierten Maximalwert von 73 %, was evtl. auf das nicht perfekt optisch polierte Reflexionstarget zurückzuführen ist, wodurch Streuverluste verursacht werden.

Mit der Entwicklung und der Fertigung des minimalinvasiven Single Port Sensors steht somit ein Prototyp für die Validierung im Labor und vor allem auch im Motor zu Verfügung. Das kostengünstige und sehr robuste optische und mechanische Design bietet zudem die Möglichkeit einer weiteren Miniaturisierung. Durch leichte Änderung der Linsengeometrie, speziell der Linsenkrümmung, ist es möglich, die Faserenden näher zusammensetzen und somit zukünftig eine Zündfunktion zu integrieren.



Abbildung 6.13: Einsatzfähiger Prototyp des Single Port Sensorkopfs. Unten beträgt der Durchmesser 10 mm und oben entspricht er einem M12-Gewinde. Die Gesamtlänge ohne Fasern beträgt 55 mm

### 6.3 Aufbau eines leistungsstarken Datenerfassungssystems

Die benötigte Zeitauflösung für die H<sub>2</sub>O-Bestimmung innerhalb des Verbrennungsmotors von mindestens 250 µs macht den Aufbau eines schnellen Datenerfassungssystems (DAQ) nötig. Dabei muss nicht nur das dTDLAS-Signal erfasst werden, sondern auch die nötigen Signale für die Synchronisation des Lasersignals mit dem Motorprüfstand. Der schematische Aufbau dieses DAQ-Systems mit den entsprechenden Kanälen ist in Abbildung 6.14 dargestellt.

Die Basis bildet ein PXIe-Modul von National Instruments (PXIe 1073) welches bis zu fünf ADCs aufnehmen kann. Eine einzelne ADC ist nicht ausreichend, so dass der hohen Datenrate wegen, die Signale auf mehrere verschiedene ADCs verteilt werden mussten. Eine ADC-Karte (PXIe 5122) mit bis zu 100 MSamples/s und einer 14 bit Auflösung dient dazu das dTDLAS-Signal und das dazugehörige Trigger-Signal des Funktionsgenerators kontinuierlich zu erfassen. Aufgrund der hohen Modulationsfrequenz des Lasers von 10 kHz kann die Trennung der einzelnen Messungen (Scans) erst

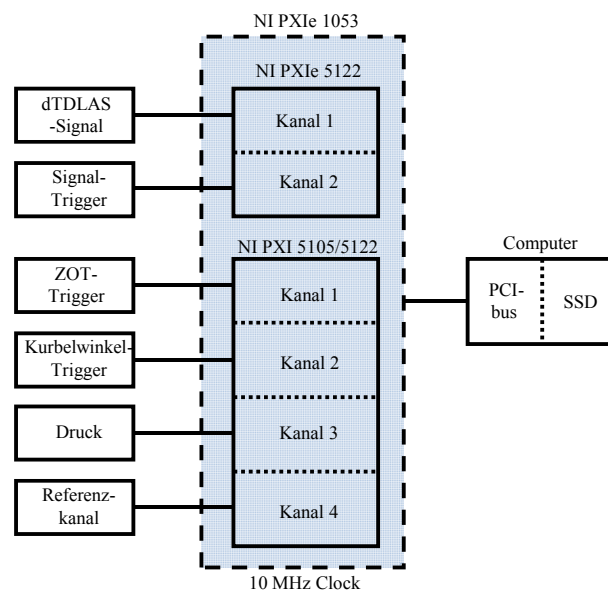


Abbildung 6.14: Schematischer Aufbau der schnellen Datenerfassung für kurbelwinkel aufgelöste dTDLAS-Messungen im Verbrennungsmotor.

im Anschluss erfolgen. Mit der gewählten Samplerate von 33,3 MSample/s werden 1666 Messpunkte für die steigende Rampe erfasst, so dass diese ausreichend spektral aufgelöst werden kann.

Für die Synchronisation werden die Trigger des oberen Totpunktes bei Zündung (ZOT) des Motors sowie der Kurbelwinkel-Trigger mit einer Auflösung von  $0,2^\circ\text{KW}$  mit einem zweiten ADC (PXIe 5122 oder PXI 5105) aufgezeichnet. Weiterhin ist es möglich den Druck, Temperatur und einen Referenzkanal ( $\text{H}_2\text{O}$ -Referenzzelle innerhalb des Transceivers) zu erfassen. Da die Trigger- und Drucksignale mit einer geringeren zeitlichen Auflösung erfasst werden können, genügt eine Samplerate von 5 MS/s. Mit dieser Konfiguration fiel eine Datenmenge von bis zu 132,5 MB/s an, die gespeichert werden müssen. Um dies zu ermöglichen wurden die Daten über den PCI-Bus des Computers direkt auf eine Solid-State-Disk (SSD) mit einer theoretischen Schreibgeschwindigkeit von 500 MB/s gespeichert. Die ADC-Karten wurden für eine synchrone Aufnahme vor jeder Messung auf die 10 MHz Referenzfrequenz des PXI 1073 Gehäuses synchronisiert, da sonst die Zuordnung der einzelnen Messpunkte nicht möglich wäre.

Die Zuordnung der dTDLAS-Messungen/Scans zum jeweiligen Kurbelwinkel sowie Druck und Temperatur und die allgemeine Synchronisation mit dem Prüfstand werden nachfolgend kurz erläutert. Zuerst findet mit dem aufgezeichneten Modulations-Trigger eine Trennung des Detektorsignals in einzelne Scans statt. Der Start der Messreihe wird durch Ausgabe des ersten ZOT-Triggers vom Prüfstand angegeben, um einen gemeinsamen Bezugspunkt zwischen Spektrometer und Prüfstand herzustellen. Vom Prüfstand werden zusätzlich zwei Trigger ausgegeben, über die die Zuordnung der Scans zum Kurbelwinkelgrad realisiert wird. Ein Trigger wird zum ZOT ausgegeben, ein weiterer Trigger alle  $0,2^\circ\text{KW}$  (Kurbelwinkel-Trigger/Indizier-Trigger). Über das bekannte Verhältnis der Datenraten beider ADC-Karten kann die Messung zum Zeitpunkt des ZOT -Triggers bestimmt werden. Diesem wird dann der entsprechende Kurbelwinkel von  $0^\circ\text{KW}$  zugeordnet. Für den nächsten Scan wird die Anzahl der vergangenen Indizier-Trigger bestimmt, um den zum Scan gehörenden Kurbelwinkel zu ermitteln. Dieses Verfahren wird bis zum nächsten gemessenen ZOT-Trigger fortgesetzt und dann wiederholt. Die Messung des Druckverlaufs wird über den Prüfstand realisiert und dort separat gespeichert. Die Einzelmessung wird anschließend über den Kurbelwinkel dem zugehörigen Druckwert zugeordnet. Sollte die Kurbelwinkelauflösung des Scans höher sein als die vom Prüfstand, findet eine lineare Interpolation statt. Die Temperatur kann sowohl über eine adiabatische/polytrope Berechnung aus dem Druck erfolgen oder, wenn verfügbar, auch separat von externen Quellen eingelesen werden. Eine genaue Beschreibung zur Temperaturbestimmung findet sich im Abschnitt 6.5. Für die Umsetzung der Datenerfassung und späteren Datenbearbeitung wurde ein spezielles Programm in LabView entwickelt.

### 6.4 Validierung des Laserhygrometers

---

Nach der erfolgreichen Fertigung des funktionsfähigen SPS-Prototyps im Maßstab 1:1, wurde der optische und spektroskopische Aufbau validiert, um die Funktionalität des minimalinvasiven Laserhygrometers zu garantieren, bevor dieser im Motorprüfstand eingesetzt werden kann. Hierbei wurden die kalibrierungsfreie  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationsbestimmung, die optische Auflösung sowie die Präzision des Sensors unter möglichst motorähnlichen Bedingungen untersucht. Des Weiteren wurde der Sensorkopf Vibrationen bzw. Stößen ausgesetzt, um die Stabilität des optischen Aufbaus zu bestätigen. Zuvor war bereits eine erste erfolgreiche Validierung des optischen Konzepts mit einem ersten Prototyp im Maßstab 2:1 [175] durchgeführt worden.

---

**Konfiguration des SPS**


---

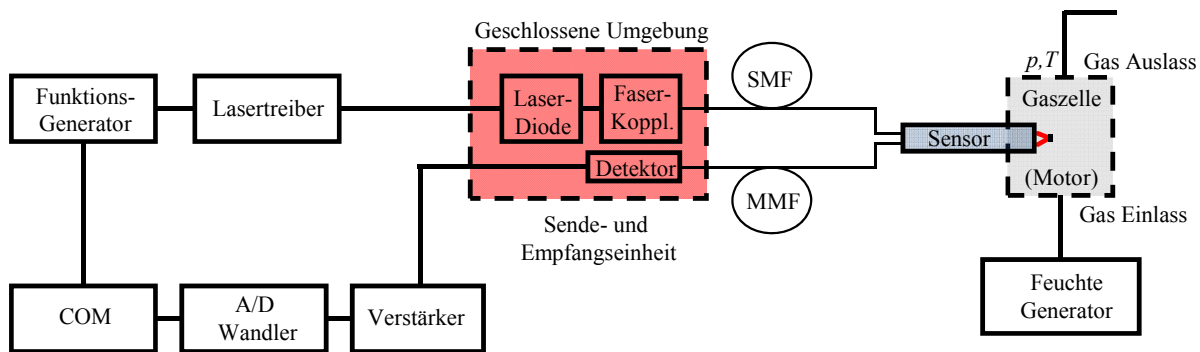


Abbildung 6.15: Schematischer Aufbau des Laserhygrometers. Der minimalinvasive Sensorkopf ist durch eine speziell entwickelte doppelte Faserkopplung von Laser, Detektor und Elektronik entkoppelt.

Der schematische Aufbau des gesamten Laserhygrometers ist in Abbildung 6.15 zu sehen und wird nachfolgend noch einmal kurz zusammengefasst. Der Funktionsgenerator (LeCroy 1104) erstellt eine dreiecksförmige Modulation mit einer Frequenz von 10 kHz. Diese Spannungsmodulation wird durch den Lasertreiber (SRS LDC 501) in eine Strommodulation umgewandelt und damit die DFB-DL von Nanoplus, um die Zielwellenlänge 2551 nm der H<sub>2</sub>O-Absorptionslinie 716-817 abzustimmen. Laser, Faserkopplung und Detektor sind in die entwickelte Sende- und Empfangseinheit eingebettet. Die Laserstrahlung wird über eine ZBLAN-SMF zum minimalinvasiven Sensorkopf transportiert und das dTDLAS-Signal nach der Absorption mit einer ZBLAN-MMF zurück zum Transceiver geleitet. Der Photostrom des InGaAs-Detektors wird mit einem rauscharmen Transimpedanz-verstärker (Femto DHPKA 100) verstärkt und in ein Spannungssignal umgewandelt. Hierbei hängt die detektierbare Grenzfrequenz von der Kapazität des Detektors und dem TIA ab und war für die nachfolgend gezeigten Messungen stets größer 1 MHz. Das Spannungssignal wird dann mit dem entwickelten Datenerfassungssystem für die anschließende Auswertung des dTDLAS-Signals digitalisiert. Der Sensorkopf wurde für die Validierung in eine druckdichte Messzelle eingeschraubt.

---

**Auswertung des dTDLAS-Signals**


---

Das dTDLAS-Signal wurde nach der Digitalisierung mit dem in Kapitel 2 dargestellten Algorithmus ausgewertet. Aufgrund der sehr guten Isolation bzw. der geringen Querempfindlichkeit des gewählten Absorptionsübergangs genügte, selbst bei hohen Temperaturen und hohem Druck, das Anpassen eines Voigtprofils, so dass auf ein Multi-Voigt-Fit-Prozess – wie er bei der Absorptionslinie um 1370 nm verwendet wird (siehe Kapitel 4) verzichtet werden konnte. Als Linienparameter für die Anpassung mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus wurden, bis auf die Selbstverbreiterung, die in Kapitel 3 eigens ermittelten Werte der Fremdverbreiterung, Temperaturkoeffizienten und der Linienstärke verwendet. Der Wert der Selbstverbreiterung wurde aus HITRAN-2012 entnommen. Aufgrund der schnell und stark schwankenden Parameter innerhalb des Motors und damit der zu erwartenden kleineren SNR, wurden auch für die Validierung in der Testzelle die Gauß- und die Lorentzbreite des Voigtprofils mit den ermittelten Druck- und Temperaturwerten berechnet, was zu einem stabileren Fit-Prozess führt. Weiterhin konnte aufgrund der hohen Stabilität der verwendeten Diodenlaser die Linienposition ebenfalls festgehalten werden, so dass lediglich die Linienfläche als freier Fit-Parameter blieb. Die Linienposition wurde hierbei zuerst bei guter Signalqualität bestimmt und je nach Druck mit der in HITRAN-2012 hinterlegten Druckverschiebung nachgeführt. Ein Polynom 3. Ordnung diente als Basislinie bzw. zur Korrektur von Transmissionsschwankungen.

Um den im Maschinenbau speziell bei den Motorentwicklern verwendeten Einheiten Rechnung zu tragen und da es bei den hier vorliegenden hohen Konzentrationen zweckdienlich ist, wird nachfolgend die H<sub>2</sub>O-Konzentration statt in mol/mol in Vol.-% angegeben. Siehe hierzu auch Abschnitt 2.2.1 in den theoretischen Grundlagen.

---

### Ergebnisse der Validierung

---

Im ersten Schritt der Validierung wurde die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems zur Bestimmung der H<sub>2</sub>O-Konzentration bis zu einem Druck von 0,5 MPa unter motornahen Bedingungen untersucht. Bei diesen Messungen konnte auch die Dichtigkeitsprüfung des Sensorkopfes erfolgen. Die Bedingungen entsprechen je nach Motoreinstellung etwa einem Bereich in der Kompressionsphase von -180°KW (unterer Totpunkt, UT) bis -40°KW. Um den Sensor unter möglichst motornahen Bedingungen zu validieren, betrug die Modulationsfrequenz des Sensors, wie bei den späteren Messungen am Prüfstand, 10 kHz und somit einer Zeitauflösung von 100 µs mit einer Abstimmtiefe von 2,3 cm<sup>-1</sup>. Weiterhin musste ein Gasgemisch mit einer H<sub>2</sub>O-Konzentration von 1 – 10 Vol.-% generiert werden, was den zu erwartenden Bedingungen entspricht. Hierzu wurde trockene Luft unter Raumtemperatur im Wasserbad gesättigt. Die erreichbare Wasserdampfkonzentration ist dabei von der Temperatur, Druck und dem durch den aufbaubedingten Sättigungsgrad abhängig und daher nicht für alle Druckstufen stabil. Dadurch verringerte sich die Wasserdampfkonzentration mit steigendem Druck. Für die Validierung wurde der Druck schrittweise von 0,1 MPa auf 0,5 MPa erhöht und damit die H<sub>2</sub>O-Konzentration von 2,3 Vol.-% auf 0,047 Vol.-% reduziert. Die Variation der H<sub>2</sub>O-Konzentration war hierbei kein Hindernis, da nur die Signalqualität bewertet werden sollte.

Um den in Kapitel 2 vorgestellten dTDLAS-Algorithmus anwenden zu können müssen die schnellen Änderungen von Druck und Temperatur innerhalb des Motors über einen Scan konstant gehalten werden. Dies erfordert, je nach Drehzahl des Motors, eine Zeitauflösung von 100 µs, die durch eine Modulationsfrequenz von 10 kHz erreicht wird. Allerdings muss dadurch auf ein Blockmittel der einzelnen Messungen verzichtet werden, da sich die Randbedingungen von Scan zu Scan bereits deutlich ändern können – speziell am Ende der Kompressionsphase. Folglich kann das elektronische Rauschen nicht durch ein Blockmittel gefiltert werden. Somit wurde auch für die Validierung auf ein Mittel verzichtet

Die Ergebnisse des ersten Validierungsschrittes sind in Abbildung 6.16 zusammengefasst. Im oberen Teil sind jeweils die Messdaten (schwarze Punkte) und das angepasste Voigt-Profil (rote Linie) dargestellt. Im unteren Teil ist jeweils das Residuum zu sehen. Der Druck und damit H<sub>2</sub>O-Konzentration wurden bei den einzelnen Messungen variiert. Die Temperatur konnte im Laboraufbau nicht den Motorbedingungen nachempfunden werden und betrug konstant 21°C. Bei einem Druck von 0,1 MPa und einer Konzentration von 2,3 Vol.-% wurde eine SNR von 40 erreicht, was einer theoretischen Nachweisgrenze von 0,058 Vol.-% entspricht und damit die geforderte Auflösung an den Sensor erfüllt. Deutlich zu erkennen ist die Druckverbreiterung der Absorptionslinie. Bei einem Druck von 0,5 MPa kann das Absorptionsprofil bei einer Modulationsfrequenz von 10 kHz mit dem DFB-DL nicht mehr vollständig erfasst werden. Durch die Berechnung der Druck- und Temperaturverbreiterung ist es in diesem statischen Fall trotzdem möglich die Linienfläche und damit die Konzentration zuverlässig zu ermitteln. Hier sank die Konzentration auf 0,047 Vol.-% und ein SNR von 13 konnte erzielt werden. Das Rauschen – die einfache Standardabweichung des Residuums – zeigte sich konstant bei  $3,5 \cdot 10^{-3}$  ( $1\sigma$ ). Das elektronische Rauschen ist der dominante Anteil im Residuum, jedoch ist auch ein hochfrequenter Fringe zu sehen, dessen Ursache auf die FC/PC-Faserkopplung der Multimodefaser zurückzuführen ist. Bevorzugt werden eigentlich FC/APC-Kopplungen eingesetzt, da der schräge Faseranschliff zuverlässig Rückreflexionen aus der Faser

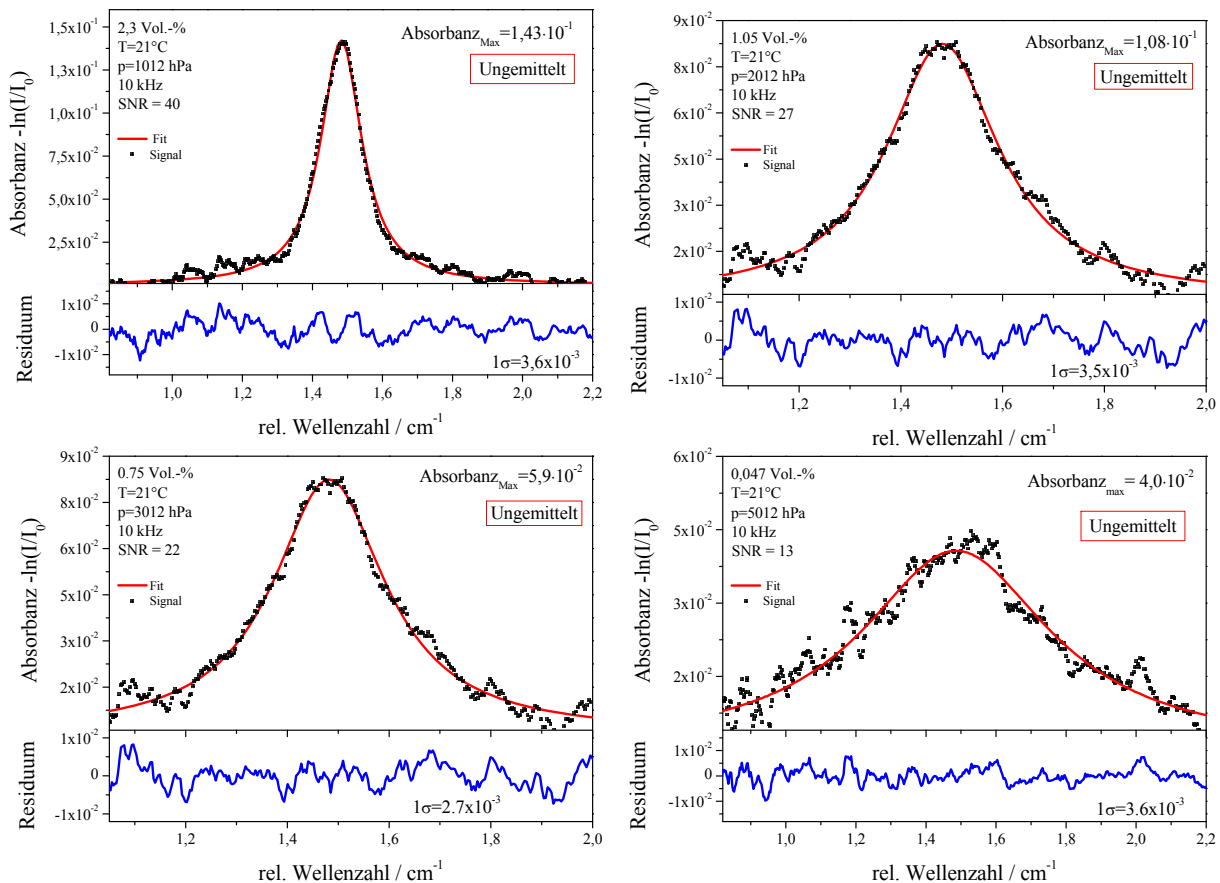


Abbildung 6.16: Einzelne  $H_2O$ -Messungen mit dem minimalinvasiven dTDLAS-Sensor. Die Messung ist ungemittelt, um eine Zeitauflösung von  $100 \mu s$  zu erreichen.

auskoppelt und somit Fringes vermeidet. Jedoch sind für MMF keine Faserferrulen mit APC-Konfiguration erhältlich. Die Amplitude dieses Fringes liegt im Bereich von  $10^{-4}$  und ist gegenüber dem elektronischen Rauschen zu vernachlässigen. Zudem wird der Einfluss eines hochfrequenten Fringe durch den Fit-Algorithmus, der als Mittel über die vielen Minima und Maxima fungiert, reduziert. Das Signal des Sensors bei einer Druck- und Konzentrationsstufe zeigte sich trotz angewandter Vibration und leichten Stößen stabil. Weiter wurde der Sensorkopf einem Druck von 3 MPa ausgesetzt. Der Druck wurde stabil gehalten und so die geforderte Druckstabilität und Dichtigkeit an den Sensor erfüllt.

Als nächster Schritt wurde die Stabilität und Linearität der  $H_2O$ -Messung untersucht. Hierfür wurde ein Feuchtegenerator (Thunder Scientific 3900) verwendet, mit dem es möglich ist, sehr stabil (1 %) Konzentrationen von  $10^{-4}$  - 1 Vol.-% zu generieren. Der Generator basiert auf dem Zwei-Druck-Generator-Prinzip. Hierbei hängt die generierte Feuchte von der Gleichgewichtseinstellung auf der Basis der Dampfdruckgleichung des Wassers ab. Trockene Luft wird mit bestimmtem Druck über eine Oberfläche von Eis mit  $H_2O$  angereichert. Für die Validierung wurden mit diesem Generator  $H_2O$ -Konzentrationen zwischen 0,2 Vol.-% und 1 Vol.-% hergestellt und ohne vorherigen Vergleich mit der Quelle mit dem Laserhygrometer ermittelt. Die Vergleichsmessung ist in Abbildung 6.17 dargestellt. Hiermit konnte die kalibrierungsfreie dTDLAS-Methode in Zusammenhang mit dem entwickelten Spektrometer eindrucksvoll unter Beweis gestellt werden. Dies zeigt sich besonders in der linearen Regression die mit einer Steigung von 0,999, nahe an dem perfekten Wert von 1,0, ermittelt werden konnte.



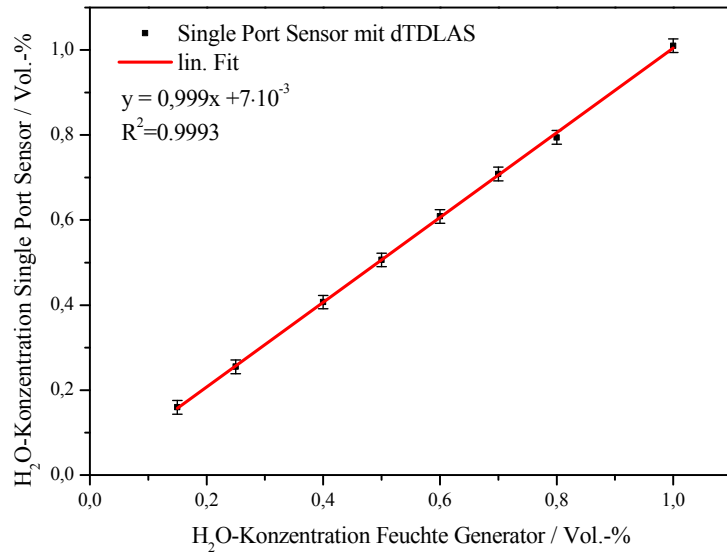


Abbildung 6.17: Untersuchung der Messgenauigkeit des Laserhygrometers im Vergleich mit einem Feuchtegenerator. Die sehr gute Übereinstimmung resultiert in einer Steigung der linearen Regression von 0,999.

Für die Untersuchung der Stabilität des Sensors wurde eine konstante Konzentration von 1 Vol.-% eingestellt und über einen Zeitraum von 60 min gemessen (Abbildung 6.18, links). Um die Datenmenge bei der 10 kHz-Messung zu reduzieren wurde nur jeder 10te Scan über die 60 min gespeichert. Es wurde bewusst auf eine Mittelung über mehrere Scans verzichtet, da dies aufgrund der angestrebten Zeitaufösung in den späteren Versuchen am Motorprüfstand auch nicht möglich ist. Die Präzision des Sensors ergibt sich aus der einfachen Standardabweichung dieser Zeitreihe mit 0,016 Vol.-% und zeigt die gute Stabilität des Laserhygrometers. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Häufigkeitsverteilung dieser Messung zu sehen, die einer Normalverteilung entspricht. Somit können etwaige Drifts durch den Sensor oder auch durch den Feuchtegenerator mit der gegebenen Nachweisgrenze ausgeschlossen werden.

Die Normalverteilung der Messung deutet zudem auf das charakteristische weiße Rauschen der Messung hin, welches durch Mitteln des Messwertes deutlich reduziert werden kann. Wie bereits erwähnt ist dies für spätere Messungen nicht realisierbar, es ist jedoch für die Charakterisierung des Sensors nützlich das maximal sinnvolle Mittel in Form einer Allan-Varianz zu untersuchen. Dies

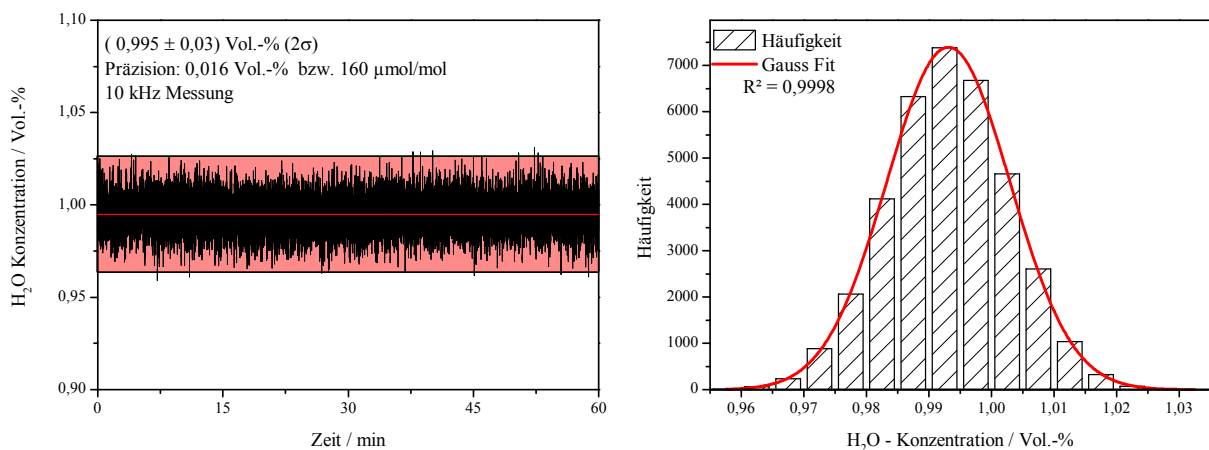


Abbildung 6.18: Stabilitätsmessung mit 10 kHz über 60 min bei einer Konzentration von 1 Vol.-% (links). Deutliche Normalverteilung der Messwerte mit einer Präzision von 0,0160 Vol.-%.

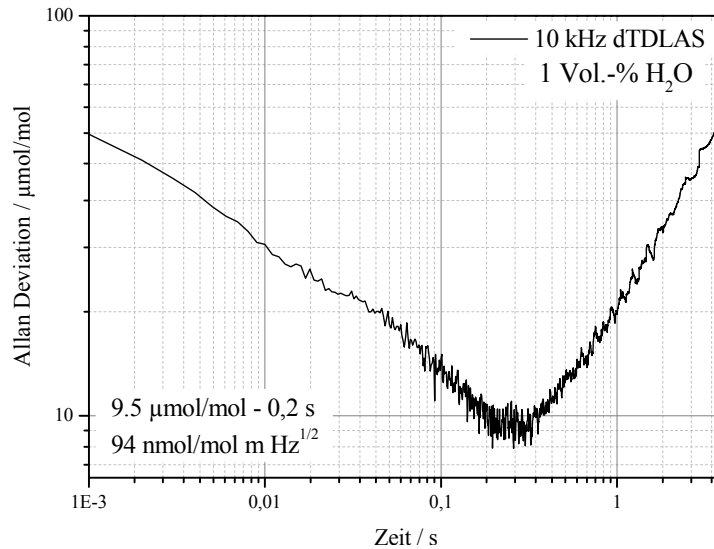


Abbildung 6.19: Allan-Varianz der Stabilitätsmessung. Bei einer möglichen Mittelung könnte eine normierte Detektionsgrenze von  $9,4 \cdot 10^{-6}$  Vol.-% erreicht werden.

ermöglicht die Angabe einer normierten Detektionsgrenze, die einen Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Absorptionsspektrometer ermöglicht (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Nachweisgrenze ist als das Minimum der Allan-Varianz definiert. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Eine Mittelung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration über 0,2 s – das entspricht etwa 2000 Einzelmessungen – ergibt als Nachweisgrenze  $9,5 \cdot 10^{-4}$  Vol.-% ( $9,5 \mu\text{mol/mol}$ ) bei einer Absorptionslänge von 21 mm. Durch die Normierung auf Zeit und Absorptionslänge erhält man die normierte Detektionsgrenze von  $9,4 \cdot 10^{-6}$  Vol.-%  $\cdot \text{m} \cdot \text{Hz}^{1/2}$  ( $94 \text{ nmol/mol} \cdot \text{m} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ ). Bei einem Vergleich mit anderen Spektrometern sollte jedoch immer darauf geachtet werden, dass die Allan-Varianz für verschiedene Konzentrationen sehr unterschiedlich sein kann, da diese prinzipiell nur am Validierungspunkt gültig ist [143].

### Berechnung der Unsicherheit

Die Unsicherheiten ( $1\sigma$ ) des Laserhygrometers wurden nach GUM berechnet [154]. Tabelle 3.1 zeigt das Unsicherheitsbudget, wobei die größten Einflüsse von der per Fit ermittelte Linienfläche (55,2 %), die durch die Simulation erhaltene Absorptionslänge (26,1 %) und der Linienstärke (18,2 %) ausgehen. Dies zeigt, wie wichtig die Quantifizierung der spektralen Molekülparameter, wie Linienstärke und Druckverbreiterungskoeffizienten, mit geringen Unsicherheiten ist. Würde man die den Wert der Linienstärke aus HITRAN-2012 mit einer Unsicherheit von 10 % verwenden, erhöhten sich die Unsicherheit Sensors auf mindestens 10 %. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die angegebenen Unsicherheiten nicht notwendigerweise die Unsicherheiten im Verbrennungsmotor widerspiegeln. Speziell die Temperaturmessung innerhalb des Motors ist sehr komplex und mit deutlich höheren Unsicherheiten behaftet, als eine direkte Temperaturmessung an einer Labormesszelle.

Tabelle 6.1. Unsicherheitsbudget für die Laborvalidierung.

Größe	Name	Wert	Unsicherheit	Einfluss
$T$	Temperatur	294 K	0,2 K	0,0 %
$S(T_0)$	Linienstärke ( $T_0 = 296$ K)	$2,574 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1}(\text{Molek} \cdot \text{cm}^{-2})$	1,15 %	<b>18,2 %</b>
$p$	Druck	0,1012 MPa	0,2 kPa	0,0 %
$L$	Absorptionsstrecke	21 mm	0,5 mm	<b>26,1 %</b>
$A$	Linienfläche	$0,0318 \text{ cm}^{-1}$	2 %	<b>55,2 %</b>
<b>Ergebnis</b>				
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	<b>H<sub>2</sub>O-Konzentration</b>	<b>(2,38 ± 0,06) Vol.-%</b>	<b>2,7 %</b>	–

## 6.5 Einsatz am Motorprüfstand

Nach der erfolgreichen Validierung des In-situ-Laserhygrometers im Labor soll nun die Einsatzfähigkeit im Motor bewiesen werden. Dabei soll die Leistungsfähigkeit zur H<sub>2</sub>O-Konzentrationsbestimmung des Spektrometers unter realen Bedingungen, wie den sehr schnell variierenden Druck- und Temperaturbedingungen sowie den üblichen Motorvibrationen, getestet werden. Die ersten Untersuchungen wurden an einem Einzylinder-Forschungsmotor der Technischen Universität Darmstadt am Fachgebiet für Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM) durchgeführt (siehe Abbildung 6.20). Eine gute Übersicht über die Funktionsweise von Verbrennungsmotoren [176] und die Unterschiede zwischen optischen Forschungsmotoren und Serienmotoren ist in der Arbeit von J. Kashdan [177] zu finden.

Der Zylinderkopf des Motors verfügt über vier Ventile (dachförmig), hat einen Hubraum von 499 cm<sup>3</sup> und ein Kompressionsverhältnis von 8,5:1. Der Motor kann mit 800 und 1500 U/min betrieben werden und wird auf eine Temperatur von 60°C geheizt. Er verfügt, neben dem großen optischen Zugang der etwa für LIF-Messungen verwendet wird, über zwei weitere Zugänge. Die zusätzliche Indizierbohrung oberhalb des Zylinderrings bietet allerdings nicht ausreichend Platz für den Einsatz des SPS, so dass die Standardbohrung der Zündkerze verwendet wurde. Da der Sensorkopf jedoch noch nicht über eine Zündfunktion verfügt, wurde dieser Schritt der Validierung im geschleppten Betrieb des Motors durchgeführt. Hierbei wird der Motor extern von dem Elektromotor der Motorbremse angetrieben. Das Viertakt-Prinzip wird in diesem Modus beibehalten, jedoch entfallen die Kraftstoffeinspritzung, die Zündung und damit auch die Verbrennung. Allerdings erlaubt der geschleppte Betrieb eine deutlich einfachere Berechnung der für die dTDLAS benötigten Gastemperatur im Brennraum. Zudem ist ein Vergleich der H<sub>2</sub>O-Konzentration der Ansaugluft mit der im Brennraum gemessenen Feuchte möglich. Der Sensor ist dafür ausgelegt die H<sub>2</sub>O-Konzentration in der Kompressionsphase des Motors zu bestimmen, um so eine spätere AGR-Berechnung zu ermöglichen. Die Bedingungen im Vergleich zum gefeuerten Betrieb unterscheiden sich dabei während der Kompression sowohl in der Gasmatrix als auch in der Temperatur. Da die ausgewählte Absorptionslinie eine hervorragende Isolierung bzw. sehr geringe Querempfindlichkeit gegen andere verbrennungsrelevante Gase aufweist, ist eine sinnvolle Validierung des entwickelten Sensors auch im geschleppten Betrieb möglich.

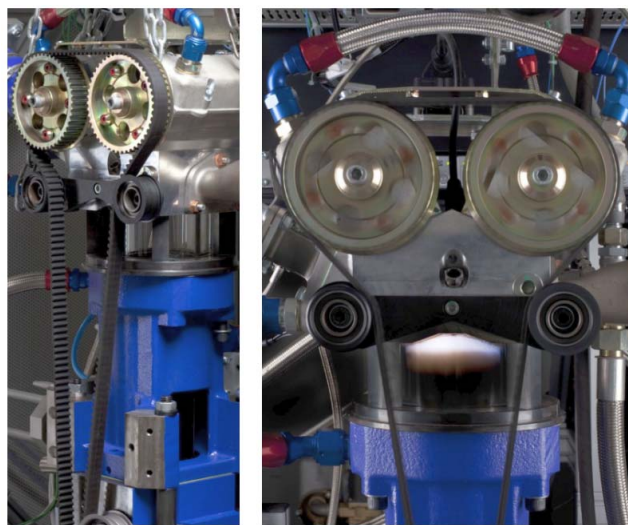


Abbildung 6.20: Einzylindermotor am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM). (Foto: TU Darmstadt, Katrin Binner)

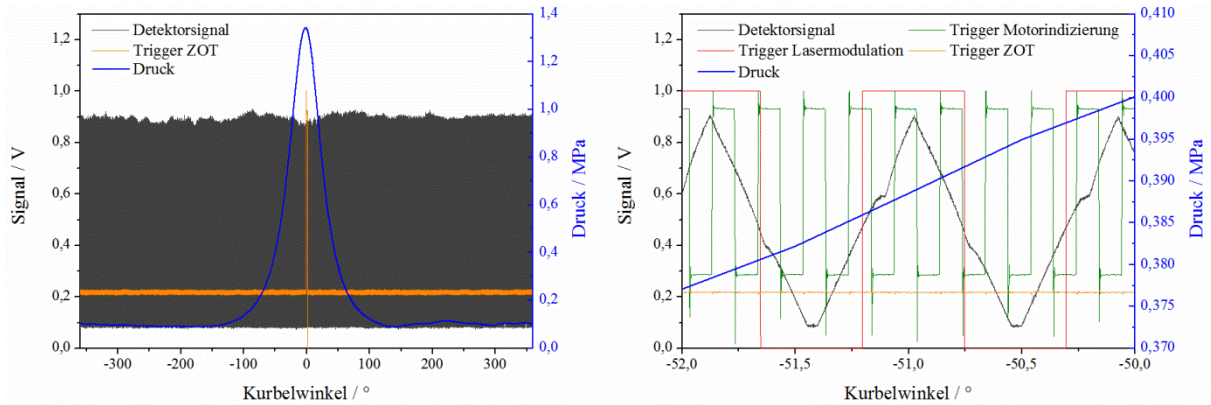


Abbildung 6.21: Rohsignale der geschleppten Motormessung mit den zum synchronisieren benötigten Trigger-Signale.

Bevor näher auf die durchgeführten dTDLAS-Messungen mit dem Motor und die Ergebnisse eingegangen werden kann, werden hier noch einmal kurz die Abläufe eines Motorzyklus und nötige Begrifflichkeiten näher erläutert. Der zeitliche Ablauf eines Zyklus wird über die Stellung der Kurbelwelle in Grad-Kurbelwinkel [°KW] angegeben. Ein Zyklus besteht aus zwei vollständigen Umdrehungen der Kurbelwelle also  $720^{\circ}\text{KW}$  bzw. in einer weiteren sehr verbreiteten und in dieser Arbeit verwendeten Notation von  $-360^{\circ}\text{KW}$  bis  $360^{\circ}\text{KW}$ . Der Beginn des Ansaugtakts ist bei  $-360^{\circ}\text{KW}$  definiert.  $0^{\circ}\text{KW}$  definieren das Ende des Kompressionstakts und  $+360^{\circ}\text{KW}$  das Ende des Ausstoßtakts. Die Stellung des Kolbens in der untersten Position wird als unterer Totpunkt (UT) und in der höchsten Position als oberer Totpunkt (OT) bezeichnet. Bei den oberen Totpunkten wird zusätzlich zwischen dem Zünd-OT (ZOT) bei  $0^{\circ}\text{KW}$  und dem Ladungswechsel-OT (LOT) bei  $\pm 360^{\circ}\text{KW}$  unterschieden.

Die angestrebte zeitliche Auflösung von  $100\ \mu\text{s}$  ( $10\ \text{kHz}$  Modulation) führt je nach Drehzahl zu einer Auflösung von  $0,48^{\circ}\text{KW}$  ( $800\ \text{U/min}$ ) bzw.  $0,9^{\circ}\text{KW}$  ( $1500\ \text{U/min}$ ). Diese zeitlich hochaufgelöste dTDLAS-Messung muss mit dem Motorzyklus synchronisiert werden, um eine detaillierte Aussage über die einzelnen Abläufe und eine Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration in der Kompressionsphase des Motors zu ermöglichen. Wie in Abschnitt 6.3 bereits näher beschrieben, werden verschiedene Signale zur Synchronisation mit aufgezeichnet. Abbildung 6.21 zeigt eine Übersicht der gespeicherten Signale. Links im Bild sind über einen vollständigen Motorzyklus das Detektorsignal der dTDLAS-Messung, der Druck und der ZOT-Trigger, welcher auch den Startpunkt für die Synchronisation der  $\text{H}_2\text{O}$ -Messung mit den aufgenommenen Daten des Motorpüfstandes markiert, dargestellt. Aufgrund der hohen Zeitauflösung sind in dieser Darstellung die einzelne Scans nicht erkennbar. Allerdings lassen sich Transmissionsschwankungen der Absorptionsmessung erkennen, die aufgrund von Partikeln oder Tröpfchenbildung im Brennraum oder Vibration der Optik des Sensors auftreten können. Diese Schwankungen können jedoch mit der in den Grundlagen dargestellten Methode korrigiert werden und beeinflussen somit die Messung nicht. Wählt man nun einen kleineren Ausschnitt des Zyklus über  $2^{\circ}\text{KW}$  (rechts) werden die einzelnen dTDLAS-Scans, der Trigger der Lasermodulation sowie der  $0,2^{\circ}\text{KW}$ -Trigger des Motors sichtbar.

---

### Druck- und Temperaturbestimmung

---

Die Kenntnis des Drucks und der Temperatur sind die unabdingbare Voraussetzung für eine kalibrierungsfreie Bestimmung der Wasserdampfkonzentration. Der Absolutdruck im Einzylindermotor wird im Ansaug- und Abgastrakt mit piezoresistiven Drucksensoren bestimmt. Im Gegensatz dazu wird der für die Messung relevante Zylinderdruck mit einem piezoelektrischen Druckquarz quantifiziert, da dieser sowohl den hohen Temperaturen im Brennraum standhält, als auch die nötige Zeitauflösung bietet. Nachteilig ist hier, dass die piezoelektrische Messung nur einen Relativ- und kein Absolutdruck misst. Für die absolute Druckbestimmung im Brennraum findet zu Beginn jedes Motorzyklus bei geöffneten Ventilen ein Abgleich mit den Absolutdrucksensoren im Ansaug- oder Abgastrakt statt.

Die Temperaturbestimmung des Gases innerhalb des Brennraums erweist sich als wesentlich schwierigere Aufgabe. Messungen mit Thermoelementen erreichen aufgrund des benötigten Wärmeübertrags zwischen Temperaturfühler und Gas nicht die nötige Zeitauflösung. Im gefeuerten Betrieb ist eine Temperaturbestimmung nur mit numerischer Modellierung, sogenannten Ladungswechselmodellen [178] oder einer direkten Messung mit spektroskopischen Verfahren wie etwa LIF oder PLIF möglich. Auch die dTDLAS in Verbindung mit der Zwei-Linienthermometrie bietet eine gute Möglichkeit die Gastemperatur innerhalb des Verbrennungsraumes zu untersuchen [53].

Im geschleppten Motorbetrieb lässt sich die Temperatur in der Kompressionsphase berechnen, wenn Druckverluste durch Gasverlust (Blowby) oder Wandwärmeverluste vernachlässigt werden und somit der Prozess als reversibel adiabatisch angesehen werden kann. Dadurch ist es möglich die Temperatur über das ideale Gasgesetz bei einer Änderung des Drucks über eine isentrope Zustandsänderung zu bestimmen [179]:

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} . \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Hierbei sind  $T_1$  und  $p_1$  Temperatur und Druck zu Beginn und werden durch Messungen bei  $-180^\circ\text{KW}$  bestimmt, wobei die Temperatur im Ansaugtrakt kurz vor dem Brennraum gemessen wird (Thermoelement Typ-K, NiCrNi).  $p_2$  ist der Druck zu einem späteren Zeitpunkt des Motorzyklus und  $\kappa$  der Isentropenkoeffizient. Damit lässt sich die Temperatur mittels der adiabatischen Näherung im Brennraum berechnen. Im Idealfall ergibt sich für ein Gemisch aus zwei-atomigen Molekülen mit fünf Freiheitsgraden, wie etwa Luft,  $\kappa = 1,4$ . Allerdings ist der Isentropenkoeffizient in Realität von der Temperatur abhängig und beträgt bei Raumtemperatur 1,402 und fällt mit steigender Temperatur ab ( $\kappa = 1,37$  bei 673 K) [180]. Für die Messung wurde die Temperatur mit einem  $\kappa$  von 1,4 berechnet. Die Berechnung mit einem temperaturabhängigen Isentropenkoeffizienten wurde vernachlässigt, da sich die berechnete Temperatur um weniger als 1,5 % am Ende der Kompression unterscheiden würde. In der Arbeit von O. Witzel [53] wurde zudem mittels Zwei-Linienthermometrie gezeigt, dass die berechnete Temperatur eine maximale Abweichung von 4,2 % aufweist. Tendenziell wird die berechnete Temperatur zu hoch ausfallen, da Wärmeverluste über die Zylinderwände vernachlässigt werden.

Abbildung 6.22 zeigt den gemessenen Zylinderdruck und die daraus adiabatisch berechnete Temperatur (links). Der Druck steigt bei 800 U/min bis zu einem Maximaldruck von 1,25 MPa an und damit die Temperatur auf 595 K. Die Unsicherheit des Drucksensors beträgt 4 % ( $k = 1$ ) und die der Temperatur 6 % ( $k = 1$ ). Rechts ist die erste Ableitung der Druck und Temperaturkurve zu sehen, die angibt wie stark sich Druck und Temperatur pro  $^\circ\text{KW}$  ändern. Der Druck steigt etwa ab  $-80^\circ\text{KW}$  stark

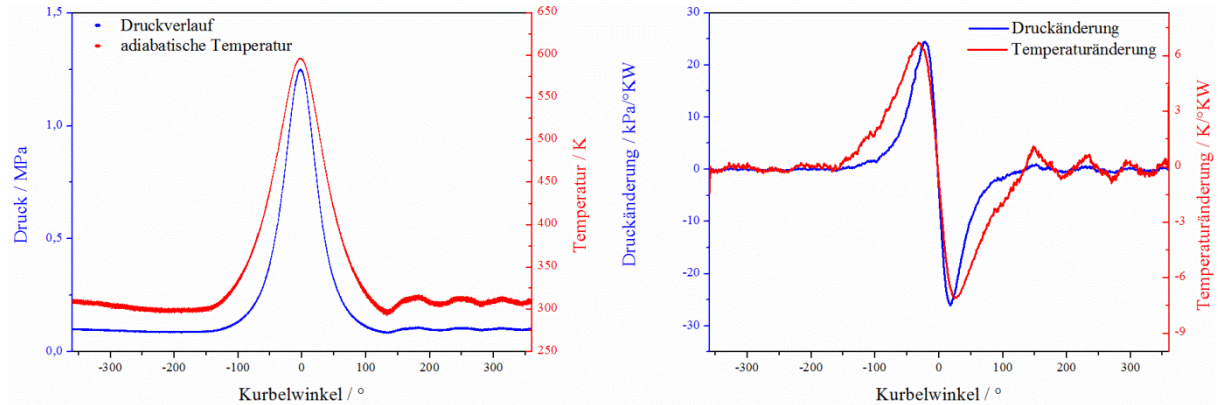


Abbildung 6.22: Gemessener Druckverlauf bei 800 U/min und der entsprechend adiabatisch berechneten Temperatur (links). Relative Druck- und Temperaturänderung pro Kurbelwinkel (rechts). Maximale Änderung bei  $-20^{\circ}\text{KW}$ .

an, wobei die berechnete Temperatur schon ab  $-120^{\circ}\text{KW}$  deutlich zunimmt. Bei etwa  $-20^{\circ}\text{KW}$  ist die maximale Änderung von  $24 \text{ kPa}/^{\circ}\text{KW}$  und  $6 \text{ K}/^{\circ}\text{KW}$  erreicht. Da die zeitliche Auflösung jedoch nur  $0,48^{\circ}\text{KW}$  bzw.  $0,9^{\circ}\text{KW}$  beträgt, ändern sich Druck und Temperatur während eines dTDLAS-Scans sehr stark, gerade im Ende der Kompressionsphase. Für die Konzentrationsbestimmung mittels dTDLAS werden Druck und Temperatur über einen Scan als konstant angenommen, wobei der mittlere Druck für die Berechnung verwendet. Dies führt zu größeren Schwankungen der gemessenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration durch das sich ändernde Absorptionsprofil über eine Messung. Dies limitiert die Bestimmung der Gaskonzentration ab einem bestimmten Zeitpunkt in der Kompressionsphase.

### Präparierung der Gaszusammensetzung

Für den Motorprüfstand im geschleppten Betrieb wird standardmäßig Druckluft aus Flaschen mit einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration von 0,05 Vol.-% verwendet. Diese niedrige Konzentration ist jedoch für eine Validierung des entwickelten Laserhygrometers nicht ausreichend, so dass die Luft vorher angefeuchtet werden muss. Dazu wurde die angesaugte Luft in einer Heizschleife auf Raumtemperatur angewärmt und anschließend durch ein Wasserreservoir geleitet und dabei mit  $\text{H}_2\text{O}$  angereichert. Durch den hohen Volumendurchsatz von 375 Liter pro Minute kann die Luft zum einem nicht vollständig mit Wasser gesättigt werden und zum anderen verringert sich während der Messung die Temperatur des Wasserbades und damit die Lufttemperatur und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration aufgrund der Verdampfungsenthalpie während dieses Vorgangs. So sank die Temperatur des Wasserbades innerhalb einer Stunde um 8 K. Der Grad der Sättigung betrug je nach Temperatur zwischen 70 – 80 %. Aufgrund von Durchfluss-Schwankungen zwischen Ansaug- und Kompressionstakt sowie Schwankungen zwischen den einzelnen Motorzyklen kann hier nicht von einer konstanten Feuchtequelle mit hoher Genauigkeit für den Motor ausgegangen werden. Jedoch konnte durch diese Prozedur die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration von 0,05 Vol.-% auf bis zu 1,5 Vol.-% erhöht und damit eine für den Sensor geeignete und verbrennungsnahe Wasserkonzentration im Motor geschaffen werden. Zudem konnte über einen eingebauten Bypass die Konzentration variiert werden.

Um die angesaugte Konzentration zu überprüfen und zum Vergleich mit dem entwickelten Single Port Sensor wurde die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im Ansaugtrakt mit einem weiteren dTDLAS-System auf sehr gut validierten Basis des 110 – 211 Absorptionsübergangs bei 1369 nm gemessen [6]. Dazu wurde eine einfache Reflexionszelle [63] mit einer Absorptionslänge von 0,143 m in das Ansaugrohr eingebaut und somit von der angereicherten Luft vollständig durchströmt. Die Zelle wurde, so wie der

gesamte Motor inklusive Ansaug- und Abgastrakt, geheizt, um ein Kondensieren innerhalb des Motors zu vermeiden. Da im Ansaugtrakt keine zeitlich hochaufgelöste Messung nötig ist, betrug die Modulationsfrequenz 1 kHz. Für ein besseres SNR wurde zudem ein fünffaches Blockmittel verwendet, so dass die reelle Zeitauflösung 5 ms betrug und damit im Schnitt ein SNR von 190 erreicht wurde. Druck (Vaisala PTB110) und Temperatur (Thermoelement Typ-E, NiCr-CuNi) wurden innerhalb der Absorptionszelle gemessen. Nachteilig zeigte sich der zu langsam ausgelesene Drucksensor – ebenfalls ein 1 kHz – der den schnellen Ladungswechsel und den damit einhergehenden Druckschwankungen nicht folgen konnte. Durch den Alias-Effekt wurde, statt der schnellen Druckschwankungen durch den Ladungswechsel, eine langsamere gleichbleibende Variation des Drucks gemessen, die sich in einer oszillierenden H<sub>2</sub>O-Konzentration und damit einer größeren Standardabweichung zwischen  $\pm 0,023$  –  $\pm 0,045$  Vol.-% äußerte. Da die Schwankungen kleiner sind als die Auflösungsgrenze des SPS, kann diese Konzentrationsmessung als verlässliche Vergleichsmessung herangezogen werden.

---

### Signalfilterung

---

Genau wie die Messungen im Ansaugtrakt zeigen auch die dTDLAS-Messungen des SPS ein starkes elektrisches Rauschen, das durch den Elektromotor im geschleppten Betrieb, bzw. durch die Motorbremse induziert wird. Aufgrund der geforderten hohen Zeitauflösung der In-situ-Messung kommt ein Blockmittel, wie bei den Messungen im Ansaugtrakt verwendet, nicht in Frage. Eine weitere Möglichkeit das elektrische Rauschen zu reduzieren, ist die Verwendung eines gleitenden Mittelwerts (Moving Average). Dabei entspricht der gleitende Mittelwert einem Tiefpassfilter, der zum einen abhängig von der zeitlichen Auflösung  $t_a$  der Messung (33 MS/s) und zum anderen durch die eingestellte Anzahl der Punkte  $N$  ist, die für eine Mittelwertbildung herangezogen werden [181]. Dabei ist die Grenzfrequenz gegeben durch:

$$f_g = \frac{1}{2\pi \cdot N \cdot t_a} \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Mit dem verwendeten  $N=5$  ergibt sich eine Grenzfrequenz von 1,06 MHz und ist somit in der Größenordnung der verwendeten ext. InGaAs-Photodiode in Verbindung mit dem TIA, so dass keine Verfälschung des Voigt-förmigen Absorptionssignals zu erwarten ist. Dies wurde durch eine FFT-Simulation des Absorptionssignals [182] und über eine mögliche Änderung der Linienbreite überprüft. Der Filter ermöglichte eine durchschnittliche Verbesserung des SNR um einen Faktor 3 und bietet damit eine gute Möglichkeit das durch die Motorbremse induzierte elektrische Rauschen zu entfernen ohne die nötige Zeitauflösung zu verlieren.

Die Auswertemethodik des dTDLAS-Signals wurde im Vergleich zu der Laborvalidierung nur hinsichtlich des verwendeten gleitenden Mittelwerts geändert. So wurde weiterhin die Linienbreite mittels in Kapitel 3 bestimmter spektraler Molekülparameter berechnet.



### 6.5.1 Ergebnisse

Die Messungen zur H<sub>2</sub>O-Konzentrationsbestimmung am Einzylindermotor des RSM wurden bei 800 U/min und 1500 U/min durchgeführt. Die angesaugte Luft für den geschleppten Betrieb wurde wie beschrieben vorkonditioniert, wobei die H<sub>2</sub>O-Konzentration durch Öffnen des Bypass-Ventils zwischen 1 – 1,5 Vol.-% eingestellt werden konnten. Die Messdauer einer Einstellung betrug zwischen 30 s und 90 s, so dass je nach Motordrehzahl mindestens 200 Motorzyklen erfasst wurden.

Ein Stabilitätstest des in den stillstehenden, auf 60°C temperierten Motor eingebauten SPS diente zum einen dazu die Konstanz der Feuchtequelle zu verifizieren und zum anderen dem Vergleich des SPS mit der Laborvalidierung. Zudem konnten dazu eventuell auftretende Signalschwankungen, die auf den SPS zurückzuführen sind, ausgeschlossen werden. Die Wasserdampfkonzentration wurde hierbei über 10 min mit dem SPS vermessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 6.23 dargestellt. Die Wasserdampfkonzentration betrug hierbei  $1,67 \pm 0,05$  Vol.-% ( $2\sigma$ ) mit einer Standardabweichung von 0,0250 Vol.-% (links). Die Präzision ist deutlich größer als die in der Laborvalidierung erreichte Präzision von 0,016 Vol.-%, dies ist jedoch auf die wesentlich größere Schwankung des Wasserbads gegen den 2-Druck-Feuchtegenerator zurückzuführen. Das Rauschen der dTDLAS Messung ist mit  $3,6 \cdot 10^{-3}$  bei beiden Messreihen identisch. Anhand der normalverteilten Messwerte konnte zudem ein Drift der Konzentration oder der Absorptionslinienposition ausgeschlossen werden, was wiederum die Stabilität des Sensors unterstreicht.

Im Anschluss wurden Messungen im geschleppten Betrieb des Motors durchgeführt. Während dieser Messungen zeigten sich nur sehr geringe Schwankungen des dTDLAS-Signals bzw. der Gesamttransmission, wie sie etwa durch ungewollte Streuung und Brechung der Laserstrahlung (Beam-Steering) aufgrund von Partikel oder einer Variation des Brechungsindex entlang des Strahlengangs hervorgerufen werden. Die Schwankungen waren im Mittel kleiner 5 % und belegen das solide und vibrationsunempfindlich optische Design des minimalinvasiven Sensorkopfs (siehe hierzu Abbildung 6.21 links). Zudem führt die Vibration des Motors zu einer homogenen Modenanregung der Multimode-Empfangsfaser und damit zu einer gleichbleibenden Ausleuchtung des Detektors.

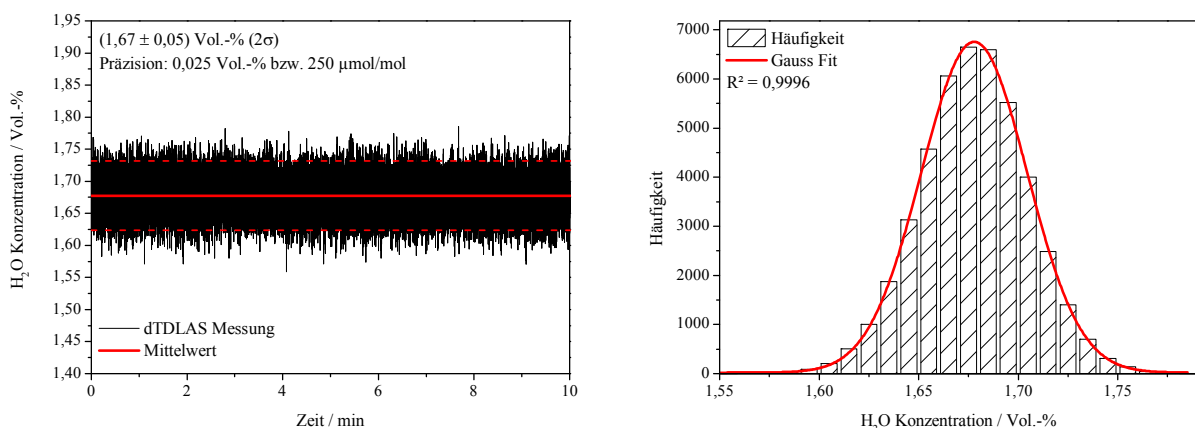


Abbildung 6.23: Stabilitätsmessung bei stillstehendem Motor mit eingeschalteter H<sub>2</sub>O-Quelle.

Abbildung 6.24 zeigt beispielhaft vier während der Kompression gemessene Absorptionsprofile bei 800 U/min des Motors zu den Zeitpunkten  $-180^\circ$ ,  $-90^\circ$ ,  $-50^\circ$  und  $-20^\circ$  KW. Gezeigt sind wieder Einzelmessungen der Absorbanz mit den dazugehörigen Residuen. Zu erkennen ist bei allen Messungen das elektrische Rauschen, verursacht durch die Motorbremse, das durch filternde Wirkung des gleitenden Mittels die gleiche Rauschamplitude wie der SPS aufweist. So ist die optische Auflösung und damit das SNR in der betrachteten Kompressionsphase über 130 Motorzyklen stabil bei im Mittel  $3,7 \cdot 10^{-3}$  bzw. einem SNR von 34 und damit vergleichbar mit der unter statischen Bedingungen durchgeführten Laborvalidierung. Die berechnete Breite des Voigt-Profiles stimmt sehr gut mit den gemessenen Daten überein, was ebenfalls durch die gute optische Auflösung belegt wird. Die zunehmende Linienbreite mit steigendem Druck bzw. voranschreitender Kompressionsphase ist gut zu erkennen. Bei  $-20^\circ$  KW und einem Druck von 0,95 MPa ist die Abstimmtiefe von  $2,3 \text{ cm}^{-1}$  des DFB-DL nicht mehr für ein vollständiges Abtasten der stark verbreiterten Absorptionslinie ausreichend. Darum wurde auch auf eine Auswertung bis  $0^\circ$  KW bzw. ZOT verzichtet. Trotz der gut übereinstimmenden berechneten Breite müssen die Messungen im Bereich von  $-50^\circ$  KW (0,4 MPa) bis  $-20^\circ$  KW (0,95 MPa) genauer untersucht werden, da die Randparameter Druck und Temperatur sich trotz einer Zeitauflösung von  $100 \mu\text{s}$  deutlich während einer Messung ändern. Die Änderung des Drucks bei  $-50^\circ$  KW beträgt 6 kPa und 2 K und bei  $-20^\circ$  KW bereits 12 kPa und 3 K. Dies zeigt sich z. B. in der mit fortschreitender Kompressionsphase sinkenden Konzentration von anfänglich 1,56 Vol.-% auf 1,32 Vol.-% bei  $-20^\circ$  KW. Die Konzentration sollte jedoch über die Kompressionsphase konstant bleiben, sofern keine Kondensation oder Tröpfchenbildung im

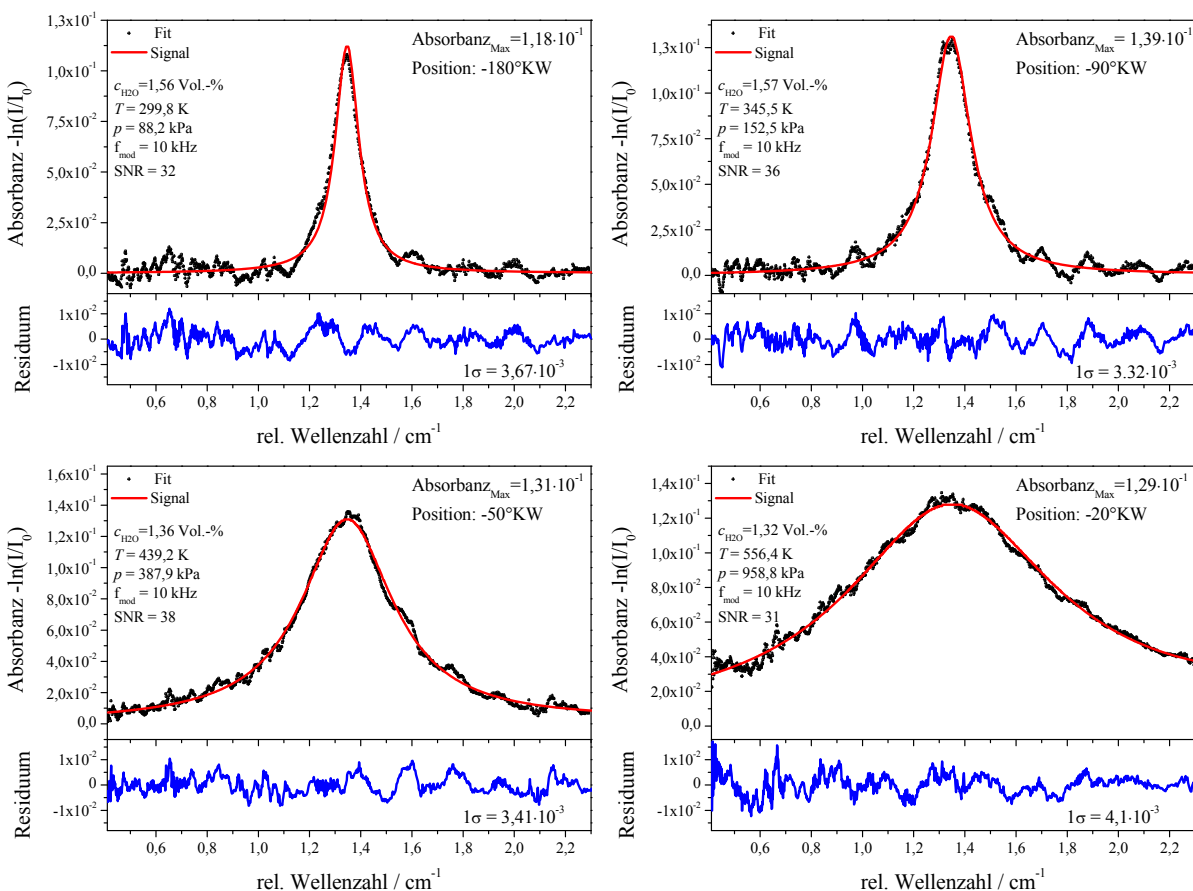


Abbildung 6.24: Vier typische Absorptionsprofile im geschleppten Betrieb bei  $-180^\circ$ ,  $-90^\circ$ ,  $-50^\circ$  und  $-20^\circ$  KW (800 U/min,  $f = 10 \text{ kHz}$ ).

Brennraum auftritt. Dies hätte jedoch zu einem Transmissionseinbruch des dTDLAS führen müssen, der nicht beobachtet wurde. Folglich ist die sinkende Konzentration auf die schnelle Änderung der Randbedingungen im Brennraum zurückzuführen. Zudem ist die Bestimmung des Hintergrundpolynoms bei Drücken über 0,5 MPa äußerst schwierig, was zu einer reduzierten Linienfläche im Fit-Prozess führen kann. Die schnelle Änderung der Randbedingungen am Ende der Kompressionsphase in Verbindung mit der unvollständigen Abtastung der Absorptionslinie führt zu einer scheinbar sinkenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationbestimmung während der Kompression.

Abbildung 6.25 zeigt ebenfalls typische Absorptionsprofile für Messungen bei 1500 U/min. Auch hier ist eine scheinbar sinkende Konzentration von 1,34 Vol.-% auf 1,2 Vol.-% während der Kompressionsphase zu beobachten. Die Druck- und Temperaturänderungen sind, aufgrund der deutlich höheren Drehzahl und dem mit 0,135 MPa etwas höheren Enddruck noch ausgeprägter. Die Änderung beträgt bei  $-50^\circ\text{KW}$  12 kPa und 3,5 K und bei  $-20^\circ\text{KW}$  24 kPa und 6 K. Die optische Auflösung bleibt jedoch identisch mit der Messung bei 800 U/min und somit nicht abhängig von den eingestellten Motorparametern. Theoretisch müsste das Voigtprofil bei  $-50^\circ\text{KW}$  bzw.  $-20^\circ\text{KW}$  eine deutliche Abweichung von den Messwerten zeigen, da über die Messung eine Mittelung über einen Druck- und Temperaturbereich darstellt. Diese Abweichung ist jedoch mit dem erzielten Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht aufzulösen.

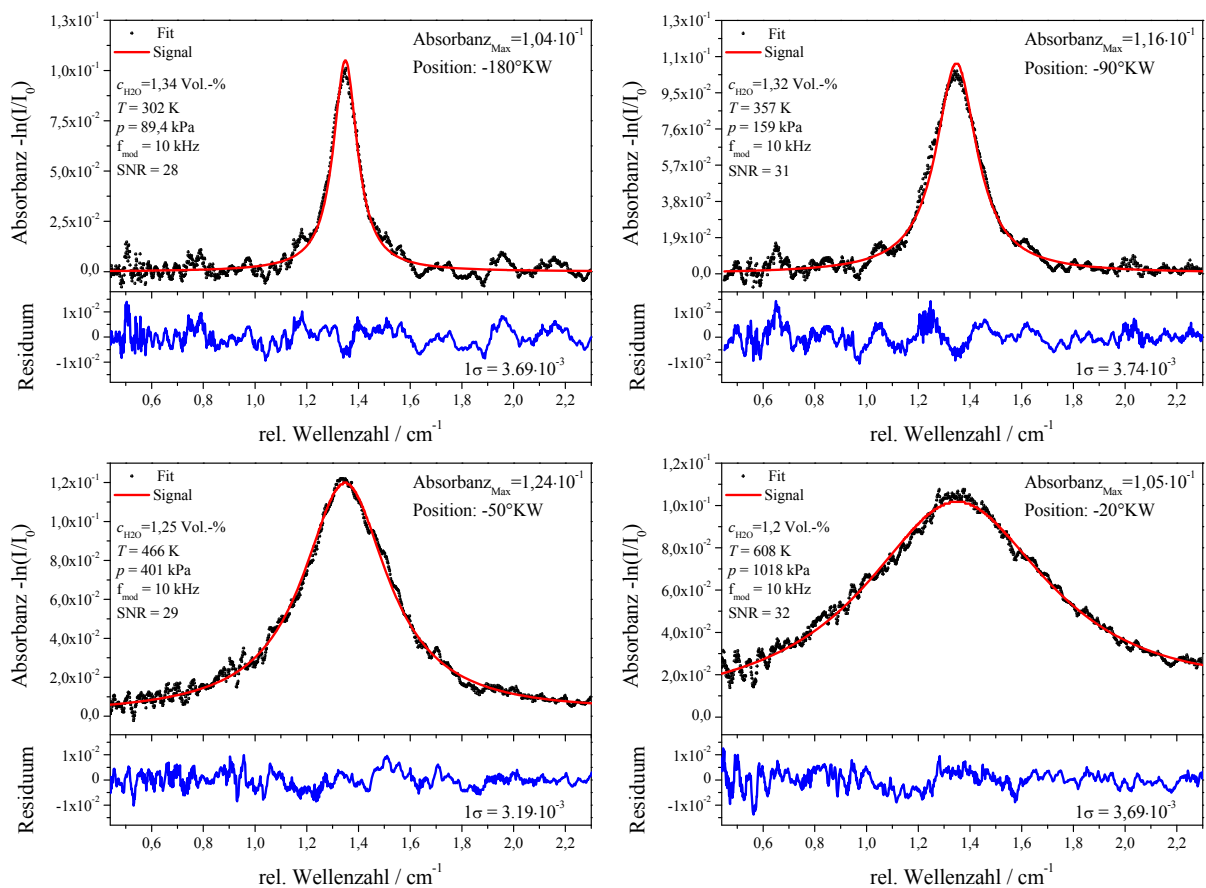


Abbildung 6.25: Vier typische Absorptionsprofile im geschleppten Betrieb bei  $-180^\circ$ ,  $-90^\circ$ ,  $-50^\circ$  und  $-20^\circ\text{KW}$  (1500 U/min,  $f = 10\text{kHz}$ ).

H<sub>2</sub>O-Konzentrationsmessungen für 130 aufeinanderfolgende vollständige Motorzyklen von  $-360^\circ$  bis  $+360^\circ$  KW für 800 U/min und 1500 U/min sind in Abbildung 6.26 zu sehen. Zusätzlich eingezeichnet sind die Öffnungszeiten des Einlass- und des Auslassventils sowie der gemessene Druck (blau) innerhalb des Brennraums. Als zusätzliche Vergleichsmarke ist zudem die mit dTDLAS gemessene H<sub>2</sub>O-Konzentration im Ansaugrohr mit eingezeichnet (orange), die während des Ansaugvorganges bei geöffnetem Einlassventil im Bereich von  $-360^\circ$  bis  $-180^\circ$  KW sehr gut mit den im Ansaugtrakt gemessenen Werten übereinstimmt. In der folgenden, für eine AGR-Raten-Bestimmung relevanten, Kompressionsphase ist die gemessene H<sub>2</sub>O-Konzentration innerhalb der Unsicherheiten ( $1\sigma$ ) stabil bis  $-60^\circ$  KW. Dieser Punkt entspricht einem Druck von 0,29 MPa und 410 K. Die Druckänderung in diesem Punkt beträgt 3,6 kPa und 2,2 K bei 800 U/min. Die Änderung der Randbedingungen an diesem Punkt sind mit ein Grund für die scheinbar sinkende H<sub>2</sub>O-Konzentration. Zudem kann die Linie nicht mehr vollständig mit dem eingeschränkten Abstimmbereich des DFB-DL erfasst werden, was bei diesen sehr dynamischen Bedingungen zu Schwierigkeiten bei der Anpassung des Hintergrundpolynoms führt, wodurch die Flächenbestimmung beeinflusst wird. Hinzu kommt, dass bei steigendem Druck das benachbarte H<sub>2</sub>O-Linientriplet um  $3917,3\text{ cm}^{-1}$  die Bestimmung des Hintergrunds ebenfalls beeinflusst. So wird das benachbarte Linientriplet zwar durch das Anpassen eines Multi-Linien-Voigt-Fit berücksichtigt, wobei die Linienfläche des Triplets mit Hilfe der gemessenen Linienfläche iterativ berechnet wird. Dies erschwert jedoch zusätzlich die zuverlässige Hintergrundbestimmung in diesem sehr dynamischen Umfeld. In Abbildung 6.26 ist zu erkennen, dass nach der Kompressionsphase nachdem das Auslassventil geöffnet wurde, sich die gemessene Konzentration wieder stabilisiert. Um diese Effekte näher zu untersuchen, müsste ein Laser mit größerer Abstimmtiefe bei dieser Wellenlänge eingesetzt werden. Allerdings sind VCSEL in diesem Wellenlängenbereich noch Gegenstand der Forschung und nicht kommerziell erhältlich [183].

Abbildung 6.27 zeigt den für eine AGR-Bestimmung relevanten Ausschnitt der Kompressionsphase von  $-200^\circ$  KW bis  $-10^\circ$  KW für 800 U/min und 1500 U/min. Beide Messungen wurden jeweils bei geschlossenem Bypass (links, ca. 1,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O) und 50 % Sättigung (rechts, ca. 1,0 Vol.-% H<sub>2</sub>O) durchgeführt. Die gemessenen H<sub>2</sub>O-Konzentrationen im Brennraum stimmen bis etwa  $-90^\circ$  KW innerhalb der Unsicherheiten gut mit den dTDLAS-Messungen im Ansaugtrakt überein. Die verhältnismäßig große Standardabweichung ( $1\sigma$ ) von 0,028 – 0,045 Vol.-% der dTDLAS Messung bei

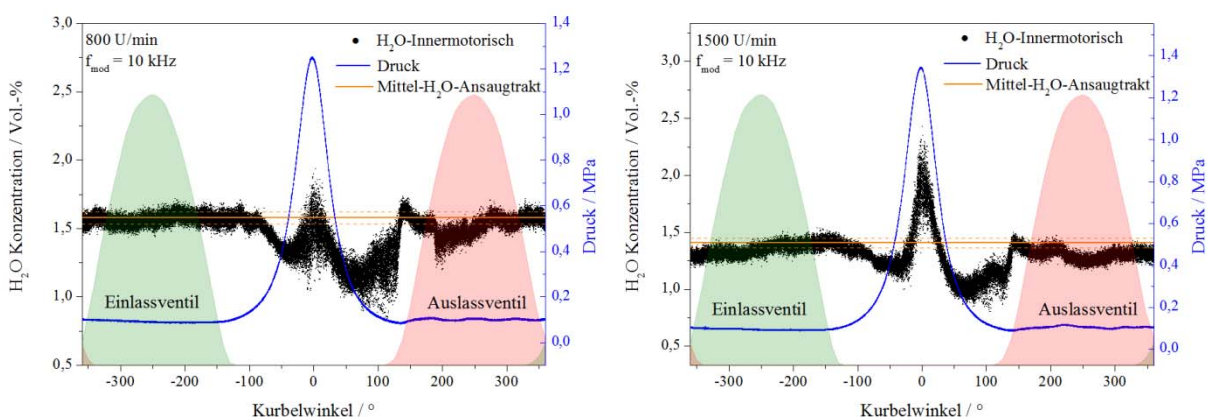


Abbildung 6.26: Gemessene H<sub>2</sub>O-Konzentration über den ganzen Motorzyklus im geschleppten Betrieb für 130 aufeinanderfolgende Motorzyklen bei 800 U/min (links) und 1500 U/min (rechts). Mit eingezeichnet ist der Hub des Einlass- (Grün) und Auslassventils (Rot).

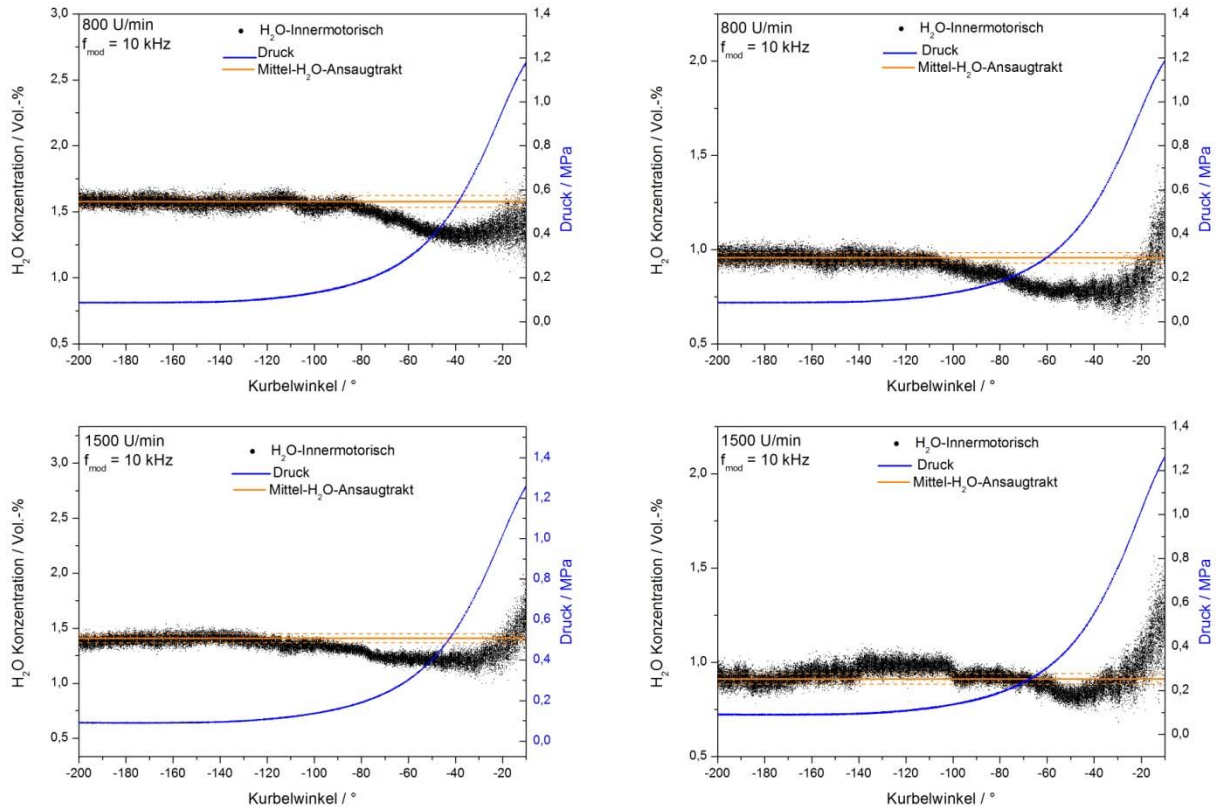


Abbildung 6.27: Gemessene  $H_2O$ -Konzentration während der Kompressionsphase. Variiert wurde die Drehzahl: 800 U/min (oben) und 1500 U/min (unten) bei vollständige  $H_2O$ -Sättigung (links) und 50 % Sättigung (rechts).

1369 nm im Ansaugtrakt ist auf die mangelnde Zeitauflösung von 5 ms ( $24^\circ KW$  bei 800U/min) zurückzuführen und der, aufgrund der starken Durchflussgeschwindigkeit von 375 l/min, schwankenden  $H_2O$ -Sättigung im Wasserbad. Speziell die Streuung der Konzentration über die 180 Motorzyklen zeigt die relative Instabilität der Quelle. Die Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung der beiden dTDLAS-Messungen und damit ebenfalls, dass eine zuverlässige  $H_2O$ -Bestimmung innerhalb des Brennraums während der frühen Kompressionsphase des Motors mit dem SPS möglich ist.

Um die Schwankungen der Motorzyklen näher zu untersuchen ist in Abbildung 6.28 die  $H_2O$ -Konzentration für vier Positionen während der Kompressionsphase bei 800 U/min für 180 aufeinanderfolgende Motorzyklen gezeigt. Die hier dargestellten Abweichungen sind begründet in der Schwankung der Wasserdampfquelle und der Messunsicherheit des SPS-Spektrometers. Dabei wird deutlich, dass die Abweichungen ( $2\sigma$ ) der Konzentration bis zu einer KW von  $-50^\circ$  stabil um 0,055 Vol.-% liegt. Dieser Wert entspricht der theoretischen Nachweisgrenze des SPS während der Validierung. Dies zeigt, dass die  $H_2O$ -Quelle über einen Messzyklus als stabil angenommen werden kann. Bei  $-20^\circ KW$  ist die Abweichungen der Messzyklen aufgrund der erschwerten dTDLAS-Messung durch die schnelle Änderung der Randbedingungen mit 0,13 Vol.-% deutlich größer. Zudem sind die Schwankungen des Drucks und damit auch der Temperaturmessung für den fortgeschrittenen Kompressionsbereich mit  $\pm 14,7$  kPa deutlich größer, was wiederum die Unsicherheit der dTDLAS-Messung erhöht.

## 6. Entwicklung eines minimalinvasiven Spektrometers für die innermotorische Gasanalyse

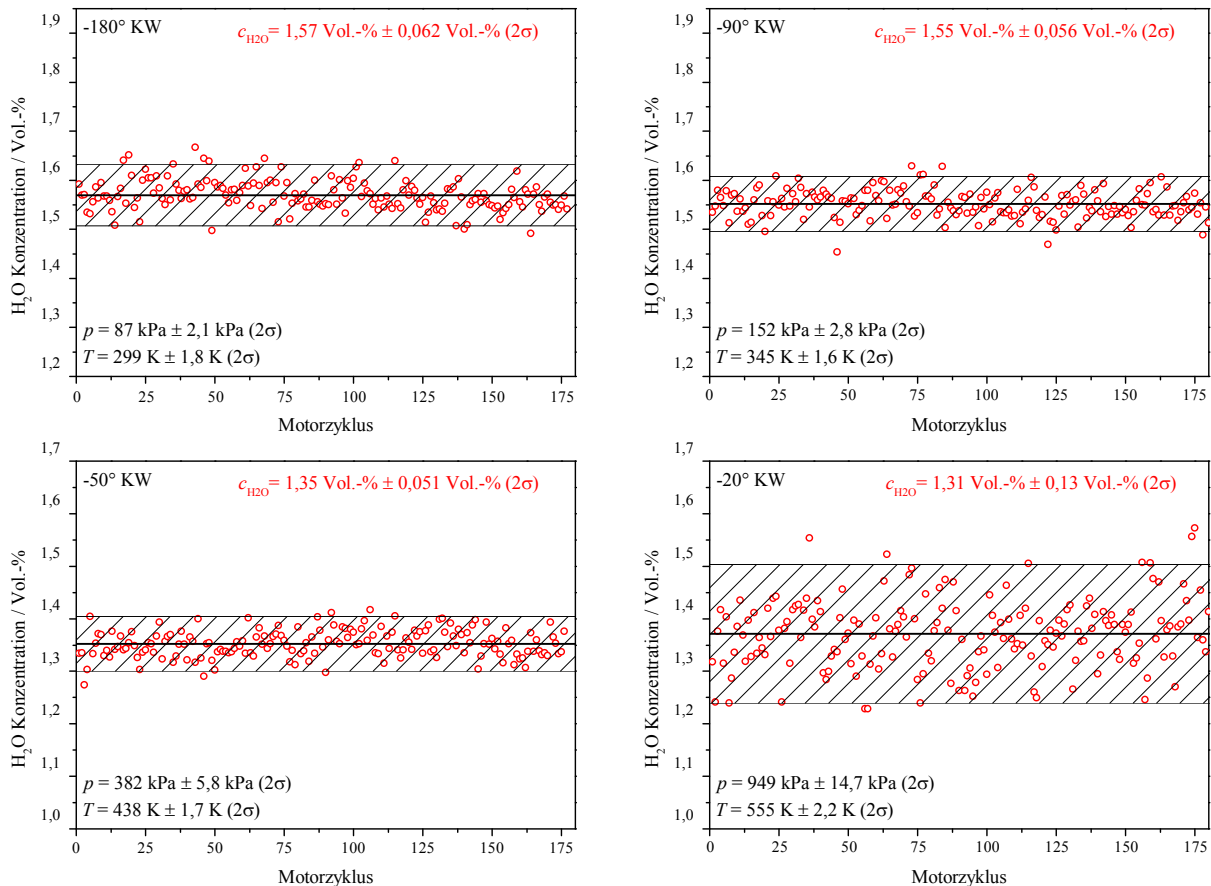


Abbildung 6.28: H<sub>2</sub>O-Konzentrationsverlauf bei -180°, -90°, -50° und -20°KW für 180 aufeinander folgende Motorzyklen (800 U/min,  $f = 10 \text{ kHz}$ ).

Ähnliche Werte mit geringfügig größerer Streuung der Messergebnisse konnten bei 1500 U/min ermittelt werden (Abbildung 6.29). Hier beträgt die Abweichung während der Kompressionsphase von 130 aufeinanderfolgenden Motorzyklen im Mittel 0,057 Vol.-% bis zu einem KW von -50°. Die Abweichungen bei -20°KW liegen bei 0,19 Vol.-% und sind durch die leicht erhöhten Druck und Temperaturabweichungen bei dieser Drehzahl auf den gleichen Niveau wie bei 800 U/min. Dies zeigt, dass die Stabilität des Messsystems auch bei Drehzahländerungen gewährleistet ist und eine genaue Konzentrationsbestimmung, speziell am Anfang der Kompression, auch innerhalb des Brennraums des Motors möglich sind.

Abschließend wird die für die AGR-Bestimmung interessante Mittelung über einen Motorzyklus dargestellt. Abbildung 6.30 zeigt die Mittelung über den Kurbelwinkelbereich von -180°KW bis -60°KW für 800 und 1500 U/min des Motors im geschleppten Betrieb. Zusätzlich eingezeichnet als Fehlerbalken ist die zweifache Standardabweichung der gemessenen Konzentration. So beträgt die gemessene H<sub>2</sub>O-Konzentration bei 800 U/min  $1,522 \text{ Vol.-%} \pm 0,017 \text{ Vol.-%}$  und  $1,334 \text{ Vol.-%} \pm 0,015 \text{ Vol.-%}$  bei 1500 U/min. Im Mittel ergibt sich eine Schwankung der H<sub>2</sub>O-Konzentration von 0,16 Vol.-%. Dieses Ergebnis zeigt erneut die ausgezeichnete Stabilität des Spektrometers und die damit verbundene Möglichkeit die H<sub>2</sub>O-Konzentration für eine AGR-Analyse innerhalb des Motors zyklusaufgelöst zu bestimmen.

## 6. Entwicklung eines minimalinvasiven Spektrometers für die innermotorische Gasanalyse

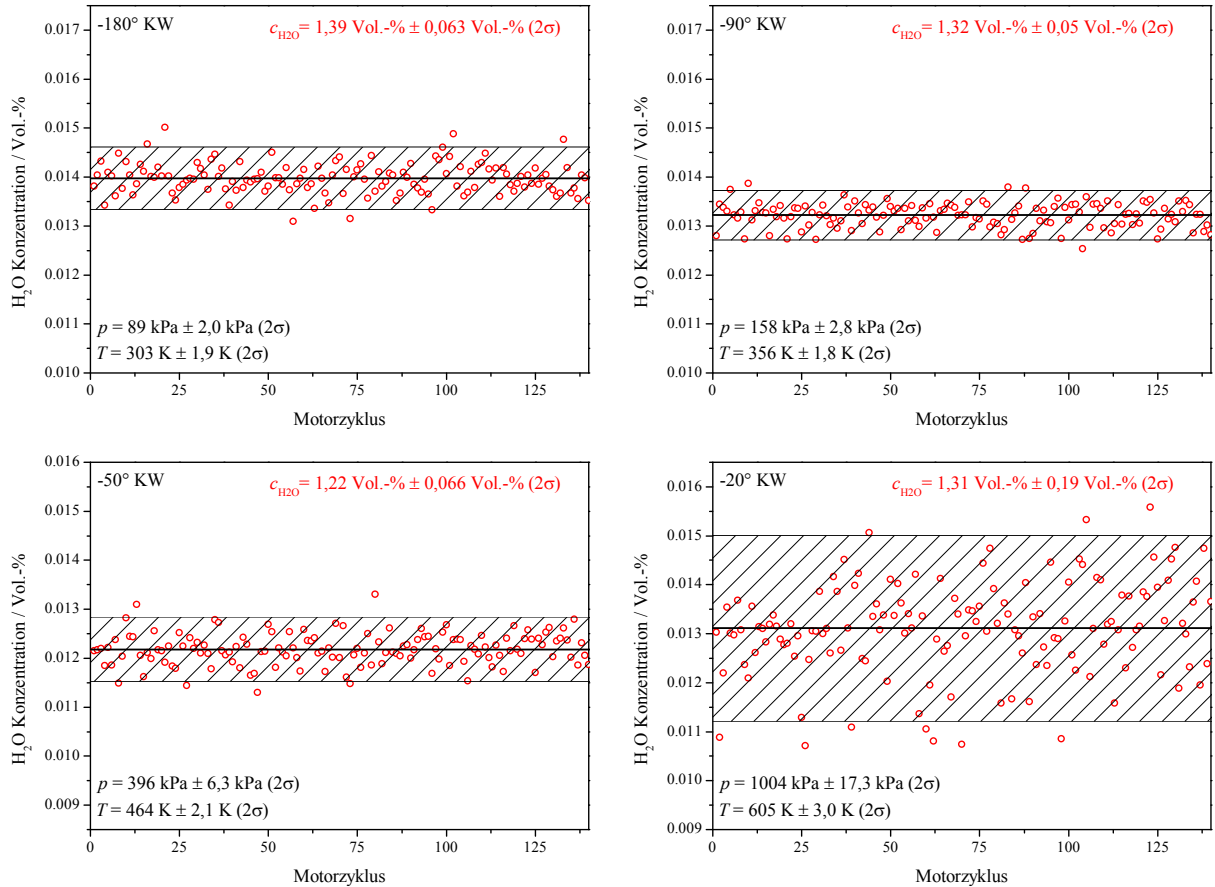


Abbildung 6.29: H<sub>2</sub>O-Konzentrationsverlauf bei -180°, -90°, -50° und -20°KW für 130 aufeinander folgende Motorzyklen (1500 U/min,  $f = 10 \text{ kHz}$ ).

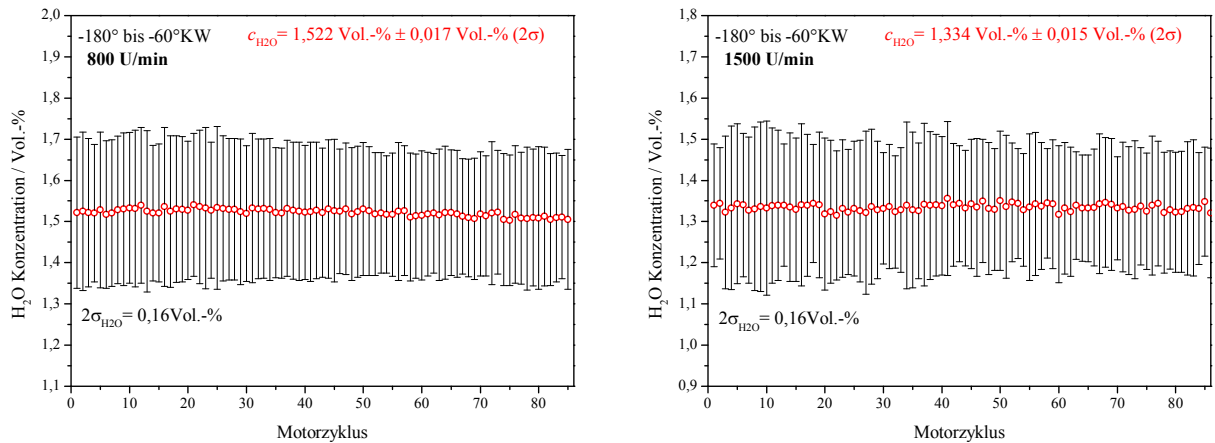


Abbildung 6.30: Gemittelte H<sub>2</sub>O-Konzentration von -180° bis 60°KW für 85 aufeinanderfolgende Motorzyklen.

### 6.5.2 Unsicherheiten der Motormessungen

Im Vergleich zur Laborvalidierung (2,7 %,  $k = 1$ ) ist die Unsicherheit der H<sub>2</sub>O-Konzentrationsbestimmung am Motorprüfstand mit 8,2 % ( $k = 1$ ) deutlich erhöht. Dies liegt zum einen an der größeren Unsicherheit der Druckmessung und zum anderen an der großen Unsicherheit der daraus adiabatisch berechneten Temperatur mit 5 % (siehe Tabelle 6.2). Ebenso wurde die Unsicherheit der Linienflächenbestimmung mittels Multi-Linien-Voigt-Fit aufgrund des niedrigeren SNR mit 4 % angenommen. Um die Unsicherheit der Messung zu verringern, wäre eine parallele Temperaturmessung mit hoher Zeitauflösung innerhalb des Verbrennungsmotors nötig, wie sie etwa mittels Zwei-Linienthermometrie möglich ist. Ein gut validiertes Temperaturmodell könnte ebenfalls die Unsicherheit der Messung senken.

Tabelle 6.2. Unsicherheitsbudget für die Validierung innerhalb des Verbrennungsmotors bei  $-60^{\circ}\text{KW}$ .

Größe	Name	Wert	Unsicherheit	Einfluss
$T$	Temperatur	410 K	5 % (20,5 K)	<b>51,4 %</b>
$S(T_0)$	Linienstärke ( $T_0 = 296$ K)	$2,574 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-1} (\text{Molek} \cdot \text{cm}^{-2})$	1,15 %	1,2 %
$p$	Druck	0,29 MPa	4 % (0,011 MPa)	<b>11,4 %</b>
$L$	Absorptionsstrecke	21 mm	0,5 mm	0,9 %
$A$	Linienfläche	$0.0318 \text{ cm}^{-1}$	4 %	<b>35,1 %</b>
<b>Ergebnis</b>				
$c_{\text{H}_2\text{O}}$	<b>H<sub>2</sub>O-Konzentration</b>	<b>(1,508 ± 0,124) Vol.-%</b>	<b>8,2%</b>	–



## 7 Zusammenfassung

In der angewandten- und der Grundlagenforschung hat die Spektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) vielfachen Einsatz gefunden. Die hervorragenden spektralen Eigenschaften der Diodenlaser sowie die mögliche schnelle Abstimmung der Wellenlänge erlauben eine zuverlässige In-situ-Analyse gasförmiger Spezies in optisch zugänglichen Medien mit geringer Querempfindlichkeit. Desweiteren zeigt die Technik eine exzellente Nachweisgrenze mit einem im Verhältnis zu anderen Gasanalysetechniken sehr großen dynamischen Bereich und mit der Möglichkeit einer kalibrierungsfreien quantitativen Bestimmung von Gaskonzentrationen und der Temperatur. Die möglichen Anwendungen der TDLAS-Technik reichen von der Spurengasanalyse über die Medizintechnik (z. B. Atemgasanalyse) bis zur Echtzeit-Bestimmung prozessrelevanter Parameter in industriellen Prozessen.

Das erste Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Validierung eines auf Diodenlasern basierenden Absorptionsspektrometers zur Kombination der beiden meist genutzten TDLAS-Techniken – der direkten Absorptions- und der Wellenlängenmodulations-Spektroskopie. Ein dafür entwickeltes schnelles Zeitmultiplex-Verfahren (eng. Time division multiplexed TDM) der Lasermodulation in einem einzigen Aufbau ermöglicht beide Methoden quasi simultan zu verwenden. Die hierfür aufgebauten Spektrometer nutzen die direkte online-Kalibrierung des WMS-2f/1f Signals durch die mit dTDLAS gleichzeitig ermittelte absolute Spezieskonzentration und verbessern damit die Nachweisgrenze und die Präzision für die absolute kalibrierungsfreie Konzentrationsbestimmung von Gasen.

Zur Validierung des neuen Verfahrens wurde ein Spektrometer für die Wasserdampfdetektion bei einem Druck von 0,1 MPa und 21°C, durch das Abtasten des molekularen Absorptionsübergangs bei 1369,97 nm (211-110) mittels DFB-DL, aufgebaut. Die Modulationsfrequenz betrug 125 Hz, was durch den TDM-Ansatz einer Zeitauflösung von 16 ms entspricht. Mit einer Absorptionslänge von 12,7 cm wurden Messungen von 70  $\mu\text{mol/mol}$  bis 3200  $\mu\text{mol/mol}$  durchgeführt. Hierbei wird das 2f-Signal des WMS-Spektrums mittels linearer Regression gegen ein Referenzspektrum gefittet und gegen die mit dTDLAS absolut ermittelte Konzentration mit ausreichendem SNR kalibriert. Durch das Verschieben des Messsignals zu höheren Frequenzen und der damit einhergehenden Reduktion des 1/f-Rauschens durch die WMS, konnte eine bis zu fünffach verbesserte Standardabweichung von 1,8  $\mu\text{mol/mol}$  erreicht werden. Die WMS zeigt eine, auf Absorptionslänge und Zeit normierte, Nachweisgrenze von 34  $\text{nmol/mol}\cdot\text{m}\cdot\text{Hz}^{1/2}$ . Wohingegen die dTDLAS nach 2 s eine etwa vierfach größere Nachweisgrenze von 150  $\text{nmol/mol}\cdot\text{m}\cdot\text{Hz}^{1/2}$  aufweist.

Die Ergebnisse zeigen eindrücklich, dass die Kombination beider spektroskopischer Methoden eine deutliche Verbesserung der Präzision durch die rauschärmere WMS und trotzdem weiterhin das Messen absoluter Gaskonzentrationen ohne vorherige Kalibrierung gegen einen bekannten Gasstandard ermöglicht. Diese Eigenschaften machen das Verfahren besonders interessant für Feldmessungen von Spurengasen sowie für die Prozessanalyse in der Industrie, da die Kalibrierung während der eigentlichen Messung erfolgt und immer weiter überprüft bzw. verbessert werden kann.

Des Weiteren wurden die Möglichkeiten und Limitierungen einer Temperaturmessung mittels WMS-Zwei-Linien-Thermometrie näher untersucht. Prinzipiell ermöglicht diese mit einer einfachen Kalibrierung, die Gastemperaturbestimmung mit guter Genauigkeit und Präzision. Im Vergleich zur Zwei-Linien-Thermometrie mit dTDLAS ist theoretisch eine Echtzeitmessung im kHz-Bereich erreichbar, ohne einen iterativen Fit-Algorithmus zu benötigen, was die Technik besonders für Prozessregelungsanwendungen interessant macht. Für das verwendete Linienpaar ist eine WMS-

Temperaturbestimmung allerdings nur unter engen Randbedingungen hinsichtlich Druck und Konzentration mit einer Genauigkeit von  $\pm 5$  K möglich, ohne eine aufwändige drei dimensionale Kalibrierung gegen Druck, Temperatur und Konzentration durchzuführen. Eine deutliche Verbesserung würde das Verwenden eines anderen Linienpaares mit gegenläufigem Temperaturverhalten der Linienstärke, aber möglichst gleichen Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten bewirken.

Das zweite Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Laserspektrometers zur H<sub>2</sub>O-Bestimmung innerhalb eines Verbrennungsmotors, um damit prinzipiell eine zyklusaufgelöste Analyse der Abgasrückführung zur Emissionsreduktion in modernen PKWs zu ermöglichen. Bisherige Messverfahren benötigen allerdings meist größere optische Zugänge zum Brennraum, erzeugen hohe Kosten durch das benötigte Equipment und sind nur eingeschränkt für zeitlich hochaufgelöste Untersuchungen einzelner Motorzyklen einsetzbar. Für die Validierung und Optimierung existierender Simulationsmodelle zur Beschreibung der AGR wird jedoch eine schnelle zyklusaufgelöste Gasanalyse benötigt. Das verfolgte Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Validierung eines Laserhygrometers auf Basis der direkten Absorptionsspektroskopie für eine kalibrierungsfreie In-situ H<sub>2</sub>O-Bestimmung mit fasergekoppeltem Sensorkopf für den minimalinvasiven Einsatz mit nur einem nötigen, möglichst kleinen Zugang zur Brennkammer des Verbrennungsmotors. Das Spektrometer sollte hierbei Schwankungen der H<sub>2</sub>O-Konzentration innerhalb eines einzelnen Motorzyklus mit Kurbelwinkelauflösungen bis 3° KW bei praxisnahen Motordrehzahlen auflösen. Der relevante Einsatzbereich ist der Kompressionstakt des Motors, mit Temperaturen von 300 – 700 K und Drücken von 0,05 – 1,0 MPa. Zudem muss das Spektrometer den zu erwarteten großen dynamischen Bereich von 5000 – 50000  $\mu\text{mol/mol}$  abdecken. Eine große Herausforderung war hierbei die nötige Auflösung des Spektrometers bei der nur sehr begrenzt zu Verfügung stehenden Absorptionslänge zu erreichen.

Für die Entwicklung des Spektrometers wurde zunächst eine passende Absorptionslinie auf der Basis der in einem Verbrennungsprozess zu erwartenden Rahmenbedingungen selektiert und ein geeigneter Diodenlaser ausgewählt. Mit den geeigneten Komponenten für Kollimation und Detektion der Laserstrahlung wurde – wie für jedes in dieser Arbeit entwickelte Spektrometer – eine genaue Charakterisierung der optischen und elektronischen Eigenschaften des Lasers durchgeführt. Dies stellt die Basis für die kalibrierungsfreie Absolutmessung mittels dTDLAS da. Wichtige Parameter für die Selektion einer passenden Absorptionslinie war eine ausreichend große Linienstärke, um die nötige Empfindlichkeit bei Absorptionsstrecken von nur 21 mm zu gewährleisten. Zudem sollte der Übergang ein Temperaturmaximum innerhalb der zu erwartenden Einsatztemperatur aufweisen. Als optimaler Übergang für die H<sub>2</sub>O-Bestimmung wurde die Linie 716-817 bei 2550,97 nm selektiert. Die Wahl einer Linie mit guter Linienstärke im Absorptionsband um 2,6  $\mu\text{m}$  macht die empfindliche Konzentrationsbestimmung bei kleinen Absorptionsstrecken möglich. Jedoch sind die Anforderungen an die Komponenten und damit verbunden an den Aufbau des Spektrometers deutlich höher, da in diesem Bereich nur sehr begrenzt kommerzielle optische Komponenten zu Verfügung stehen.

Ein weiteres, hervorzuhebendes Ziel dieser Arbeit war die genaue Charakterisierung der spektralen Molekülparameter der hier verwendeten Absorptionslinien mit möglichst geringer Unsicherheit. Durch deren Kenntnis eine genauere Konzentrations- und Temperaturbestimmung möglich wird. Für die selektierten 716-817-Übergang wurde die Fremdverbreiterung gegen Luft mit  $0,06415 \text{ cm}^{-1}/\text{atm} \pm 2,3 \%$  bestimmt und damit die Unsicherheit gegenüber der in HITRAN angegebenen Wertes um den Faktor 2 verringert. Der aufgrund des hohen Temperaturbereichs bei der innermotorischen Gasanalyse wichtige Temperaturkoeffizient wurde mit  $0,545 \pm 11 \%$  experimentell bestimmt. Gerade die Linienstärke liefert einen sehr großen Beitrag für die Unsicherheitsbestimmung der dTDLAS, so dass eine genaue metrologisch fundierte Messung dieses Parameters nötig ist. In dieser Arbeit wurden

die Linienstärken von sieben Absorptionslinien mit einer erweiterten Unsicherheit um 2 % vermessen. Speziell der Unsicherheitsbetrag der gewählten Absorptionslinie 716-817 konnte mit  $2,574 \text{ cm/Molekül} \pm 1,15 \%$  deutlich gegenüber HITRAN, mit  $\pm 10 \%$ , reduziert werden, was erst eine verlässliche Konzentrationsbestimmung ermöglicht.

Für die Entwicklung des minimalinvasiven Sensors für die innermotorische  $\text{H}_2\text{O}$ -Bestimmung auf Basis der dTDLAS war es essentiell die elektrooptischen Komponenten, wie Laser, Detektor und Faserkopplung vom Motor selbst zu trennen, wodurch starke mechanische und elektrische Störungen auf die empfindlichen Komponenten unterbunden wurden. Zudem ermöglichte erst die Trennung die Entwicklung und Herstellung der minimalinvasiven Schnittstelle zum Verbrennungsmotor, da Laser und Elektronik hierdurch nicht im Sensorkopf integriert werden müssen. Die entwickelte Sende- und Empfangseinheit beinhaltet den Laser, Detektor sowie Optiken zur Faserkopplung der  $2,55 \mu\text{m}$  Laserstrahlung sowie speziell hierfür entwickelte Faserdurchführungen mit Fluoridglasfasern. Das Licht wird mit diesen Fasern zum minimalinvasiven Sensorkopf mit einem Durchmesser von nur 12 mm geleitet und über eine Transferoptik in den Motor gekoppelt.

Mit dem vorgestellten Laserhygrometer wurde schließlich eine genaue Validierung im Labor sowie unter realitätsnahen Bedingungen in einem geschleppten Forschungsmotor durchgeführt. Hierbei wurde mit dem Sensor eine Zeitauflösung von  $100 \mu\text{s}$  erreicht, was einer Auflösung von  $0,9^\circ$  Kurbelwinkel bei 1500 U/min des Motors entspricht. Die kompakte Optik des Sensorkopfes zeigte sich unempfindlich gegenüber Vibrationen sowie dem Druck und Temperaturschwankungen innerhalb des Motors. So ist die optische Auflösung und damit das SNR in der betrachteten Kompressionsphase über 130 Motorzyklen stabil bei im Mittel  $3,7 \cdot 10^{-3}$ . Dies führt zu einem SNR von 34 bei  $15000 \mu\text{mol/mol}$  (1,5 Vol.-%) bei 800 und 1500 U/min des Motors und ist damit vergleichbar mit der unter statischen Bedingungen durchgeführten Laborvalidierung. Speziell der für die AGR-Rate relevante Bereich während der Kompression von  $-180^\circ\text{KW}$  bis  $-50^\circ\text{KW}$  konnte durch den entwickelten Sensor erfolgreich abgedeckt werden. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration konnte in diesem Bereich absolut und kalibrierungsfrei mit nur geringen Schwankungen von  $\pm 570 \mu\text{mol/mol}$  bestimmt werden. Die für die AGR-Bestimmung interessante Mittelung der Konzentration über den Kompressionsbereich von mehr als achtzig aufeinanderfolgenden Motorzyklen ergab eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration von  $13340 \mu\text{mol/mol}$  (1,33 Vol.-%) mit einer nur geringen Schwankung von  $170 \mu\text{mol/mol}$  (0,017 Vol.-%). Dieses Ergebnis zeigt die ausgezeichnete Stabilität des Spektrometers und die damit verbundene Möglichkeit die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration für eine AGR-Analyse innerhalb des Motors zyklusaufgelöst zu bestimmen.

Zusammenfassend konnten die gesetzten Ziele der vorliegenden Arbeit erfolgreich realisiert werden und mit den gezeigten Ergebnissen ein neuer und wichtiger Beitrag zur Thematik der innermotorischen Gasanalyse erbracht werden. Weiterhin wurden durch die Kombination der beiden meist genutzten TDLAS-Techniken (WMS und dTDLAS) erstmalig die Vorteile beider Techniken miteinander verbunden und somit der methodische Baukasten der Laserabsorptionsspektroskopie weiter vergrößert. Dadurch können zukünftige Spektrometer für die In-situ-Konzentrations- und Temperaturbestimmung sowie die Analyse von Verbrennungsprozessen auf Basis dieser Arbeit weiterentwickelt und optimiert werden.

# Anhang

## Unsicherheitsbilanz für die Konzentrationsbestimmung

Nachfolgend ist ein Beispiel für die Unsicherheitsbetrachtung nach GUM einer dTDLAS-Messung innerhalb des Verbrennungsmotors zu sehen. Die Modellfunktion für die Berechnung der Unsicherheit lautet:

$$c_{H_2O} = \frac{k_B \cdot T \cdot A_{Fit} \cdot k_{tuning}}{S(T) \cdot L \cdot p}$$

Vergleiche hierzu auch Gleichung 2.25. Hierbei ist  $A_{Fit}$  die Fläche des integrierten Voigtprofils und  $k_{tuning}$  ist die Unsicherheit beim bestimmen des dynamischen Abstimmkoeffizienten. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Unsicherheitsfaktoren findet sich in [128].

Größe	Name	Wert	Unsicherheit (k=1)	Einfluss
$k_B$	Boltzmann-Konstante	$1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K	$1,7 \cdot 10^{-4}$ %	0,0 %
<b><math>T</math></b>	<b>Temperatur</b>	410 K	5 % (20,5 K)	<b>51,40%</b>
$S(T_0)$	Linienstärke (296 K)	$2,574 \cdot 10^{-20}$ $\text{cm}^{-1}(\text{Molek} \cdot \text{cm}^{-2})$	1,15%	1,2%
$E$	Grundzustandsenergie	$42,3717 \text{ cm}^{-1}$	0,50%	0,0 %
$h$	Plancksches Wirkungsquantum	$6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J·s	$5 \cdot 10^{-6}$ %	0,0 %
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit	299 792 458 m/s	–	–
$p$	Druck	0,29 MPa	4 % (11,6 kPa)	11,4 %
$L$	Absorptionslänge	2,1 cm	2,3 % (0,5 mm)	0,9 %
<b><math>A</math></b>	<b>Linienfläche</b>	0,0318 $\text{cm}^{-1}$	3 %	<b>26,3 %</b>
$k_{tuning}$	Lasercharakterisierung	1	1 %	8,8 %
<b>Ergebnis</b>				
$c_{H_2O}$	<b>H<sub>2</sub>O-Konzentration</b>	<b>(15,08 ± 1,24) mmol/mol</b>	<b>8,2 %</b>	–

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Normalschwingungen des Wassermoleküls mit den Übergängen der Grundschiwingung.....	- 6 -
Abbildung 2.2: Prinzipieller Aufbau eines Diodenlaser-Absorptionsspektrometers für die Analyse von Gaskonzentrationen. ....	- 13 -
Abbildung 2.3: Gemessenes dTDLAS-Signal mit Störungskorrektur. ....	- 14 -
Abbildung 2.4: Berechnete Verläufe der Signalintensität bei der harmonischen Detektion für ein Voigtförmiges Absorptionsprofil in Abhängigkeit von der Modulationstiefe. Oben: 1f-Signal. Unten: 2f-Signal. ....	- 18 -
Abbildung 2.5: Amplitude des WMS-2f Signals bei der harmonischen Detektion in der Profilmitte in Abhängigkeit von der Modulationstiefe. ....	- 19 -
Abbildung 2.6: Links: WMS-1f Signal für unterschiedliche Transmissionsgrade. Das WMS-1f Signal kann als Transmissionskorrektur des 2f Signals verwendet werden. Rechts: Das 2f-Signal für verschiedene Konzentrationsstufen. ....	- 20 -
Abbildung 2.7: p-n-Übergang zur stimulierten Emission von Licht bei angelegter Spannung (nach [114]). ....	- 22 -
Abbildung 2.8: Aufbau eines Fabry-Pérot-Lasers. Das elliptische Strahlprofil mit gaußförmigem Intensitäts-verlauf dreht aufgrund von Beugungseffekten beim Übergang vom Nah- zum Fernfeld, seine Achse um 90°. ....	- 23 -
Abbildung 3.1: Absorptionslinienspektrum für H <sub>2</sub> O, CO und CO <sub>2</sub> im Bereich von 800 bis 3200 nm.-	- 26 -
Abbildung 3.2: Simuliertes Absorptionsspektrum des selektierten H <sub>2</sub> O-Übergangs 716-817 bei 2551 nm (3920,08 cm <sup>-1</sup> ) für motortypische Randbedingungen. ....	- 27 -
Abbildung 3.3: Verlauf der temperaturabhängigen Linienstärke S(T) (schwarz) und unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Dichte S(T)/T (rot).....	- 28 -
Abbildung 3.4: Laserwellenlänge in Abhängigkeit der Lasertemperatur bei konstantem Strom (links) bzw. in Abhängigkeit des Laserstroms mit konstanter Temperatur (rechts). Im Hintergrund ist jeweils das wellenlängenabhängige Absorptionsspektrum bei 0,1 MPa und 300 K eingezeichnet (grau).....	- 29 -
Abbildung 3.5: Gemessenes Emissionsspektrum des DFB-DL von Nanoplus mit einer SMSR von - 28 dB. ....	- 30 -
Abbildung 3.6: Zeitabhängiges dTDLAS Signal mit molekularer Absorptionslinie und dem zugehörigen Signal beim Durchgang durch ein Fabry-Pérot-Etalon. Für ein besseres Verständnis wurde für diese Darstellung auf das Spülen mit trockener Luft verzichtet, so dass die H <sub>2</sub> O-Absorption sichtbar ist. ....	- 31 -
Abbildung 3.7: Gemessene Frequenzabhängigkeit der dynamischen Abstimmtiefe für den verwendeten DFB-DL von Nanoplus. ....	- 32 -
Abbildung 3.8: Detektorsignal einer Sinusmodulation zur Charakterisierung der für WMS benötigten Modulationstiefe. Der Abstand zwischen zwei Maxima entspricht einem FSR des durchstrahlten Etalons. ....	- 33 -
Abbildung 3.9: Frequenzabhängigkeit des Modulationshubs für Sinusamplituden von 0,2 – 1,4 V des VCSEL bei 1392 nm und einer reinen Sinusmodulation.....	- 34 -
Abbildung 3.10: Bestimmung der Fremdverbreiterung für Luft der Linie 716-817 bei 3920,08 cm <sup>-1</sup> . Rechts unten: typische Einzelmessung zur Bestimmung des Verbreiterungskoeffizienten. ....	- 36 -
Abbildung 3.11: Vergleich des bestimmten Luftverbreiterungskoeffizienten $\gamma_{CLuft0}$ im Vergleich zu Literaturwerten. ....	- 37 -
Abbildung 3.12: Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten gemessene Absorptionsprofile. a) Angepasstes Profil (rot) ohne Korrektur der durch die Saphirfenster verursachten	

	Interferenzerscheinung. b) Vergleich Messung und Fit mit Korrektur im Detail. c) Angepasstes Profil mit Korrektur. ....	38 -
Abbildung 3.13:	Bestimmung des Temperaturkoeffizienten für die 817-716 Linie (links). Vergleich mit Literaturwerten und deren Unsicherheiten (rechts). ....	39 -
Abbildung 3.14:	Gemessenes Absorptionsspektrum zur Bestimmung der Linienstärke des 716-817 Übergangs. ....	41 -
Abbildung 3.15:	Gemessene Linienstärke der 716-817 Linie bei $3920,08 \text{ cm}^{-1}$ bei verschiedenen Drücken (links). Vergleich der bestimmten Linienstärke mit der Literatur (rechts). Gezeigt sind sieben Mittelwerte je gemessener Druckstufe, deren Mittelwert als endgültig ermittelte Linienstärke verwendet wurde. ....	42 -
Abbildung 3.16:	Gemessenes Absorptionsspektrum zur Bestimmung der Linienstärke der für die Temperaturmessung verwendeten Übergänge mit dem VCSEL bei 1392 nm. Um die Rampe ausreichend aufzulösen, wurde das Spektrum in zwei Teilbereiche unterteilt. ....	43 -
Abbildung 4.1:	Experimenteller Aufbau des time division multiplexed dTDLAS/WMS Spektrometers. ....	47 -
Abbildung 4.2:	Oben: Mit 10 MS/s digitalisierte Rohsignale des dTDLAS- (a) und WMS-Kanals (b) mit einer Auflösung von 14 bit. Unten: Mittels Hochpass gefiltertes WMS -(c) und dTDLAS-Signal (d). Lediglich die grau hinterlegten Signale ((b) und (c)) werden für die spätere Analyse verwendet. ....	48 -
Abbildung 4.3:	Frequenzabhängiges Rauschen verschiedener Laser- und Photodioden sowie Analog-Digital-Wandler. Deutlich zu erkennen ist das $1/f$ -Verhalten der Laserdioden. ....	49 -
Abbildung 4.4:	Flussdiagramm der WMS-Software realisiert in Labview. ....	50 -
Abbildung 4.5:	Experimentell ermitteltes Frequenzspektrum des digitalisierten und gefilterten Hochpasssignals. Die Messung wurde bei einer Wasserdampfkonzentration von $750 \mu\text{mol/mol}$ durchgeführt. ....	51 -
Abbildung 4.6:	Simultan zu WMS erfasster dTDLAS Einzelmessung bei $3500 \mu\text{mol/mol H}_2\text{O}$ mit einem SNR von 217. ....	52 -
Abbildung 4.7:	Demoduliertes 2f-Signal vor und nach der Hintergrundkorrektur. ....	53 -
Abbildung 4.8:	Gemessene Zeitreihe des – durch RAM entstehenden- Hintergrunds. Der gute Stabilität des Hintergrunds ist durch das elektronische Rauschen mit $5,3 \cdot 10^{-5} V_{\text{rms}}$ limitiert. ....	53 -
Abbildung 4.9:	WMS-2f/1f Signal für $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen von $250 \mu\text{mol/mol}$ bis $1500 \mu\text{mol/mol}$ . ....	54 -
Abbildung 4.10:	Zeitreihe über 60 min zur Stabilitätsprüfung des Referenzspektrum bei $750 \mu\text{mol/mol}$ mit einer Standardabweichung von $5,2 \cdot 10^{-5} V_{\text{rms}}$ (oben). Unten ist ein dazugehörige WMS-2f Einzelmessung zu sehen. Die Messung wurde mit 125 Hz durchgeführt, jedoch wurden nur drei Scans pro Sekunde gespeichert um den Speicherbedarf zu reduzieren. ....	55 -
Abbildung 4.11:	Zeitreihe der WMS-2f Einzelmessung nach Subtraktion des Referenzsignals zur Untersuchung möglicher Signal oder Hintergrunddrifts. ....	56 -
Abbildung 4.12:	Lineare Fit der gemessenen 2f/1f-Spektren gegen das Referenzspektrum bei $750 \mu\text{mol/mol}$ für mehrere $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationsstufen. Unten sind die dazugehörigen Residuen zu sehen. Die größeren Abweichungen der Residuen sind hauptsächlich auf die unterschiedliche Selbstverbreiterung der Konzentrationsstufen zurückzuführen. ....	57 -
Abbildung 4.13:	Schematische Darstellung der WMS-Kalibrierung der Time division multiplexed dTDLAS/WMS-Messungen. ....	58 -
Abbildung 4.14:	Kalibrierung der normalisierten WMS-2f/1f Messung gegen die mittels dTDLAS ermittelte absolute $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration. Das Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,99996$ zeigt	

die exzellente Linearität der WMS und dTDLAS-Messungen. Der Einschub zeigt die Messung einer Konzentrationsstufe über 30 min. ....	- 59 -
Abbildung 4.15: Typische dTDLAS Einzelmessung mit Fit bei 280 $\mu\text{mol/mol}$ $\text{H}_2\text{O}$ in Luft. Das Residuum zeigt ein Rauschen von $1,67 \cdot 10^{-4}$ .....	- 60 -
Abbildung 4.16: WMS-2f/1f Einzelmessung 280 $\mu\text{mol/mol}$ $\text{H}_2\text{O}$ in Luft mit Korrelationsfit gegen die 750 $\mu\text{mol/mol}$ Referenz .....	- 60 -
Abbildung 4.17: Linke Seite: Quasi simultan multiplexed dTDLAS und WMS-2f Messungen für mehrere Konzentrationsstufen über 30 min. Die Blau hinterlegten Messungen wurden für die Kalibrierung des WMS-Signals verwendet. Rechte Seite: Die Konzentrationsmessungen zeigt eine klare Gaußverteilung, wobei WMS eine fünffach kleinere Halbwertsbreite aufweist, was in einer besseren Präzision von 2 $\mu\text{mol/mol}$ resultiert .....	- 61 -
Abbildung 4.18: Konzentrationsverlauf gemessen mittels TDM-dTDLAS/WMS. Der Einschub zeigt die gute Linearität beider spektroskopischer Methoden .....	- 62 -
Abbildung 4.19: Allan Varianz der TDM-dTDLAS/WMS Messung bei 750 $\mu\text{mol/mol}$ $\text{H}_2\text{O}$ . Das WMS-2f/1f Verfahren benötigt um eine normalisierte Präzision von 34 $\text{nmol/mol} \cdot \text{m} \cdot (\text{Hz})^{1/2}$ zu erreichen weniger Zeit zum Mitteln. ....	- 63 -
Abbildung 4.20: Rauschverhalten verschiedener Analog-Digital-Wandler. Sogenanntes „Undersampling“ führt zu deutlich höheren Kartenrauschen .....	- 64 -
Abbildung 4.21: Messung des Frequenzabhängigen Rauschens der verwendeten Komponenten. Mögliche Verbesserung durch TDM-dTDLAS/WMS durch Reduktion des 1/f-Rauschanteils. 5 dB entspricht einem Faktor 3 weniger Rauschen. Die $\text{H}_2\text{O}$ Messung mittels DFB-DL war limitiert durch das Rauschen des Analog-Digital-Wandlers. ....	- 65 -
Abbildung 4.22: Messung des Frequenzabhängigen Rauschens der verwendeten Komponenten. Mögliche Verbesserung durch TDM-dTDLAS/WMS um 10 dB (Faktor 10). Diese Messung ist theoretisch limitiert durch das Laserrauschen. ....	- 66 -
Abbildung 4.23: Raytracing Simulation mittels Zemax der Multipasszelle (White-Zelle). Deutlich zu erkennen ist der – aufgrund der Abbildungsfehler der sphärischen Spiegel – deformierte Fokus auf dem Detektor nach 10 Umläufen. ....	- 67 -
Abbildung 4.24: Simulation der möglich erreichbaren Absorptionsstrecken mit der Multipasszelle. Je mehr Umläufe eingestellt werden, desto kleiner sind die Toleranzen der Spiegeleinstellungen und der Laserleistung auf dem Detektor .....	- 68 -
Abbildung 4.25: Experimenteller Aufbau des time division multiplexed dTDLAS/WMS Spektrometers für $\text{CO}_2$ Messungen mit Multipasszelle und VCSEL. ....	- 69 -
Abbildung 4.26: Einzelmessungen der gewählten $\text{CO}_2$ Absorptionslinien mittels quasi-simultanem TDM-dTDLAS/WMS Messung. Links: dTDLAS Einzelmessung. Rechts: WMS-2f/1f Einzelmessung .....	- 69 -
Abbildung 4.27: Mittels TDM-dTDLAS/WMS gemessene $\text{CO}_2$ Konzentrationsstufen. WMS-2f/1f Messungen zeigen weniger rauschen. Allerdings deuten die Schwankungen auf eine instabile $\text{CO}_2$ Konzentration hin, welche die Präzision limitiert. ....	- 70 -
Abbildung 5.1: Linienstärke $S(T)$ der beiden Übergänge bei 1392 nm (links). Verhältnis und Änderung der beiden Linienstärken in Abhängigkeit von der Temperatur (rechts). ....	- 72 -
Abbildung 5.2: Absorptionsspektrum der gewählten Übergänge (grau hinterlegt) im Temperaturbereich von 296 K bis 600 K bei 0,1 MPa. ....	- 72 -
Abbildung 5.3: Änderung der Linienbreite des Voigtprofils in Abhängigkeit der Temperatur (links) und Abhängigkeit der $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration (rechts). Grau gestrichelt ist jeweils die Änderung (Ableitung) eingezeichnet .....	- 73 -
Abbildung 5.4: Simulation des WMS-2f Peakverhältnisses in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration mit einer Modulationstiefe von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ für beide	

	Absorptionslinien. Oben rechts ist die relative Abweichung des WMS-2f Peakverhältnisses gegen die H <sub>2</sub> O-Konzentration aufgetragen.....	- 74 -
Abbildung 5.5:	Simulation des WMS-2f Peakverhältnisses in Abhängigkeit von Temperatur und H <sub>2</sub> O-Konzentration mit einer optimierten Modulationstiefe von 0,1 cm <sup>-1</sup> für den 660-661 Übergang und 0,2 für den 303-202 Übergang. Rechts ist die relative Abweichung des WMS-2f Peakverhältnisses gegen die H <sub>2</sub> O-Konzentration aufgetragen. ....	- 76 -
Abbildung 5.6:	Unterteiltes WMS-Signal für die Charakterisierung der Modulationstiefe (links). Gemessene Modulationstiefe bei Sinusmodulation von 20 kHz und Amplituden von 50 mV, 100 mV und 150 mV (rechts). ....	- 77 -
Abbildung 5.7:	Gesamtmodulation des VCSEL bei 1392 nm. Modulationshub steigt nährungsweise linear mit zunehmender Rampe an. ....	- 77 -
Abbildung 5.8:	Gemessenes WMS-2f/1f Signal in Abhängigkeit der Temperatur bei einer H <sub>2</sub> O-Konzentration von ca. 7500 µmol/mol, 100,8 kPa und optimierter Modulationstiefe. ....	- 78 -
Abbildung 5.9:	Temperaturkalibrierung und die erreichte Empfindlichkeit von 1,25·10 <sup>-3</sup> /K des 2f-Peakverhältnisses. ....	- 79 -
Abbildung 5.10:	Die gemessene relative Abhängigkeit des 2f-Peakverhältnisses zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Simulation. Links zu sehen ist die Abweichung mit einem konstanten Modulationstiefe von 0,2 cm <sup>-1</sup> . Rechts mit optimierter Modulationstiefe von 0,1 bzw. 0,2 cm <sup>-1</sup> .....	- 79 -
Abbildung 5.11:	Mittels WMS-2f Peakverhältnis gemessene Temperatur in Abhängigkeit der Konzentration. ....	- 80 -
Abbildung 6.1:	Entwicklungsschema des Single Port Sensors für die innermotorische Gasanalyse.-	83 -
Abbildung 6.2:	Temperaturtest der ZBLAN Singlemode-Fasern von -40 bis +150°C.....	- 86 -
Abbildung 6.3:	Design der asphärische Linsen aus ZnSe zum Kollimieren und Einkoppeln der Laserstrahlung in eine Single-Mode Faser. ....	- 87 -
Abbildung 6.4:	Fokuspunkt auf der Faserkern- und Endfläche sowie der polierten Zirkonium-Ferrule (links) und Einkoppeleffizienz bei Verschiebung des Fokuspunkts(rechts) simuliert mittels Ray-tracing (Zemax). ....	- 87 -
Abbildung 6.5:	Elliptisches Strahlprofil des DFB-Diodenlasers bei 2551 nm.....	- 88 -
Abbildung 6.6:	Ray-tracing Simulation des fasergekoppelten Optikmoduls bzw. Sende- und Empfangseinheit mit Referenzgaszelle und angeschlossener White-Zelle.....	- 90 -
Abbildung 6.7:	Aufgebaute Sende und Empfangseinheit für den Einsatz im Flugzeug. Der Aufbau ist identisch zur oben gezeigten Simulation aus der auch die Beschriftung der einzelnen Komponenten entnommen werden kann. ....	- 91 -
Abbildung 6.8:	Modifikation der Sende- und Empfangseinheit für den Einsatz mit dem Single Port Sensor. ....	- 92 -
Abbildung 6.9:	Simulation des Single Port Sensors mit sauberen/reflektierenden Target und verschmutztem/streuenden Target. ....	- 94 -
Abbildung 6.10:	Toleranzanalyse der Sendefaserposition auf der planen Linsenoberfläche.....	- 95 -
Abbildung 6.11:	Schematischer Aufbau der Sende- und Empfangsfaser innerhalb des Sensorkopfs. ....	- 96 -
Abbildung 6.12:	3D CAD Model und Simulation des Single Port Sensors. ....	- 96 -
Abbildung 6.13:	Einsatzfähiger Prototyp des Single Port Sensorkopfs. Unten beträgt der Durchmesser 10 mm und oben entspricht er einem M12-Gewinde. Die Gesamtlänge ohne Fasern beträgt 55 mm.....	- 97 -
Abbildung 6.14:	Schematischer Aufbau der schnellen Datenerfassung für kurbelwinkelaufgelöste dTDLAS-Messungen im Verbrennungsmotor.....	- 98 -



Abbildung 6.15: Schematischer Aufbau des Laserhygrometers. Der minimalinvasive Sensorkopf ist durch eine speziell entwickelte doppelte Faserkopplung von Laser, Detektor und Elektronik entkoppelt. ....	- 100 -
Abbildung 6.16: Einzelne H <sub>2</sub> O-Messungen mit dem minimalinvasiven dTDLAS-Sensor. Die Messung ist ungemittelt, um eine Zeitauflösung von 100 µs zu erreichen. ....	- 102 -
Abbildung 6.17: Untersuchung der Messgenauigkeit des Laserhygrometers im Vergleich mit einem Feuchtegenerator. Die sehr gute Übereinstimmung resultiert in einer Steigung der linearen Regression von 0,999. ....	- 104 -
Abbildung 6.18: Stabilitätsmessung mit 10 kHz über 60 min bei einer Konzentration von 1 Vol.-% (links). Deutliche Normalverteilung der Messwerte mit einer Präzision von 0,0160 Vol.-%. ....	- 104 -
Abbildung 6.19: Allan-Varianz der Stabilitätsmessung. Bei einer möglichen Mittelung könnte eine normierte Detektionsgrenze von $9,4 \cdot 10^{-6}$ Vol.-% erreicht werden. ....	- 105 -
Abbildung 6.20: Einzylindermotor am Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM). (Foto: TU Darmstadt, Katrin Binner) ....	- 107 -
Abbildung 6.21: Rohsignale der geschleppten Motormessung mit den zum synchronisieren benötigten Trigger-Signale. ....	- 108 -
Abbildung 6.22: Gemessener Druckverlauf bei 800 U/min und der entsprechend adiabatisch berechneten Temperatur (links). Relative Druck- und Temperaturänderung pro Kurbelwinkel (rechts). Maximale Änderung bei -20°KW. ....	- 110 -
Abbildung 6.23: Stabilitätsmessung bei stillstehendem Motor mit eingeschalteter H <sub>2</sub> O-Quelle. ....	- 113 -
Abbildung 6.24: Vier typische Absorptionsprofile im geschleppten Betrieb bei -180°, -90°, -50° und -20°KW (800 U/min, f = 10 kHz). ....	- 114 -
Abbildung 6.25: Vier typische Absorptionsprofile im geschleppten Betrieb bei -180°, -90°, -50° und -20°KW (1500 U/min, f = 10kHz). ....	- 116 -
Abbildung 6.26: Gemessene H <sub>2</sub> O-Konzentration über den ganzen Motorzyklus im geschleppten Betrieb für 130 aufeinanderfolgende Motorzyklen bei 800 U/min (links) und 1500 U/min (rechts). Mit eingezeichnet ist der Hub des Einlass- (Grün) und Auslassventils (Rot). ....	- 117 -
Abbildung 6.27: Gemessene H <sub>2</sub> O-Konzentration während der Kompressionsphase. Variiert wurde die Drehzahl: 800 U/min (oben) und 1500 U/min (unten) bei vollständige H <sub>2</sub> O-Sättigung (links) und 50 % Sättigung (rechts). ....	- 118 -
Abbildung 6.28: H <sub>2</sub> O-Konzentrationsverlauf bei -180°, -90°, -50° und -20°KW für 180 aufeinander folgende Motorzyklen (800 U/min, f = 10 kHz). ....	- 119 -
Abbildung 6.29: H <sub>2</sub> O-Konzentrationsverlauf bei -180°, -90°, -50° und -20°KW für 130 aufeinander folgende Motorzyklen (1500 U/min, f = 10 kHz). ....	- 120 -
Abbildung 6.30: Gemittelte H <sub>2</sub> O-Konzentration von -180° bis 60°KW für 85 aufeinanderfolgende Motorzyklen. ....	- 120 -

## Literaturverzeichnis

1. Bundesamt für Wirtschaft und Energie, "Energiedaten Gesamtausgabe", Stand 2014, verfügbar unter <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energiestatistiken-grafiken>.
2. Tränkler, H.R., Obermeier, E. eds: Konzentrationsmessung in Gasen. Sensrotechnik. pp. 1101–1133. Springer Berlin / Heidelberg (1998).
3. Luft, K.F., Schaefer, W., Wiegleb, G.: 50 Jahre NDIR-Gasanalyse. *tm - Tech. Mess.* 60, 363–371 (1993).
4. Werle, P.: A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. *Spectrochim. Acta Part A.* 54, 197–236 (1998).
5. Hodgkinson, J., Tatam, R.P.: Optical gas sensing: a review. *Meas. Sci. Technol.* 24, 012004 (2013).
6. Buchholz, B., Böse, N., Ebert, V.: Absolute validation of a diode laser hygrometer via intercomparison with the German national primary water vapor standard. *Appl. Phys. B.* 116, 883–899 (2014).
7. Werle, P., Mazzinghi, P., D'Amato, F., De Rosa, M., Maurer, K., Slemr, F.: Signal processing and calibration procedures for in-situ diode-laser absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part A.* 60, 1685–1705 (2004).
8. Bomse, D.S., Stanton, A.C., Silver, J.A.: Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser. *Appl. Opt.* 31, 718–31 (1992).
9. Rieker, G.B., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments. *Appl. Opt.* 48, 5546–5560 (2009).
10. Sun, K., Chao, X., Sur, R., Goldenstein, C.S., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers. *Meas. Sci. Technol.* 24, 125203 (2013).
11. Lins, B., Engelbrecht, R., Schmauss, B.: Software-switching between direct absorption and wavelength modulation spectroscopy for the investigation of ADC resolution requirements. *Appl. Phys. B.* 106, 999–1008 (2011).
12. Huang, Q., Wang, F., Zhang, H., Yan, J., Ni, M., Cen, K.: In-situ CO measurement of gas and oil combustion flame using near infrared tunable diode laser with direct and modulated absorption signals. *Opt. Commun.* null, (2013).
13. Lins, B., Zinn, P., Engelbrecht, R., Schmauss, B.: Simulation-based comparison of noise effects in wavelength modulation spectroscopy and direct absorption TDLAS. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* (2010).
14. Duffin, K., McGettrick, A.J., Johnstone, W., Stewart, G., Moodie, D.G.: Tunable diode-laser spectroscopy with wavelength modulation: a calibration-free approach to the recovery of absolute gas absorption line shapes. *Light. Technol. J.* 25, 3114–3125 (2007).
15. O. S. Kaiser, H. Eickenbusch, V. Grimm, A. Zweck, Zukunft des Autos, Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf (2008).
16. Umweltbundesamt, „Grenzwerte für Schadstoffemissionen von PKW“, verfügbar unter [www.umweltbundesamt.de/verkehr/index.htm](http://www.umweltbundesamt.de/verkehr/index.htm), zugegriffen: 12. Januar 2013.
17. Schäfer, F., Basshuysen, R.: Schadstoffreduzierung und Kraftstoffverbrauch von Pkw-Verbrennungsmotoren. Springer (1993).

18. Toda, T., Nohira, H., Kobashi, K.: Evaluation of Burned Gas Ratio (BGR) as a Predominant Factor to NO<sub>3</sub>. (1976).
19. Quader, A.A., Majkowski, R.F.: Cycle-By-Cycle Mixture Strength and Residual-Gas Measurements During Cold Starting. (1999).
20. Galliot, F., Cheng, W.K., Cheng, C.-O., Sztenderowicz, M., Heywood, J.B., Collings, N.: In-Cylinder Measurements of Residual Gas Concentration in a Spark Ignition Engine. (1990).
21. K. Schnitzel, „Kohlenwasserstoff-Emissionen eines Motors mit Benzin-Direkteinspritzung und wandgeführtem Brennverfahren“, Dissertation, Universität Magdeburg (2005).
22. Klick, D., Marko, K.A., Rimai, L.: Broadband single-pulse CARS spectra in a fired internal combustion engine. *Appl. Opt.* 20, 1178–81 (1981).
23. Cottureau, M.J., Grisch, F., Marie, J.J.: CARS measurements of temperature and species concentrations in an IC engine. *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.* 51, 63–66 (1990).
24. Rothamer, D., Snyder, J., Hanson, R., Steeper, R.: Optimization of a tracer-based PLIF diagnostic for simultaneous imaging of EGR and temperature in IC engines. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 99, 371–384 (2010).
25. Miles, P.C.: Raman Line Imaging for Spatially and Temporally Resolved Mole Fraction Measurements in Internal Combustion Engines. *Appl. Opt.* 38, 1714 (1999).
26. Weigl, M.C., Beyrau, F., Leipertz, A.: Simultaneous temperature and exhaust-gas recirculation-measurements in a homogeneous charge-compression ignition engine by use of pure rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy. *Appl. Opt.* 45, 3646 (2006).
27. Rein, K.D., Sanders, S.T., Lowry, S.R., Jiang, E.Y., Workman, J.J.: In-cylinder Fourier-transform infrared spectroscopy. *Meas. Sci. Technol.* 19, 043001 (2008).
28. Zimmermann, F.: New approaches for optical and microoptical diagnostics in IC engines, (2006).
29. Rein, K.D., Sanders, S.T., Bartula, R.J.: Interferometric Techniques for Crank-Angle Resolved Measurements of Gas Spectra in Engines. (2009).
30. Kranendonk, L.A., Huber, R., Fujimoto, J.G., Sanders, S.T.: Wavelength-agile H<sub>2</sub>O absorption spectrometer for thermometry of general combustion gases. *Proc. Combust. Inst.* 31, 783–790 (2007).
31. Jeffries, J.B., Porter, J.M., Pyun, S.H., Hanson, R.K., Sholes, K.R., Shouji, K., Chaya, T.: An In-cylinder Laser Absorption Sensor for Crank-angle-resolved Measurements of Gasoline Concentration and Temperature. (2010).
32. Kawahara, N., Tomita, E., Ohtsuki, A., Aoyagi, Y.: Cycle-resolved residual gas concentration measurement inside a heavy-duty diesel engine using infrared laser absorption. *Proc. Combust. Inst.* 33, 2903–2910 (2011).
33. Sassenscheid, K.: Abgasmessung am Motorprüfstand: Das schnelle Infrarot-Laserspektrometer DEGAS IV. *tm - Tech. Mess.* 72, 449–454 (2005).
34. Hagen, C.L., Sanders, S.T.: Investigation of multi-species (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) sensing and thermometry in an HCCI engine by wavelength-agile absorption spectroscopy. *Meas. Sci. Technol.* 18, 1992–1998 (2007).
35. Hall, M.J., Zuzek, P., Anderson, R.W.: Fiber Optic Sensor for Crank Angle Resolved Measurements of Burned Gas Residual Fraction in the Cylinder of an SI Engine. (2001).
36. de Francqueville, L., Thirouard, B., Ricordeau, V.: Measurement of Residual Gas Fraction Using IR Absorption. (2006).

37. Cundy, M., Schucht, T., Thiele, O., Sick, V.: High-speed laser-induced fluorescence and spark plug absorption sensor diagnostics for mixing and combustion studies in engines. *Appl. Opt.* 48, B94–B104 (2009).
38. Tomita, E., Kawahara, N., Shigenaga, M., Nishiyama, A., Dibble, R.W.: In situ measurement of hydrocarbon fuel concentration near a spark plug in an engine cylinder using the 3.392  $\mu\text{m}$  infrared laser absorption method: discussion of applicability with a homogeneous methane–air mixture. *Meas. Sci. Technol.* 14, 1350–1356 (2003).
39. Mattison, D.W., Jeffries, J.B., Hanson, R.K., Steeper, R.R., De Zilwa, S., Dec, J.E., Sjoberg, M., Hwang, W.: In-cylinder gas temperature and water concentration measurements in HCCI engines using a multiplexed-wavelength diode-laser system: Sensor development and initial demonstration. *Proc. Combust. Inst.* 31, 791–798 (2007).
40. Stevens, M., Bell, S.A.: The NPL standard humidity generator: an analysis of uncertainty by validation of individual component performance. *Meas. Sci. Technol.* 3, 943–952 (1992).
41. Rieker, G.B., Li, H., Liu, X., Liu, J.T.C., Jeffries, J.B., Hanson, R.K., Allen, M.G., Wehe, S.D., Mulhall, P.A., Kindle, H.S., Kakuho, A., Sholes, K.R., Matsuura, T., Takatani, S.: Rapid measurements of temperature and H<sub>2</sub>O concentration in IC engines with a spark plug-mounted diode laser sensor. *Proc. Combust. Inst.* 31, 3041–3049 (2007).
42. Akihiko, K., Kevin, S., Yutaka, H., Tomonori, U., Shohei, T., Ronald, H., Jay, J., Mark, A.: Simultaneous Measurement of in-Cylinder Temperature and Residual Gas Concentration in the Vicinity of the Spark Plug by Wavelength Modulation Infrared Absorption. *Proceedings. JSAE Annu. Congr.* 21–26 (2006).
43. Schulz, C., Dreizler, A., Ebert, V., Wolfrum, J.: Combustion diagnostics. In: Tropea, C., Yarin, A.L., and Foss, J.F. (eds.) *Handbook of experimental fluid mechanics*. pp. 1241–1316. Springer Berlin / Heidelberg (2007).
44. Ebert, V., Fernholz, T., Giesemann, C., Pitz, H., Teichert, H., Wolfrum, J., Jaritz, H.: Simultaneous diode-laser-based in situ detection of multiple species and temperature in a gas-fired power plant. *Proc. Combust. Inst.* 28, 423–430 (2000).
45. Teichert, H., Fernholz, T., Ebert, V.: Simultaneous In Situ Measurement of CO, H<sub>2</sub>O, and Gas Temperatures in a Full-Sized Coal-Fired Power Plant by Near-Infrared Diode Lasers. *Appl. Opt.* 42, 2043–2051 (2003).
46. Wolfrum, J., Dreier, T., Ebert, V., Schulz, C.: Laser-Based Combustion Diagnostics. Presented at the September (2006).
47. Ortwein, P., Woiwode, W., Fleck, S., Eberhard, M., Kolb, T., Wagner, S., Gisi, M., Ebert, V.: Absolute diode laser-based in situ detection of HCl in gasification processes. *Exp. Fluids.* 49, 961–968 (2010).
48. Wagner, S., Klein, M., Kathrotia, T., Riedel, U., Kissel, T., Dreizler, A., Ebert, V.: Absolute, spatially resolved, in situ CO profiles in atmospheric laminar counter-flow diffusion flames using 2.3  $\mu\text{m}$  TDLAS. *Appl. Phys. B.* (2012).
49. Ebert, V., Fitzer, J., Gerstenberg, I., Jochem, M., Martin, J., Pleban, K.-U., Wolfrum, J.: Fast In-situ Monitoring of O<sub>2</sub> in a Full-scale Waste Incinerator with NIR-Diode-Lasers. *VDI Berichte.* 1313, 549–554 (1997).
50. Witzel, O., Klein, A., Wagner, S., Meffert, C., Schulz, C., Ebert, V.: High-speed tunable diode laser absorption spectroscopy for sampling-free in-cylinder water vapor concentration measurements in an optical IC engine. *Appl. Phys. B Laser Opt.* 109, 521–532 (2012).
51. Witzel, O., Klein, A., Meffert, C., Wagner, S., Kaiser, S., Schulz, C., Ebert, V.: VCSEL-based, high-speed, in situ TDLAS for in-cylinder water vapor measurements in IC engines. *Opt. Express.* 21, 19951–19965 (2013).

52. Witzel, O., Klein, A., Meffert, C., Schulz, C., Kaiser, S.A., Ebert, V.: Calibration-free, high-speed, in-cylinder laser absorption sensor for cycle-resolved, absolute H<sub>2</sub>O measurements in a production IC engine. *Proc. Combust. Inst.* 35, 3653–3661 (2014).
53. Witzel, O.: In-Situ Laserabsorptionsspektroskopie zur  $\mu$ s-schnellen Bestimmung von Spezieskonzentrationen und Temperaturen im Verbrennungsmotoren, (2013).
54. Ebert, V., Wolfrum, J.: Absorption Spectroscopy. In: Mayinger, F. and Feldmann, O. (eds.) *Optical Measurements - Techniques and Applications* (2001).
55. Wagner, S.: Ortsaufgelöste in situ Bestimmung absoluter CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, CO und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Profile in laminaren Gegenstromflammen mittels Diodenlaser- und Cavity-Ring-down-Spektroskopie, (2011).
56. Demtröder, W.: *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Verlag (2013).
57. Demtröder, W.: *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag (2013).
58. Thorne, A., Litzén, U., Johansson, S.: *Spectrophysics: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media (1999).
59. Sone, Y.: *Molecular Gas Dynamics Theory, Techniques, and Applications*.
60. Teichert, H.: Entwicklung und Einsatz von Diodenlaser-Spektrometern zur simultanen In-situ-Detektion von CO, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in technischen Verbrennungsprozessen, <http://www.springerlink.com/content/755k61284lq71513/#ContactOfAuthor1>, (2003).
61. Ortwein, P.: In situ Laserspektroskopie für Vergasungs- und Verbrennungsprozesse: Direkte Bestimmung absoluter Gaskonzentrationen und neuer Spektralparameter, (2011).
62. Giesemann, C.: Entwicklung und Einsatz eines Diodenlaserspektrometers zum quantitativen In-situ-Nachweis von Methan und Wasser in der Stratosphäre, (2003).
63. Hunsmann, S.: Fasergekoppelte Mehrkanal-Laser-Hygrometer zur in-situ Messung der globalen und lokalen Transpirationsspektroskopie einzelner Pflanzenblätter, (2009).
64. Tränkler, H.-R., Obermeier, E.: *Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft*. Springer-Verlag (2015).
65. Humlíček, J.: An efficient method for evaluation of the complex probability function: The Voigt function and its derivatives. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 21, 309–313 (1979).
66. Ouyang, X., Varghese, P.L.: Reliable and efficient program for fitting Galatry and Voigt profiles to spectral data on multiple lines. *Appl. Opt.* 28, 1538–1545 (1989).
67. Puerta, J., Martin, P.: Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape. *Appl. Opt.* 20, 3923–3928 (1981).
68. Whiting, E.E.: An empirical Approximation to the Voigt Profile. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 8, 1379–1384 (1968).
69. Brassington, D.J.: Tunable diode laser absorptions spectroscopy for the measurement of atmospheric species. In: Clark, R.J. and Hester, R.E. (eds.) *Spectroscopy in Environmental Science*. Wiley (1995).
70. Olivero, J.J., Longbothum, R.L.: Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 17, 233–236 (1977).
71. Galatry, L.: Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gases of Broadening on Spectral Lines. *Phys.Rev.* 122, 1218–1223 (1961).
72. Lepère, M.: Line profile study with tunable diode laser spectrometers. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 60, 3249–58 (2004).

- 
73. Boone, C.D., Walker, K.A., Bernath, P.F.: Speed-dependent Voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 105, 525–532 (2007).
  74. Al., R. et: The HITRAN2012 Molecular Spectroscopic Database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* (2013).
  75. Hinkley, E.D.: High-resolution infrared spectroscopy with a tunable diode laser. *Appl. Phys. Lett.* 16, 351 (1970).
  76. Hinkley, E.D., Kelley, P.L.: Detection of Air Pollutants with Tunable Diode Lasers. *Science* (80-. ). 171, 635–639 (1971).
  77. Ku, R.T., Hinkley, E.D., Sample, J.O.: Long-path monitoring of atmospheric carbon monoxide with a tunable diode laser system. *Appl. Opt.* 14, 854–61 (1975).
  78. Reid, J., Shewchun, J., Garside, B.K., Ballik, E.A.: High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers. *Appl. Opt.* 17, 300–7 (1978).
  79. Schiff, H.I., Hastie, D.R., Mackay, G.I., Iguchi, T., Ridley, B.A.: Tunable diode laser systems for measuring trace gases in tropospheric air. *Environ. Sci. Technol.* 17, 352A–64A (1983).
  80. Reid, J., Labrie, D.: Second-harmonic detection with tunable diode lasers: Comparison of experiment and theory. *Appl. Phys. B Photophysics Laser Chem.* 26, 203–210 (1981).
  81. Hanson, R.K., Kuntz, P.A., Kruger, C.H.: High-resolution spectroscopy of combustion gases using a tunable ir diode laser. *Appl. Opt.* 16, 2045–8 (1977).
  82. Hanson, R.K., Falcone, P.K.: Temperature measurement technique for high-temperature gases using a tunable diode laser. *Appl. Opt.* 17, 2477–80 (1978).
  83. Hanson, R.K.: Absorption spectroscopy in sooting flames using a tunable diode laser. *Appl. Opt.* 19, 482–484 (1980).
  84. Ebert, V., Wolfrum: *Absorption Spectroscopy.* (1999).
  85. Hanson, R.K.: Applications of quantitative laser sensors to kinetics, propulsion and practical energy systems. *Proc. Combust. Inst.* 33, 1–40 (2011).
  86. J. Wolfrum, T. Dreier, V. Ebert, C.S.: Laser-based combustion diagnostics. In: Meyers, R.A. (ed.) *Encyclopedia of analytical chemistry.* John Wiley & Sons Inc. (2006).
  87. Philippe, L.C., Hanson, R.K.: Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows. *Appl. Opt.* 32, 6090–6103 (1993).
  88. Fernholz, T., Teichert, H., Ebert, V.: Digital, phase-sensitive detection for in situ diode-laser spectroscopy under rapidly changing transmission conditions. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 75, 229–236 (2002).
  89. Kluczynski, P., Lindberg, A. M., Axner, O.: Background Signals in Wavelength-Modulation Spectrometry with Frequency-Doubled Diode-Laser Light. I. Theory. *Appl. Opt.* 40, 783–793 (2001).
  90. Kluczynski, P., Lindberg, A. M., Axner, O.: Background Signals in Wavelength-Modulation Spectrometry by use of Frequency-Doubled Diode-Laser Light. II. Experiment. *Appl. Opt.* 40, 794–805 (2001).
  91. Kluczynski, P., Axner, O.: Theoretical Description Based on Fourier Analysis of Wavelength-Modulation Spectrometry in Terms of Analytical and Background Signals. *Appl. Opt.* 38, 5803–5815 (1999).
  92. Gustafsson, J., Axner, O.: Theoretical investigation of the temperature dependence of the 2f-wavelength modulated diode-laser absorption signal. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 53, 1827–1846 (1998).

- 
93. Werle, P.: Tunable diode laser absorption spectroscopy: recent findings and novel approaches. *Infrared Phys. Technol.* 37, 59–66 (1996).
  94. Dharamsi, A.N.: A theory of modulation spectroscopy with applications of higher harmonic detection. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 29, 540–549 (1996).
  95. Kluczynski, P., Gustafsson, J., Lindberg, Å.M., Axner, O.: Wavelength modulation absorption spectrometry — an extensive scrutiny of the generation of signals. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 56, 1277–1354 (2001).
  96. Liu, J.T.C., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Large-Modulation-Depth 2f Spectroscopy with Diode Lasers for Rapid Temperature and Species Measurements in Gases with Blended and Broadened Spectra. *Appl. Opt.* 43, 6500 (2004).
  97. Goldenstein, C.S., Strand, C.L., Schultz, I.A., Sun, K., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes. *Appl. Opt.* 53, 356 (2014).
  98. Liu, J.T.C.: Near infrared diode laser absorption diagnostics for temperature and species in engines, (2004).
  99. Gregory Brian Rieker: Wavelength-Modulation Spectroscopy for Measurements of Gas Temperature and Concentration in Harsh Environments, (2009).
  100. Cassidy, D.T., Reid, J.: Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers. *Appl. Opt.* 21, 1185–90 (1982).
  101. Fernholz, T.: Entwicklung und Aufbau eines DSP-gestützten Diodenlaserspektrometers zum In-situ-Gasnachweis in industriellen Feuerungsanlagen, (2001).
  102. Ebert, V., Pleban, K.-U., Wolfrum, J.: In situ oxygen-monitoring using near-infrared diode lasers and wavelength modulation spectroscopy. *OSA 1998 Technical Digest Series Vol 3: Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, paper LWB3. pp. 206–208 (1998).
  103. Zhou, X., Liu, X., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Development of a sensor for temperature and water concentration in combustion gases using a single tunable diode laser. *Meas. Sci. Technol.* 14, 1459–1468 (2003).
  104. Goldenstein, C.S., Almodóvar, C.A., Jeffries, J.B., Hanson, R.K., Brophy, C.M.: High-bandwidth scanned-wavelength-modulation spectroscopy sensors for temperature and H<sub>2</sub>O in a rotating detonation engine. *Meas. Sci. Technol.* 25, 105104 (2014).
  105. Rea, J., Hanson, R.K.: Rapid laser-wavelength modulation spectroscopy used as a fast temperature measurement technique in hydrocarbon combustion. *Appl. Opt.* 27, 4454–4464 (1988).
  106. Einstein, A.: No Title. *Phys. Zeitschrift.* 18, 121–128 (1917).
  107. Maiman, T.H.: Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby. *Phys. Rev. Lett.* 4, 564–566 (1960).
  108. Javan, A., Bennett, W.R., Herriott, D.R.: Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture. *Phys. Rev. Lett.* 6, 106–110 (1961).
  109. Hall, R.N., Fenner, G.E., Kingsley, J.D., Soltys, T.J., Carlson, R.O.: Coherent Light Emission From GaAs Junctions. *Phys. Rev. Lett.* 9, 366–368 (1962).
  110. Butler, J.F., Calawa, A.R., Phelan, R.J., Harman, T.C., Strauss, A.J., Rediker, R.H.: PbTe DIODE LASER. *Appl. Phys. Lett.* 5, 75 (1964).
  111. Kneubühl, F.K., Sigrist, M.W.: *Laser*. Springer-Verlag (2015).

112. Zeller, W., Naehle, L., Fuchs, P., Gerschuetz, F., Hildebrandt, L., Koeth, J.: DFB lasers between 760 nm and 16  $\mu\text{m}$  for sensing applications. *Sensors (Basel)*. 10, 2492–510 (2010).
113. Hildebrandt, L., Knispel, R., Sacher, J.: Kompakte External Cavity Dioden Laser für die industrielle Messtechnik (Compact External Cavity Diode Laser for Industrial Analysis). *tm – Tech. Mess.* 68, (2001).
114. Voges, E., Petermann, K.: *Optische Kommunikationstechnik: Handbuch für Wissenschaft und Industrie*. Springer Berlin Heidelberg (2002).
115. Kobayashi, S., Yamamoto, Y., Ito, M., Kimura, T.: Direct Frequency Modulation In AlGaAs Semiconductor Lasers. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 30, 428–441 (1982).
116. Agrawal, G.P., Dutta, N.K.: *Semiconductor lasers*. Springer Berlin / Heidelberg (1993).
117. Naehle, L., Belahsene, S., Edlinger, M. von., Fischer, M., Boissier, G., Grech, P., Narcy, G., Vicet, A., Rouillard, Y., Koeth, J., Worschech, L.: Continuous-wave operation of type-I quantum well DFB laser diodes emitting in 3.4 [ $\mu\text{m}$ ] wavelength range around room temperature. *Electron. Lett.* 47, 46 (2011).
118. Vurgaftman, I., Bewley, W.W., Canedy, C.L., Merritt, C.D., Abell, J., Meyer, J.R.: Interband Cascade Lasers With Low Threshold Powers and High Output Powers. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 19, 1200210–1200210 (2013).
119. Lackner, M., Winter, F., Totschnig, G., Ortsiefer, M., Rosskopf, J., Amann, M.-C., Shau, R.: Spektroskopischer Einsatz neuer langwelliger (bis 2  $\mu\text{m}$ ) Diodenlaser (VCSEL) für schwierige Bedingungen. *tm - Tech. Mess.* 70, 294–305 (2003).
120. Rothman, L.S., Gordon, I.E., Babikov, Y., Barbe, A., Chris Benner, D., Bernath, P.F., Birk, M., Bizzocchi, L., Boudon, V., Brown, L.R., Campargue, A., Chance, K., Cohen, E.A., Coudert, L.H., Devi, V.M., Drouin, B.J., Fayt, A., Flaud, J.-M., Gamache, R.R., Harrison, J.J., Hartmann, J.-M., Hill, C., Hodges, J.T., Jacquemart, D., Jolly, A., Lamouroux, J., Le Roy, R.J., Li, G., Long, D.A., Lyulin, O.M., Mackie, C.J., Massie, S.T., Mikhailenko, S., Müller, H.S.P., Naumenko, O.V., Nikitin, A.V., Orphal, J., Perevalov, V., Perrin, A., Polovtseva, E.R., Richard, C., Smith, M.A.H., Starikova, E., Sung, K., Tashkun, S., Tennyson, J., Toon, G.C., Tyuterev, V.G., Wagner, G.: The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 130, 4–50 (2013).
121. Wunderle, K., Fernholz, T., Ebert, V.: Selektion optimaler Absorptionslinien für abstimmbare Laserabsorptionsspektrometer. Presented at the (2006).
122. Lauterborn, W., Kurz, T.: *Coherent Optics: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media (2013).
123. Wagner, S.: Entwicklung und Aufbau eines Diodenlaserspektrometers zum Nachweis von CO für den Brandschutz, (2005).
124. Nwaboh, J.A., Witzel, O., Pogány, A., Werhahn, O., Ebert, V.: Optical Path Length Calibration: A Standard Approach for Use in Absorption Cell-Based IR-Spectrometric Gas Analysis. *Int. J. Spectrosc.* 2014, 1–9 (2014).
125. Toth, R.A.: Line lists of water vapor parameters from 500 to 8000  $\text{cm}^{-1}$ .
126. Toth, R.A.: Extensive measurements of H<sub>2</sub>O line frequencies and strengths: 5750 to 7965  $\text{cm}^{-1}$ . *Appl. Opt.* 33, 4851–67 (1994).
127. Varanasi, P., Zou, Q.: Measurements of the Infrared Spectral Lines of Water Vapor at Atmospheric Temperatures. Eleventh ARM Science TEam Meeting. pp. 1–7 (2001).
128. Pogány, A., Klein, A., Ebert, V.: Measurement of water vapor line strengths in the 1.4–2.7  $\mu\text{m}$  range by tunable diode laser absorption spectroscopy. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 165, 108–122 (2015).



129. Watanabe, K., Alto, P.: The International Association for the Properties of Water and Steam. (2003).
130. Lisak, D., Cygan, A., Bermejo, D., Domenech, J.L., Hodges, J.T., Tran, H.: Application of the Hartmann-Tran profile to analysis of H<sub>2</sub>O spectra. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 164, 221–230 (2015).
131. Goldenstein, C.S., Hanson, R.K.: Diode-laser measurements of linestrength and temperature-dependent lineshape parameters for H<sub>2</sub>O transitions near 1.4µm using Voigt, Rautian, Galatry, and speed-dependent Voigt profiles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 152, 127–139 (2015).
132. Goldenstein, C.S., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Diode laser measurements of linestrength and temperature-dependent lineshape parameters of H<sub>2</sub>O-, CO<sub>2</sub>-, and N<sub>2</sub>-perturbed H<sub>2</sub>O transitions near 2474 and 2482nm. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 130, 100–111 (2013).
133. Barber, R.J., Tennyson, J., Harris, G.J., Tolchenov, R.N.: A high-accuracy computed water line list. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 368, 1087–1094 (2006).
134. Sun, K., Tao, L., Miller, D.J., Khan, M.A., Zondlo, M.A.: Inline multi-harmonic calibration method for open-path atmospheric ammonia measurements. *Appl. Phys. B.* 110, 213–222 (2012).
135. Tao, L., Sun, K., Khan, M.A., Miller, D.J., Zondlo, M.A.: Compact and portable open-path sensor for simultaneous measurements of atmospheric N<sub>2</sub>O and CO using a quantum cascade laser. *Opt. Express.* 20, 28106–28118 (2012).
136. Gurlit, W., Zimmermann, R., Giesemann, C., Fernholz, T., Ebert, V., Wolfrum, J., Platt, U., Burrows, J.P.: Lightweight diode laser spectrometer CHILD (Compact High-altitude In-situ Laser Diode) for balloonborne measurements of water vapor and methane. *Appl. Opt.* 44, 91–102 (2005).
137. Buchholz, B., Kühnreich, B., Smit, H.G.J., Ebert, V.: Validation of an extractive, airborne, compact TDL spectrometer for atmospheric humidity sensing by blind intercomparison. *Appl. Phys. B.* 110, 249–262 (2012).
138. Li, H., Rieker, G.B., Liu, X., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Extension of wavelength-modulation spectroscopy to large modulation depth for diode laser absorption measurements in high-pressure gases. *Appl. Opt.* 45, 1052–1061 (2006).
139. Goldenstein, C.S., Spearrin, R.M., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Wavelength-modulation spectroscopy near 2.5 µm for H<sub>2</sub>O and temperature in high-pressure and -temperature gases. *Appl. Phys. B.* (2014).
140. Buchholz, B., Afchine, A., Ebert, V.: Rapid, optical measurement of the atmospheric pressure on a fast research aircraft using open-path TDLAS. *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 7, 4775–4813 (2014).
141. Hunsmann, S., Wunderle, K., Wagner, S., Rascher, U., Schurr, U., Ebert, V.: Absolute, high resolution water transpiration rate measurements on single plant leaves via tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) at 1.37 µm. *Appl. Phys. B.* 92, 393–401 (2008).
142. Hunsmann, S., Wagner, G., Saathoff, H., Möhler, O., Schurath, U., Ebert, V.: Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienstärken und Druckverbreiterungskoeffizienten von H<sub>2</sub>O-Absorptionslinien im 1.4µm-Band. *VDI Berichte* 1959. 149–164 (2006).
143. Buchholz, B.: Entwicklung, Primärvalidierung und Feldeinsatz neuartiger, kalibrierungsfreier Laser-hygrometer für Forschungsflugzeuge, (2014).
144. Unger, H.G.: *Optische Nachrichtentechnik*. Hüthig (1992).
145. Petermann, K.: *Laser Diode Modulation and Noise*. Springer Science & Business Media (2012).

146. SRS: About Lock-In Amplifiers. (2011).
147. Meade, M.L.: Lock-in Amplifiers: Principles and Applications. Mike Meade (1983).
148. Hangauer, A., Chen, J., Strzoda, R., Amann, M.-C.: Multi-harmonic detection in wavelength modulation spectroscopy systems. *Appl. Phys. B.* 110, 117–185 (2012).
149. Hangauer, A., Chen, J., Amann, M.-C.: Modeling of the n-th harmonic spectra used in wavelength modulation spectroscopy and their properties. *Appl. Phys. B.* 90, 249–254 (2008).
150. K.R. Beebe, R.J. Pell, M.B.S.: *Chemometrics: A Practical Guide*. Wiley, New York (1998).
151. Clark, B.J., Frost, T., Britain, U.S.G.G.: *UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling*. Springer Science & Business Media (1993).
152. Werle, P., Miicke, R., Slemr, F.: The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace-Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption (TDLAS). *Appl. Phys. B.* 57, 131–139 (1993).
153. Allan, D.W.: *Statistics of Atomic Frequency Standard*. Presented at the (1966).
154. JCGM: Evaluation of Measurement Data—an Introduction to the “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” and Related Documents, <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>.
155. Kühnreich, B.: Eine neue fasergekoppelte Multireflexions-Absorptionszelle für flugzeuggetragene TDLAS-Hygrometer, (2011).
156. White, J.U.: Long Optical Paths of Large Aperture. *J. Opt. Soc. Am.* 32, 285 (1942).
157. Zhou, X.: Diode-laser absorption sensors for combustion control, (2005).
158. Farooq, A., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: In situ combustion measurements of H<sub>2</sub>O and temperature near 2.5  $\mu$ m using tunable diode laser absorption. *Meas. Sci. Technol.* 19, 075604 (2008).
159. Zhou, X., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Development of a fast temperature sensor for combustion gases using a single tunable diode laser. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 81, 711–722 (2005).
160. Rieker, G.B., Li, H., Liu, X., Jeffries, J.B., Hanson, R.K., Allen, M.G., Wehe, S.D., Mulhall, P.A., Kindle, H.S.: A diode laser sensor for rapid, sensitive measurements of gas temperature and water vapour concentration at high temperatures and pressures. *Meas. Sci. Technol.* 18, 1195–1204 (2007).
161. Goldenstein, C.S., Spearrin, R.M., Schultz, I.A., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Wavelength-modulation spectroscopy near 1.4  $\mu$ m for measurements of H<sub>2</sub>O and temperature in high-pressure and -temperature gases. *Meas. Sci. Technol.* 25, 055101 (2014).
162. Sun, K., Sur, R., Jeffries, J.B., Hanson, R.K., Clark, T., Anthony, J., Machovec, S., Northington, J.: Application of wavelength-scanned wavelength-modulation spectroscopy H<sub>2</sub>O absorption measurements in an engineering-scale high-pressure coal gasifier. *Appl. Phys. B.* (2014).
163. Goldenstein, C.S., Schultz, I.A., Spearrin, R.M., Jeffries, J.B., Hanson, R.K.: Scanned-wavelength-modulation spectroscopy near 2.5  $\mu$ m for H<sub>2</sub>O and temperature in a hydrocarbon-fueled scramjet combustor. *Appl. Phys. B.* (2014).
164. Arndt, R.: Analytical Line Shapes for Lorentzian Signals Broadened by Modulation. *J. Appl. Phys.* 36, 2522 (1965).
165. Wahlquist, H.: Modulation Broadening of Unsaturated Lorentzian Lines. *J. Chem. Phys.* 35, 1708 (1961).
166. Mollenhauer, K., Tschöke, H.: *Handbuch Dieselmotoren*. Springer-Verlag (2007).

- 
167. Eichlseder, H., Klütting, M., Pioock, W.: Grundlagen und Technologien des Ottomotors. Springer Science & Business Media (2008).
  168. Lee, K.O., Zhu, J., Song, J.: Effects of exhaust gas recirculation on diesel particulate matter morphology and NO<sub>x</sub> emissions. *Int. J. Engine Res.* 9, 165–175 (2008).
  169. Zheng, M., Reader, G.T., Hawley, J.G.: Diesel engine exhaust gas recirculation—a review on advanced and novel concepts. *Energy Convers. Manag.* 45, 883–900 (2004).
  170. Grosch, A., Wackerbarth, H., Thiele, O., Berg, T., Beckmann, L.: Infrared spectroscopic concentration measurements of carbon dioxide and gaseous water in harsh environments with a fiber optical sensor by using the HITEMP database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 133, 106–116 (2014).
  171. Kawahara, N., Tomita, E., Hayashi, K., Tabata, M., Iwai, K., Kagawa, R.: In-Situ Fuel Concentration Measurement Using an IR Spark Plug Sensor by Laser Infrared Absorption Method. Presented at the June (2006).
  172. Rieker, G.B., Li, H., Liu, X., Liu, J.T.C., Jeffries, J.B., Hanson, R.K., Allen, M.G., Wehe, S.D., Mulhall, P.A., Kindle, H.S., Kakuho, A., Sholes, K.R., Matsuura, T., Takatani, S.: Rapid measurements of temperature and H<sub>2</sub>O concentration in IC engines with a spark plug-mounted diode laser sensor. *Proc. Combust. Inst.* 31, 3041–3049 (2007).
  173. Klostermann, T.: Entwicklung und Erprobung des Hygrometer for Atmospheric Investigations, <http://juser.fz-juelich.de/record/17038>, (2011).
  174. <http://www.halo.dlr.de/>.
  175. Klein, A., Witzel, O., Ebert, V.: Entwicklung eines minimal-invasiven Laserabsorptionssensors für die innermotorische Gasanalyse im 2-3 µm Bereich. VDI Berichte 2161. pp. 495–503. VDI Verlag - Düsseldorf, Universität Duisburg-Essen (2013).
  176. van Basshuysen, R., Schäfer, F.: Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven. Springer-Verlag (2010).
  177. Kashdan, J., Thirouard, B.: Optical Engines as Representative Tools in the Development of New Combustion Engine Concepts. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d'IFP Energies Nouv.* 66, 759–777 (2011).
  178. Meywerk, M.: CAE-Methoden in der Fahrzeugtechnik. Springer Science & Business Media (2007).
  179. Atkins, P.W., Paula, J. De: Physikalische Chemie. John Wiley & Sons (2013).
  180. „NIST Standard Reference Database Number 69“, 2013, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
  181. Smith, S.: Digital Signal Processing: A Practical Guide for Engineers and Scientists: A Practical Guide for Engineers and Scientists. Elsevier Science (2013).
  182. Buchholz, B.: Neue Hard- und Softwareentwicklungen für autonome, kompakte und leichte Feld-Diodenlasespektrometer, (2010).
  183. Bachmann, A., Arafin, S., Kashani-Shirazi, K.: Single-mode electrically pumped GaSb-based VCSELs emitting continuous-wave at 2.4 and 2.6 µm. *New J. Phys.* 11, 125014 (2009).

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen Bedanken, die mit ihrer Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Großer Dank gilt Herrn Prof. V. Ebert für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in einem sehr interessanten und spannenden Arbeitsgebiet durchführen zu können. Seine Freude an der technischen Diskussion und die daraus entstandenen Ideen haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. E. Manske danke ich sehr für das rege Interesse an meiner Doktorarbeit und die Bereitschaft die Betreuung meines Promotionsvorhabens zu übernehmen.

Besonderer Dank geht an O. Witzel für die überaus angenehme Atmosphäre im Büro und Labor sowie das Teilen der euphorischen und frustrierenden Momente dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich auch bei allen derzeitigen und ehemaligen Kollegen an der PTB und des Center of Smart Interfaces (CSI) der Technischen Universität Darmstadt. B. Buchholz, S. Wagner, B. Kühnreich, C. P. Ding, A. Pogany, J. Nwaboh, P. Ortwein, O. Werhahn, V. Werwein, A. Serdyukov, J. Brunzendorf, N. Böse und S. Dohlien. Ohne euch hätte ich sicher nicht so viel Spaß gehabt.

Großer Dank gilt meiner Familie für ihre stete Unterstützung. Besonders meiner Frau Lea Klein möchte ich danken für Hilfe und den Zuspruch während den Tiefen, die eine solche Arbeit mit sich bringen sowie meinen zwei Kindern Bo und Oskar für die extra Portion Motivation.

DANKE.