

Multivariate Untersuchungen in Gasphasenprozessen und Aerosolen mittels Raman-Spektroskopie

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Leo Alexander Bahr, M.Sc.

geboren am 27. Juni 1990 in Fürth

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas S. Bräuer, Freiberg
Prof. Dr.-Ing. Stefan Will, Erlangen

Tag der Verleihung: 09.07.2021

Vorwort

Mein Dank geht an alle Kolleginnen und Kollegen, die mich auf dieser aufregenden Reise begleitet und unterstützt haben, sei es emotional, fachlich oder in beidem. Angefangen bei der ehemaligen Erlanger SAOT-Arbeitsgruppe, deren unglaublich positive Gruppendynamik und Zusammenhalt bis heute anhält und mich während meiner Masterarbeit bei Julian Schuster dazu motiviert, hat eine Promotion anzufangen.

Die Promotion gestartet habe ich dann etwas losgelöst von der SAOT-Arbeitsgruppe am LTT in Erlangen. Danke an alle LTT'ler, die mich so unkompliziert aufgenommen und quasi adoptiert haben, insbesondere an alle, die in unsere morgendliche Mokka-Kaffee-Runde eingestiegen sind. Spezieller Dank geht an dieser Stelle an meine Arbeitsgruppe am LTT, Julian Perlitz, welche wir - später durch Phillip Bräuer erweitert - zu einem starken Team ausbauen konnten. Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Studenten Tony Dousset, Max Gstettenbauer und Philipp Bleisteiner sowie den Kolleginnen und Kollegen am ITUN in Freiberg, meiner letzten Promotionsstation, für die gute Zusammenarbeit.

Fast alle Projekte innerhalb meiner Promotionszeit waren Kooperationsprojekte in die sich verschiedenste Firmen, Universitäten und Lehrstühle eingebracht haben. Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern dieser Kooperationen möchte ich mich hier für die interessante und erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken, sowohl in den Projekten, die ich in dieser Arbeit beschreibe, aber auch in jenen Projekten, die es aus thematischen Gründen nicht in diese Arbeit „geschafft haben“.

Besonders hervorheben möchte ich in diesem Zusammenhang Yin Pang (EVT) und Max Domaschke (LFG), mit denen ich mehrere Messphasen an ihren Gasphasen-Reaktoren durchgeführt habe. Ein enger Begleiter auf Projekttreffen und Messkampagnen des Forschungsclusters MPaC sowie auf allen möglichen Konferenzen zum Thema Partikelmesstechnik war Simon Aßmann. Danke für die gute Zeit auf diesen „Ausflügen“! Einen großen Anteil an der Entwicklung der statistischen Methoden für meine Spektrenauswertung trägt Franz Huber, der mich motiviert und unterstützt hat, die zunächst etwas fremde und komplexe Thematik der Bayes'schen Statistik gewinnbringend einzusetzen.

Ich danke Stefan Will für die Möglichkeit den Großteil meiner Versuche am LTT durchführen zu können und für die umfangreiche Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit. Des Weiteren danke ich ihm für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Ein ganz besonderes „Dankeschön“ möchte ich an meinen Doktorvater Andreas Bräuer richten. Danke für die Geduld, das Vertrauen und die Freiheiten, die du mir entgegengebracht und eingeräumt hast. Danke für deine Unterstützung bei der Umsetzung meiner Ideen sowie bei meiner persönlichen Weiterentwicklung. Und natürlich vielen Dank für die vielen, meist klugen Ratschläge und Lebensweisheiten, die du mir mit auf den Weg gegeben hast.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie, bei meinen Freunden und meiner Freundin Marianna bedanken. Ihr wart während der gesamten Zeit meine Coaches, mentalen Unterstützer und Berater. Ihr habt mich aufgemuntert, wenn es mal nicht so gut lief und mich wieder auf den Boden gebracht, wenn ich übermütig wurde. Danke euch allen!

Kurzdarstellung

Für Entwurf, Modellierung sowie Überwachung von Gasphasenprozessen sind fundierte Kenntnisse über elementare Zustandsgrößen wie Temperatur oder Spezieskonzentration unerlässlich. Obwohl bereits heute eine breite Palette an optischen, nicht-invasiven *Online*-Messtechniken zu Verfügung steht, ist deren Einsatz noch immer auf wenige Anwendungsfelder beschränkt. Die Gründe dafür liegen im oft hohen experimentellen Aufwand oder in anderen Nachteilen wie der Notwendigkeit zum Einsatz von Tracern oder der Kalibrierung über zusätzliche Referenzen.

Um diese Nachteile zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein mobiles, faserbasiertes Sensorsystem, basierend auf der spontanen Raman-Spektroskopie entwickelt. Die Technik verwendet durchstimmbare NIR-Dauerstrich-Laser-Anregung, Signalerfassung in rückstreuender Geometrie (Punktmessung) und erfordert weder Probennahme, noch Tracer innerhalb der Strömung oder Kalibrierschritte am zu untersuchenden Prozess. Die Methode ermöglicht die simultane Bestimmung von Gastemperaturen und Spezieskonzentrationen sowie im Falle von Aerosolen die Bestimmung der Partikelspezies und der Anteile ihrer polymorphen Kristallstrukturen.

Die Datenauswertung basiert auf der Rekonstruktion der gemessenen Spektren anhand simulierter Modellspektren durch Least-Square-Algorithmen. Herkömmliche Ansätze liefern lediglich Parameter, die das Residuum zwischen Simulation und Messsignal minimieren. Unsicherheiten der Messgrößen sind daraus nicht ermittelbar und werden deshalb konventionell durch Wiederholung der Messung bestimmt. Mit Hilfe der hier eingesetzten Bayes'schen Statistik lassen sich die entsprechenden Unsicherheiten direkt bestimmen. Darüber hinaus ermöglicht der Ansatz das Einbeziehen von Vorwissen zur Verbesserung der Robustheit und Genauigkeit der Auswertung.

Die Performance des Sensorsystems wurde durch Einsätze an verschiedenen Gasphasenprozessen getestet und evaluiert. Dazu gehören Test-Aerosole, ein TiO₂-Nanopartikelsyntheseprozess sowie eine laminare, rußarme Flamme. Ein leicht modifiziertes Sensorsystem (VIS-Anregung) wurde an einem Vergasungsreaktor eingesetzt.

Generell konnte eine hohe Qualität der ermittelten Messgrößen festgestellt werden. So sind deren Unsicherheiten mit denen deutlich komplexerer Messtechniken vergleichbar, stellenweise sogar geringer. Die mittlere Unsicherheit der Gastemperaturen innerhalb der Flamme betrug nur 1,6 %. Somit ermöglicht der vorgestellte Sensor bei geringem experimentellen Aufwand die Bestimmung wertvoller Prozessdaten und stellt so potentiell die Basis für eine breitere Anwendung optischer Prozessmesstechnik dar.

Abstract

For the design, modelling and monitoring of gas-phase processes a profound knowledge of elementary state variables such as temperature or species concentration is essential. Although a wide range of optical, non-invasive online measurement techniques is already available today, their use is still limited to a few fields of application. The reasons for this are the regularly high experimental effort or other disadvantages such as the necessity to use tracers or to execute calibration via additional references.

In order to avoid these disadvantages, a mobile, fiber-based sensor system based on spontaneous Raman spectroscopy was developed within the scope of this work. The technique uses tunable NIR continuous-wave laser excitation, signal acquisition in backscattering geometry (point measurement) and requires neither sampling, tracers within the flow nor calibration steps at the process under investigation. The method allows the simultaneous determination of gas temperatures and species concentrations and, in the case of aerosols, the determination of the particle species and their polymorphic crystal structures.

The data evaluation is based on the reconstruction of the measured spectra using simulated model spectra through least square algorithms. Conventional approaches only provide parameters that minimize the residual between simulation and measurement signal. Uncertainties of the measured variables cannot be determined from these parameters and are, therefore, determined conventionally by repeating the measurement. With the help of the Bayesian statistics used here, the corresponding uncertainties can be determined directly. Furthermore, the approach allows the inclusion of prior knowledge to improve the robustness and accuracy of the evaluation.

The performance of the sensor system was tested and evaluated by using it in different gas phase processes. These include test aerosols, a TiO₂ nanoparticle synthesis process and a laminar weakly sooting flame. A slightly modified system (VIS excitation) was used with a similar operation strategy at a gasification reactor.

In general, a high quality of the measured variables could be determined. Their uncertainties are comparable with those of much more complex measuring techniques, in some cases even lower. The mean uncertainty of the gas temperatures within the flame was only 1.6 %. Thus, the presented sensor enables the determination of valuable process data with low experimental effort and can potentially be the basis for a broader application of optical process measurement technology.

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen	xi
1 Gasphasenprozesse und deren Analyse	17
1.1 Herstellung von funktionalen Partikeln	19
1.2 Vergasung von organischen Feststoffpartikeln	20
1.3 Charakterisierung von Gasphasenprozessen	21
1.4 Zielsetzung	27
2 Mess- und Auswertemethoden	29
2.1 Grundlagen optischer Messverfahren	29
2.1.1 Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung	30
2.1.2 Energiezustände von Molekülen	32
2.1.3 Licht-Materie-Wechselwirkungen	36
2.2 Raman-Spektroskopie	42
2.2.1 Spektrale Positionen	45
2.2.2 Intensität	46
2.2.3 Kristallgitter	49
2.3 Multivariate Datenanalyse	53
2.3.1 Hintergrundreduktion und -korrektur	54
2.3.2 Spektren-Rekonstruktion	61
2.3.3 Inverse Analyse und Bayes'sche Statistik	68
3 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung des Messsystems ..	75
3.1 NIR-Diodenlaser	77
3.2 Raman-Sensorkopf	79
3.2.1 Optischer und mechanischer Aufbau	79

3.2.2	Filtercharakteristika	82
3.3	Spektrometer	85
3.3.1	Optische Simulation	87
3.3.2	Mechanisches Design und Aufbau	91
3.3.3	Kalibrierung	93
4	Bestimmung polymorpher Anteile von Partikeln in Aerosolen	95
4.1	Materialsysteme	95
4.2	Kalibrierung an Pulverproben	97
4.2.1	Klassische Spektrenrekonstruktionsmethode	98
4.2.2	Indirect-Hard-Modelling	100
4.3	Definierte Test-Aerosole	104
4.3.1	Ultraschall-Dispergierzelle	105
4.3.2	Venturi-Ejektor	107
4.3.3	Spektrenauswertung und Ergebnisse	108
4.4	Partikelherstellung im Heißwandreaktor	113
4.4.1	Reaktorbedingungen und Sensorintegration	113
4.4.2	Spektrenauswertung und Ergebnisse	115
5	Analyse von reaktiven Strömungen	121
5.1	Brenner- und Messbedingungen	121
5.2	Rohspektren und Hintergrundkorrektur	123
5.3	Spektrenauswertung	126
5.3.1	Signalmodell	127
5.3.2	Rauschmodell	130
5.3.3	Vorwissen	131
5.4	Ergebnisse und Diskussion	134
5.4.1	Spektrenrekonstruktion	134
5.4.2	Gastemperaturen und –stoffmengenanteile	135
5.4.3	Vergleich mit Simulation und Literatur	141

6	Temperaturmessung im Vergasungsreaktor	145
6.1	Fallrohrreaktor und Betriebsbedingungen.....	146
6.2	Raman-Messsystem	148
6.3	Spektrenauswertung.....	148
6.3.1	Methoden mit Kalibrierung	150
6.3.2	Spektrenrekonstruktion (ohne Kalibrierung).....	152
6.4	Ergebnisse und Diskussion	153
6.4.1	Variation der Reaktortemperatur.....	153
6.4.2	Variation der Messposition	154
7	Zusammenfassung und Ausblick	157
	Literaturverzeichnis	163

Symbole und Abkürzungen

Symbole – Lateinische Buchstaben

Variable	Bezeichnung	Dimension
a	Isotroper Anteil der Polarisierbarkeit	-
a	Asymmetrie-Faktor	-
\mathbf{a}	Polynomkoeffizienten	-
A	Modelfunktion	-
A	Symmetrische Schwingung (bzgl. Hauptachse)	-
B	Unsymmetrische Schwingung (bzgl. Hauptachse)	-
B_e	Rotationskonstante im Gleichgewichtszustand	cm^{-1}
$b_{J \pm x, J}$	Placzek-Teller-Koeffizienten	-
B_v	Rotationskonstante	cm^{-1}
b_v	Quantenmechanischer Amplitudenfaktor	-
c	Kalibrationskorrekturkoeffizienten	-
c	Molare Konzentration	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C	Konstante	-
c	Geschwindigkeit	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
c_0	Lichtgeschwindigkeit in Vakuum ($c_0 = 299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$)	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
d	Durchmesser	m
D_e	Zentrifugaldehnungskonstante im Gleichgewichtszustand	cm^{-1}
d_{SP}	Spaltbreite	m
D_v	Zentrifugaldehnungskonstante	cm^{-1}
E	Energie	cm^{-1}
E_0	Amplitude	-
el	Elektronischer Zustand	-
E_L	Bestrahlungsstärke	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$
F	Rotationsenergie eines Moleküls	cm^{-1}
f	Brennweite	m
G	Vibrationsenergie eines Moleküls	cm^{-1}
G	Gauß-Kurve	-
g	Entartungsgrad	-
g_{Git}	Gitterkonstante	Linien $\cdot \text{mm}^{-1}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{34} \text{ Js}$)	J $\cdot \text{s}$

I	Intensität (Strahlungsfluss)	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
J	Rotationsquantenzahl	-
J	Jacobi-Matrix	Abh. von Bezugsgröße
k	Boltzmann-Konstante ($k = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
k	Spektrale Position bzw. Detektorpixelanzahl	-
K	Drehimpulszahl	-
k_{ex}	Experimenteller Gewichtungsfaktor	-
l	Strecke	m
L	Länge	m
L	Lorentz-Kurve	-
M	Vergrößerung	-
m	Beugungsordnung	-
n	Brechungsindex	-
N	Molekülanzahl	-
NA	Numerische Apertur	-
N_e	Anzahl an Einheitszellen in Kristall	-
n_e	Anzahl Atome pro Einheitszelle	-
n_j	Phononenbesetzungszahl	-
p	Druck	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
p	Wahrscheinlichkeit	-
P	Leistung	W
(\mathbf{p})	Übergangsdipolmoment	-
\bar{P}	Dipolmoment	-
p_i	Polynomfunktion i-ter Ordnung	-
Q	Zustandssumme	-
r	Verhältnis (<i>ratio</i>)	-
S_F	Signalintensität der Fluoreszenz	W
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_{el}	Elektronische Energie eines Moleküls	cm^{-1}
T_{ges}	Gesamtenergie eines Moleküls	cm^{-1}
v	Vibrationsquantenzahl	-
v_m	Molekülschwingungsfrequenz	Hz
w	Peak-Breite	cm^{-1}
w	Massenanteil	-
x	Stoffmengenanteil	-
x	Funktionsvariable	-
y	Position	m
x_e	Anharmonizitätskonstante	-
z	Weg bzw. Position	m

Symbole – Griechische Buchstaben

Variable	Bezeichnung	Dimension
(α)	Polarisierbarkeitstensor	-
α	Einfallswinkel	°
α	Polarisierbarkeit	-
α_e	Molekülkonstante	cm ⁻¹
β	Austrittswinkel	°
β_e	Molekülkonstante	cm ⁻¹
Γ	Kovarianzmatrix	-
γ_0	Anisotroper Anteil der Polarisierbarkeit	-
ε	Molarer Absorptionskoeffizient	m ² ·mol ⁻¹
η_S	Sensoreffizienzvektor	-
η_V	Pseudo-Voigt-Profil-Verhältnis (Gauß/Lorentz)	-
θ	Phasenversatz	-
λ	Wellenlänge	m
μ	Erwartungswert	Abh. von Bezugsgröße
ν	Frequenz	Hz
$\bar{\nu}_e$	Vibrationskonstante	cm ⁻¹
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	cm ⁻¹
ζ	Normalordinate einer Schwingung	-
π	Kreiszahl ($\pi = 3,1415926$)	-
ρ	Dichte	kg·m ⁻³
σ	Unsicherheit	Abh. von Bezugsgröße
σ'	Differentieller Streuquerschnitt	cm ² ·sr ⁻¹
τ	Verweilzeit	s
ν_i	i-te Schwingung	-
Φ	Fluoreszenzquantenausbeute	-
ϕ	Äquivalenzverhältnis	-
χ	Stoffmengenanteil	-
ω	Kreisfrequenz	s ⁻¹

Abkürzungen

Abk.	Bezeichnung	Abk.	Bezeichnung
ADS	Avila-Datenbank-Simulation	ND	Nebendampfstrom
ALS	<i>Asymmetric-Least-Squares</i>	NIR	Nahinfrarot
ASS	Ansaugstrom	NMR	Magnetresonanzspektroskopie
BGS	Hintergrundabzug (<i>background subtraction</i>)	oG	Obere Grenze
CAD	Rechnergestütztes Konstruieren (<i>computer-aided design</i>)	OH-LIF	Laserinduzierte OH-Radikal-Fluoreszenz
CCD	Bildsensor (<i>charge-coupled device</i>)	PI	Peak Integration
CLS	<i>Classical-Least-Squares</i>	PLS	<i>Partial-Least-Squares</i>
cw	Dauerstrich (<i>continuous wave</i>)	QoI	Relevante Messgröße (<i>quantity of interest</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie	ROI	Relevanter Spektralbereich (<i>region of interest</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	RoVib	Rotation-Vibration
FPIP	Flächenverhältnis am pseudo-isosbestischen Punkt	RP	Radiale Position
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full-width at half maximum</i>)	SERDS	Raman-Differenz-Spektroskopie (<i>shifted-excitation Raman difference spectroscopy</i>)
GAS	Gesamtaerosolstrom	SMPS	Scannender Mobilitätsgrößenanalysator
GC	Gaschromatographie	SPGI	Spektrale Position gleicher Intensität
HAB	Höhe über Brennermatrix (<i>height above burner</i>)	TEM	Transmissions-elektronenmikroskopie
HD	Hauptdampfstrom	TLAF	Zwei-Linien-Atomfluoreszenz (<i>two-line atomic fluorescence</i>)
HWR	Heißwandreaktor	TLS	Treibluftstrom
IHM	<i>Indirect Hard Modeling</i>	uG	Untere Grenze
IR	Infrarot	UV	Ultraviolett
LII	Laserinduzierte Inkandeszenz	VGZ	Vibrationsgrundzustand
LSQ	<i>Least-Squares</i>	VIS	Visueller Bereich des Lichts
LV	Luftverdünnung	VPH	Holographisches Volumen-Transmissionsgitter
MAP	<i>Maximum-a-posteriori</i>	VZ	Vibrationszustand
MS	Massenspektroskopie	WALS	Weitwinkel-Lichtstreuung
NA	Numerische Apertur	XRD	Röntgenbeugungsanalyse

Indizes

Ind.	Bezeichnung	Ind.	Bezeichnung
1	Symmetrische Schwingung (bzgl. Nebenachse)	m	Molekül
2	Unsymmetrische Schwin- gung (bzgl. Nebenachse)	m	Mittelwert (<i>mean</i>)
abs	absorbierend	max	Maximum
ac	achromatisch	mess	gemessen
Anr	Anregung	min	Minimum
asph	asphärisch	n	normiert
Ax	Axial	N	Kernspin
bb	Schwarzkörper (<i>black-body</i>)	n	in Medium
BG	Hintergrund (<i>background</i>)	n	Rauschen (<i>noise</i>)
bi	<i>background intensity</i>	peak	Maximum
C	Kollimation	PH	<i>Pinhole</i>
Det	Detektion	Phon	Phonon
E	Zweifach entartete Schwingung	Phot	Photon
eff	Effektiv	Pl	Plasma
el	Elektronisch	pr	prior
F	Fokussierung	que	<i>Quench</i>
<i>f</i>	Endzustand	R	Raman / Reaktor / Rutil
flu	fluoreszierend bzw. fluoreszenzfähig	Rad	Radial
g	Symmetrische Schwingung (bzgl. Inversionszentrum)	roh	Unverändert
ges	gesamt	Rot	Rotation
<i>i</i>	Ausgangszustand	Rsm	Raman Simulation Messung
int	Integration	S	Signal
k	Spektrale Position (auf De- tektor)	sim	simuliert
Ki	i-te Komponente	SP	Spalt
L	Laser	trans	transmittiert
L1	Laser 1	u	Unsymmetrische Schwingung (bzgl. Inversionszentrum)
L2	Laser 2	Vib	Vibration
lp	Laserleistung (<i>laser power</i>)	σ	Streuquerschnitt

1 Gasphasenprozesse und deren Analyse

Gasphasenprozesse stellen eine wichtige Gruppe verfahrenstechnischer Prozesse dar. Dabei finden physikalische und/oder chemische Stoffumwandlungen innerhalb einer gasförmigen Umgebung statt. Die Zuordnung eines Prozesses zu dieser Gruppe basiert dabei auf den grundlegenden Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur etc.) sowie den eingesetzten Stoffen. Somit ist der Begriff „Gasphasenprozess“ ein relativ grober Überbegriff und es lassen sich eine Vielzahl von sehr unterschiedlichen Prozessen darunter einordnen. Hinsichtlich der messtechnischen Analyse besitzen diese Prozesse jedoch eine wichtige Gemeinsamkeit: eine vergleichsweise geringe Molekülanzahldichte. Dies geht oftmals, unabhängig von der Art des Messprinzips, mit einem verringerten Messsignal einher, was die Qualität der Messergebnisse negativ beeinflussen kann und somit durch geeignete Maßnahmen kompensiert werden muss.

Gasphasenprozesse sind häufig mit der Bildung bzw. Umsetzung von Partikeln oder Tröpfchen verknüpft, d.h. innerhalb des Prozesses liegen Aerosole vor. Diese können Edukte, Produkte oder Zwischenprodukte des Prozesses sein und können sowohl unbeabsichtigt als auch beabsichtigt auftreten [1].

Ein Beispiel für letzteres sind Prozesse zur Herstellung von Nanopartikeln. Dazu zählen u.a. die Flammensynthese und die Heißwandreaktorsynthese, bei denen die produzierten Partikel zunächst in einer Gasphase dispergiert vorliegen. Dieses Aerosol kann anschließend direkt Verwendung finden oder über geeignete Filter in Pulverform gebracht werden [2, 3]. Bei motorischen Verbrennungsprozessen, die primär der Umwandlung von chemischer in mechanische Energie dienen, tritt unerwünschte Aerosol- bzw. Partikelbildung auf. Hierbei ist die Partikelemission (Rußpartikel) größtenteils auf unvollständige Verbrennungsprozesse der eingesetzten organischen Kraftstoffe zurückzuführen [1, 4].

Umgekehrt lassen sich durch technische Vergasungsprozesse partikuläre Feststoffe wie beispielsweise Biomasse in Synthesegas umwandeln. Dieses kann anschließend stofflich sowie energetisch weiterverwendet werden.

Für viele dieser Prozesse besteht bis heute ein erhebliches Optimierungspotential hinsichtlich der Eigenschaften der gewünschten Produkte, der Reduzierung unerwünschter Nebenprodukte sowie dem effizienten Einsatz von stofflichen, energetischen, aber auch wirtschaftlichen Ressourcen. Zur Nutzung dieser Potentiale ist ein tiefgreifendes Verständnis der Prozesse nötig. Das Prozessverständnis basiert im industriellen Umfeld bis heute zumeist auf grundlegenden physikalischen und chemischen Ansätzen, langjähriger Erfahrung und einem iterativen Anpassen der relevanten Prozessparameter an experimentellen Anlagen oder im Produktionsprozess [5]. Durch die Verfügbarkeit immer größerer Rechenleistungen werden zunehmend mehr Simulationstools eingesetzt, die die Prozesse möglichst detailliert nachbilden und so Verbesserungsansätze aufzeigen können. Aufgrund der Komplexität insbesondere von Gasphasenprozessen werden verlässliche experimentelle Daten zur Validierung der Ergebnisse benötigt [6].

Neben der Neu- und Weiterentwicklung von Prozessen ist eine möglichst umfangreiche, direkte, schnelle und qualitativ hochwertige Analytik für eine optimale Prozessführung und zuverlässige Qualitätskontrolle von bestehenden Prozessen wichtig. Diese umfasst sowohl Parameter direkt im Prozess, wie z.B. Temperatur, Druck, Zusammensetzung, Durchfluss etc. als auch Edukt- und Produkteigenschaften, wie bspw. Partikelgrößen, Reinheit und Morphologie.

Wichtige Unterscheidungskriterien der eingesetzten Analytik bzw. Messtechnik sind Ort und Zeitpunkt bzw. Dauer der Messung. Im besten Fall findet die Analyse direkt im Prozess (*inline* bzw. *in situ* – ohne Beeinflussung dieses Prozesses), an einem definierten Ort und in möglichst kurzer Zeit statt. Letzteres ermöglicht eine hohe zeitliche Auflösung sowie eine schnelle Verfügbarkeit der Messdaten (*online* bzw. in Echtzeit). Oft ist dies aufgrund des Messprinzips oder des jeweiligen Aufbaus des Messsystems nur eingeschränkt möglich (vgl. Beispiele in Kap. 1.3), da bspw. Proben aus dem Prozess zur Analyse entnommen werden müssen [5].

Eine Kategorie von Messtechniken, welche sich generell gut in Prozesse integrierten lassen und dabei berührungslose Messungen erlauben, sind optische Analyseverfahren. Die Raman-Spektroskopie stellt eine optische Messtechnik dar, die aufgrund ihrer hohen Selektivität und ihres großen Informationsgehaltes über enormes Potential verfügt. Bisher kommt sie allerdings aufgrund ihres schwachen Signals *in situ* hauptsächlich in Prozessen mit hohen Moleküldichten und einigen wenigen Gasphasen-Nischenanwendungen zum Einsatz [5]. Diese Arbeit zielt deshalb auf die Entwicklung von robusten Raman-Sensorsystemen und –Auswertestrategien ab, die speziell auf die Untersuchung von Gasphasenprozessen und Aerosolen zugeschnitten sind. Dies soll zum besseren Verständnis von Gasphasenprozessen beitragen und somit deren Weiterentwicklung erleichtern.

Die vorliegende Arbeit ist in sieben Kapitel untergliedert. Kapitel 1 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gasphasenprozesse sowie Messmethoden zu deren Analyse. Daraus wird die detaillierte Zielsetzung der Arbeit abgeleitet. Kapitel 2 stellt die Grundlagen optischer Messtechniken, insbesondere die der überwiegend eingesetzten Raman-Spektroskopie sowie deren Auswertestrategien dar. In Kap. 3 ist der Aufbau und die Charakterisierung des entwickelten Sensorsystems dargelegt, welches für die Aerosolmessungen in Kap. 4 und die Flammencharakterisierung in Kap. 5 eingesetzt wurde. Die in Kap. 6 dargestellten Temperaturmessungen in einem Vergasungsreaktor wurden mit einem modifizierten Setup durchgeführt, dessen grundlegender Aufbau und Auswertestrategie aber vergleichbar mit dem Setup aus Kap. 3 sind. Kapitel 7 fasst die Erkenntnisse der Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Entwicklungen.

Die Dissertationsschrift enthält im Ergebnisteil (Kap. 4, 5 und 6) zum Teil Inhalte, die bereits in internationalen Fachzeitschriften [7-9] veröffentlicht wurden. Englische oder lateinische Begriffe werden in dieser Arbeit *kursiv* dargestellt.

1.1 Herstellung von funktionalen Partikeln

Nanopartikel oder nanostrukturierte Materialien stellen ein breites Feld wissenschaftlicher Forschung und industrieller Entwicklung dar. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften (extrem hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) sowie der damit verbundenen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten werden sie kommerziell bereits in großem Umfang genutzt [10]. Neben der chemischen Zusammensetzung besitzen die größenbezogenen Partikelparameter (Primärteilchengröße, Agglomeratgröße, -form und -stabilität sowie deren Verteilungen) oftmals den größten Einfluss auf die Partikeleigenschaften. Sie stehen deshalb meist im Fokus der Entwicklungsarbeit. Bei bestimmten Materialsystemen sind daneben auch die Oberflächenbeschaffenheit sowie die Kristallinität bzw. Kristallmorphologie Schlüsselp Parameter mit entscheidendem Einfluss auf optische, chemische oder mechanische Funktionalitäten [11].

Abhängig von den gewünschten Partikeleigenschaften werden zur Partikelherstellung sowohl *Top-Down*-Verfahren, wie Mahlprozesse, als auch *Bottom-Up*-Verfahren, wie die *Sol-Gel*-Methode, Mikroemulsionstechniken oder die Gasphasensynthese eingesetzt. Am häufigsten kommen derzeit noch Flüssigphasenprozesse (*Sol-Gel*-Prozesse) zum Einsatz, was allerdings Nachteile, wie beispielsweise eine geringe Kristallinität der erzeugten Partikel, mit sich bringt. Dem wird durch zusätzliche Kalzinierungsschritte entgegengewirkt, die ihrerseits wieder Nachteile, wie die Hartagglomeration hervorrufen können. Des Weiteren sind *Sol-Gel*-Prozesse meist mehrstufige Prozesse, die jeweils als Batch durchlaufen werden. Dies ist zum einen mit

hohem technischen Aufwand verbunden und verlangsamt bzw. verschlechtert zum anderen die Regelbarkeit des Prozesses [12].

Im Gegensatz dazu haben sich Gasphasenprozesse aufgrund höherer Produktionsdurchsätze, kürzerer Durchlaufzeiten sowie einfacherer Prozessdesigns und hoher Produktreinheit vor allem für die Herstellung größerer Mengen als vorteilhaft erwiesen. Diese Simplifizierung betrifft sowohl die Herstellung (kontinuierlicher einstufiger Prozess) als auch die Abscheidung der Partikel. Darüber hinaus können Nanopartikel mit komplexen Zusammensetzungen kostengünstiger und umweltfreundlicher hergestellt werden [3, 13]. Im großen Maßstab werden Gasphasenprozesse allerdings bis heute nur für einige wenige Partikel- bzw. Materialsysteme angewendet. Beispiele sind die Herstellung von technischen Rußen (*Carbon Black*) oder Titan-, Aluminium- und Siliziumoxiden [1, 2, 14]. Im Forschungs- und Pilotmaßstab existieren bereits eine Vielzahl von Anlagen und Konzepte für die Herstellung unterschiedlichster Partikelsysteme in der Gasphase. Sie lassen sich anhand der Art der Energiezuführung einteilen. Die wichtigsten Konzepte sind dabei die Flammenaerosol-, die Heißwandreaktor-, sowie die Plasmasynthese. Alle Verfahren basieren auf der Umsetzung eines flüssigen oder gasförmigen *Precursors* (Ausgangsstoff) mit Hilfe einer externen Energiequelle. Für eine detaillierte Beschreibung der Vor- und Nachteile der einzelnen Konzepte soll hier auf die Literatur [2, 3, 12, 13, 15-17] verwiesen werden.

1.2 Vergasung von organischen Feststoffpartikeln

Neben der Produktion von anorganischen Partikeln können Gasphasenprozesse auch zur Pyrolyse von organischen Feststoffpartikeln genutzt werden. Als Ausgangsstoffe können Biomasse (z.B. Holz), organische Siedlungsabfälle und andere kohlenstoffreiche Materialien verwendet werden, die im Fall der direkten Beheizung durch einen heißen inerten Gasstrom (z.B. Wasserdampf) auf Pyrolysetemperatur (400-500°C) gebracht werden. Pyrolyseprozesse ermöglichen, abhängig von den Betriebsbedingungen, die Herstellung von Kohlen (z.B. Holzkohle), Flüssigkeiten (z.B. Bio-öle) sowie energiereichen gasförmigen Grundchemikalien bzw. Brennstoffe [18]. Im Gegensatz zur Pyrolyse, findet die Vergasung bei höheren Temperaturen und unter Zugabe sauerstoffhaltiger Vergasungsmittel statt, die die Ausgangsstoffe partiell oxidieren, wodurch die Ausbeute an gasförmigen Produkten gesteigert werden kann. Vor allem die Biomassevergasung zu Synthesegas, stellt einen vielversprechenden Ansatz zur chemischen Energiespeicherung für erneuerbare Energien dar. Die Idee dabei ist, temporär überschüssige elektrische Energie (bspw. aus Windkraft- oder

Photovoltaikanlagen) als Energiequelle für die Vergasung zu nutzen. Das energiereiche Synthesegas, bestehend u.a. aus Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4) und C2-Kohlenwasserstoffen wie Ethan (C_2H_6), Ethylen (C_2H_4) und Acetylen (C_2H_2), kann gespeichert und zu einem späteren Zeitpunkt als Energiequelle sowie als Ausgangsstoff für chemische Syntheseprozesse genutzt werden [19].

Neben der konventionellen thermischen Vergasung (z.B. in Wirbelschicht- oder Fallrohrreaktoren) wird derzeit die plasmaunterstützte Vergasung erforscht bzw. weiterentwickelt. Das dabei eingesetzte Plasma kann die Umsatzraten der Vergasungsreaktionen signifikant steigern, indem es beispielsweise die Wärmeübertragungsraten, sowie die Konzentrationen von freien Radikalen und Ladungsträgern erhöht [19].

1.3 Charakterisierung von Gasphasenprozessen

Gasphasenprozesse besitzen oftmals eine große Anzahl an charakteristischen Prozessgrößen, die den Prozessverlauf beeinflussen. Zur Kontrolle, Regelung und Optimierung der Prozesse müssen diese Größen möglichst genau definiert bzw. bestimmt werden. Dabei sind für die Gasphase vor allem die molekulare bzw. stoffliche Zusammensetzung, die Temperatur, der Druck, die Dichte sowie Strömungseigenschaften wie Geschwindigkeit und Turbulenz entscheidende Parameter. Für Aerosole erweitert sich der Parametersatz um die Partikeleigenschaften (vgl. Kap. 1.1). Dabei sind u.a. die Partikelanzahl bzw. die Partikelkonzentration im Aerosol sowie deren stoffliche (molekulare Zusammensetzung, Beschichtungen etc.), größenbezogene (Primärpartikel- und Agglomeratgrößen etc.) und morphologische Eigenschaften (Kristallmorphologie etc.) relevante Messgrößen (*quantities of interest* – QoI). Dazu können je nach Prozess noch eine Vielzahl weiterer Parameter kommen.

Für jede charakteristische Größe existieren bereits Messtechniken, teilweise sogar in großer Anzahl und Varianten. Aufgrund dessen bildet die folgende Übersicht nur einen kleinen Teil der vorhandenen Messverfahren ab und ist auf diejenigen Parameter beschränkt, die mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Raman-Messsystem ebenfalls bestimmbar sind bzw. damit in Verbindung stehen.

Temperatur

Die Temperatur ist ein Schlüsselparаметer in Gasphasenprozessen, die physikalische Umwandlung von Stoffen oder chemische Reaktionen beinhalten. Sie ist die am häufigsten bestimmte Messgröße. Schätzungsweise 75 % - 80 % des weltweiten Marktes an Sensoren aller Art gehen auf die technische Temperaturbestimmung zurück. Die Vielfalt an Messmethoden und -systemen ist dementsprechend groß [20]. Viele der

robustesten und kostgünstigsten Methoden, wie zum Beispiel Widerstandsthermometer und Thermoelemente, setzen einen physischen Kontakt von Messfühler und dem Medium voraus, in dem gemessen werden soll. Es handelt sich somit um invasive Messmethoden.

Für viele Anwendungsfälle stellt dies kein Problem dar und Temperaturen können *online* und *in situ* bestimmt werden. In Gasphasenprozessen ergeben sich allerdings durch den Kontakt teils erhebliche Nachteile. Zum Beispiel kann der untersuchte Prozess so beeinflusst werden, dass der „vermessene“ Prozess deutlich von dem ursprünglichen abweicht. In einigen Fällen ist ein Einsatz prinzipiell nicht möglich, da bspw. mechanische Bauteilbewegungen (in Kolbenmotoren oder Gasturbinen) oder abrasive Partikel in Aerosolen die Sensoren zerstören würden.

Diese Nachteile treten bei berührungslosen Messmethoden nicht auf. Zu den *online* und *in-situ*-fähigen nicht- oder nur bedingt invasiven, optischen Methoden zur Temperaturmessung [20, 21] gehören unter anderem:

- Absorptions-Methoden [22, 23]
- Emissions-Methoden [24, 25]
- Absorption/Emissions-Methoden
 - laserinduzierte Fluoreszenz [26, 27]
 - laserinduzierte Phosphoreszenz [28, 29]
- Streulicht-Methoden
 - Rayleigh-Streuung [30, 31]
 - Spontane Raman-Streuung [32-36]
 - Kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) [37, 38]

Alle diese Messmethoden basieren auf der Interaktion von Licht und Materie. Nähere Informationen zu den dazugehörigen Grundlagen sind in Kap. 2.1.3 und Kap. 2.2 gegeben. Die Methoden haben zwangsläufig individuelle Vor- und Nachteile. Zusammenfassungen und Übersichten dazu bieten bspw. [20] und [39].

Licht-Absorptions-Methoden (vgl. Kapitel 2.1.3 ‚Absorptionsprozesse‘) zeichnen sich grundsätzlich durch kurze Messzeiten, hohe Wiederholbarkeit und vergleichsweise einfach aufgebaute Messsysteme aus. Diese lassen allerdings nur integrative Linienmessungen (*line of sight*) mit eingeschränkter örtlicher Auflösung zu. Die tomographische Anwendung (Vielzahl an Absorptionsstrecken durch das Messobjekt) der Messtechnik umgeht diese Einschränkung. Dies ermöglicht mehrdimensionale Messungen, ist aber experimentell und bezogen auf die Datenauswertung (Rekonstruktion) aufwändiger [40].

Die Nutzung emissionsbasierter Methoden (vgl. Kapitel 2.1.3 ‚Emissionsprozesse‘ und ‚Absorptions- Emissionsprozesse‘) setzt bestimmte *Tracer*-Partikel oder *Tracer*-Radikale/Atome/Moleküle (z.B. OH-Radikale) voraus. In einigen Prozessen liegen solche *Tracer* natürlich vor und können direkt genutzt werden. Beispiele sind Ruß-Partikel in fetten Verbrennungsprozessen (ermöglicht 2-Farb-Pyrometrie [25]), OH-Radikale in Reaktionszonen oder Reaktionsprodukten (ermöglicht OH-LIF [41]) oder Indium-Atome in bestimmten Partikelsynthesen (nutzbar für TLAF [42]). Sind im zu untersuchenden Prozess keine natürlichen *Tracer* vorhanden, müssen *Tracer*-Partikel (z.B. Phosphor-Partikel [29]) zugegeben werden. Dies ist ein Nachteil im Hinblick auf die Anwendung in Produktionsprozessen, u.a. da die zusätzlichen Partikel die Reinheit und Eigenschaften der Produkte negativ beeinflussen können.

Elastische Rayleigh-Streulichtmethoden liefern Temperaturinformationen basierend auf Gasdichten im Vergleich zu Referenzmessungen bei bekannten Temperaturen und Zusammensetzungen (Kalibrierung notwendig). Störungen durch die Überlagerung von Mie-Streulicht in partikelbeladenen Strömungen können durch die *Filtered*-Rayleigh-Methode unterdrückt werden [30].

Die spontane, inelastische Raman-Streuung liefert temperatursensitive und molekülspezifische Spektren und lässt sich so als Temperaturmesstechnik einsetzen. Die Haupthindernisse für die Implementierung von Raman-Methoden - insbesondere für Messungen in Gasphasen - sind die niedrigen Raman-Signalintensitäten bei möglicher gleichzeitiger Überlagerung mit Flammen- und/oder Rußleuchten. Um dies zu kompensieren, wurden vor allem für die Verbrennungsforschung spezifische Raman-Methoden entwickelt und eingesetzt [30, 33, 35, 41, 43]. Die Unterdrückung der Hintergrundhelligkeit wird dabei üblicherweise durch gepulste Anregung und darauf getaktete Detektion des Signals erzielt. Zur Erhöhung der Signalintensität wurden hohe Anregungsenergien oder nichtlineare Raman-Techniken wie die kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS) [37, 38] eingesetzt. Die meisten in der Literatur zu findenden Raman-Ansätze zur Untersuchung von Gastemperaturen in Gasphasen und reaktiven Strömungen erfordern jedoch aufwendige experimentelle Anordnungen, was den Einsatz an technischen Produktionsanlagen erschwert.

Zusammensetzung

Zur Bestimmung von Spezieskonzentrationen stehen ebenfalls eine Reihe von Standardverfahren zur Verfügung: Chromatographische Verfahren, wie die Gaschromatographie (GC), erlauben die Trennung von fluiden Stoffgemischen sowie deren qualitative und quantitative Analyse. Allerdings ist dafür stets eine Probenahme vom untersuchten Prozess nötig (nicht *in situ*-fähig). Weitere (nicht-optische) Verfahren sind die Magnetresonanzspektroskopie (NMR), die Massenspektrometrie (MS) oder

Röntgenspektroskopische Verfahren, wie z.B. die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX). Diese eignen sich allerdings nicht oder nur unter großem Aufwand für *inline* bzw. *in situ*-Messungen [5].

Im Gegensatz dazu lassen sich viele der bereits für die Temperaturmessung vorgestellten optischen Messtechniken, wie die Absorptions-, Emissions-, Absorptions/Emissions- und inelastischen Streulichtmethoden (Raman) zu *in situ* Konzentrationsmessungen einsetzen (vgl. die dazugehörigen Literaturverweise). Ein zusätzliches laser-basiertes Verfahren ist die laserinduzierte Plasmaspektroskopie [44], die im Zusammenhang mit Aerosol-Prozessen häufig für die Charakterisierung der atomaren Zusammensetzung von Partikeln Verwendung findet [45].

Partikelgröße

Die jeweils verfügbaren Methoden zur Bestimmung von Partikelgrößen bzw. Partikelgrößenverteilungen hängen stark davon ab, in welchem groben Größenbereich die Partikel vorliegen. Für Partikel von einigen mm bis in den hohen sub- μm -Bereich existieren eine Reihe von etablierten Verfahren, die auch für die *Inline*-Prozesskontrolle von Aerosolen eingesetzt werden können: Laserbeugung, dynamische Bildanalyse, Ultraschall extinction [46] sowie Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) [47]. Für Partikel im nm-Bereich ist der Scannende Mobilitätsgrößenanalysator (SMPS) die wohl am häufigsten genutzte Analysetechnik. Das Verfahren basiert auf der Klassierung von Partikeln nach deren elektrischer Mobilität. Diese ist wiederum abhängig von der Größe der Partikel [48]. Da die Methode auf Probenahme aus dem zu untersuchenden Prozess basiert, ist sie nicht *inline* oder *in situ*-fähig. Gleiches gilt für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [49], die ebenfalls zur Größenbestimmung verwendet wird.

Zur Bestimmung von Primärpartikeldurchmessern ist die Laser-induzierte Inkandescenz (LII) [50] ein Beispiel für eine *Online*-Messtechnik bzw. die Weitwinkel-Lichtstreuung (WALS) für die Charakterisierung von Aggregatgrößen und fraktalen Dimensionen [51]. Darüber hinaus sind weitere *Online*-Partikelmessverfahren Gegenstand aktueller Forschungs- und Entwicklungsvorhaben [52].

Kristallmorphologie

Zur Analyse der Kristallinität bzw. zur Bestimmung von kristallinen Modifikationen werden heute standardmäßig Techniken wie hochauflösende TEM [49], die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) [53, 54], die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) [55, 56] oder die Kernmagnetresonanzspektroskopie (NMR) [57] eingesetzt. Alle diese Techniken lassen sich allerdings nicht ohne weiteres *inline* bzw. *in situ* in Gasphasen-Syntheseprozesse einbringen, so dass meist eine physikalische Probenahme

aus dem Prozess für spätere *ex-situ*-Messungen notwendig ist. *In-situ*-Ansätze wie die Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) [58] erfordern einen hohen experimentellen Aufwand und typischerweise Geräte wie Synchrotrons.

Eine weitere Möglichkeit ist die Raman-Spektroskopie, die bereits häufig zur Kristallinitätsbestimmung eingesetzt wird [59-61]. Liu *et al.* zeigten, dass eine *in-situ* Kristallinitätsmessung während eines Flammensyntheseprozesses von TiO_2 und AlO_2 mittels Raman-Spektroskopie möglich ist [62].

1.4 Signalauswertung

Alle bislang genannten Messmethoden liefern nie direkt die relevante(n) Größe(n), sondern immer nur ein spezifisches Messsignal als Zwischengröße. Die gesuchte Information muss stets aus dem detektierten Signal extrahiert werden.

Mathematisch gesehen sind diese Extraktionen meist inverse Probleme, die aufgrund von Messrauschen und Modellfehlern inkorrekt gestellt (*ill-posed*) sind. Das heißt, mehrere Werte der relevanten Größen(n) würden das gemessene Signal nahezu gleich gut beschreiben und müssen somit als mögliche Lösungen angesehen werden. Dadurch entstehen Messunsicherheiten, deren Stärke vom zu untersuchenden Prozess, den relevanten Zustandsgrößen, der angewandten Messtechnik sowie der Methode zur Extraktion der Zustandsgrößen aus den Messdaten abhängt.

Insbesondere bei den in dieser Arbeit im Vordergrund stehenden spektroskopischen Methoden haben sich sehr unterschiedliche Methoden der Quantifizierung von Messsignalen in Forschung und Industrie etabliert. Aufgrund der meist sehr hohen Komplexität der physikalischen Signalbildung und Signaldetektion, kommen meist eher problemspezifische Auswertestrategien zum Einsatz, die speziell auf bestimmte Fragestellungen zugeschnitten sind. Die zwei Hauptkategorien dabei sind die Klassifizierung von Objekten (vor allem in medizinischen oder biologischen Anwendungen) [63, 64] oder die Quantifizierung von Zustandsgrößen und Materialeigenschaften, wie in vielen Bereichen der Verfahrenstechnik und auch in dieser Arbeit.

Für die Analyse von spektroskopischen Messdaten haben sich zwei Klassen von Auswertansätzen herausgebildet: (1) datengetriebene oder (2) physikalisch basierte Ansätze. Datengetriebene Ansätze stützen sich auf statistische Methoden (z. B. *Partial-least-squares*-Regression (PLS) oder Hauptkomponentenregression [65-67]), während physikalisch basierte Methoden (z.B. Peak-Integration (PI) oder *Indirect-hard-modeling* (IHM) [68]) ein physikalisches Verständnis der Signalbildung voraussetzen. PI ist davon die einfachste Methode, setzt aber nicht-überlappende Peaks voraus,

was nur selten der Fall ist. PLS ermöglicht die Auswertung komplexer überlappender Mischungsspektren. Als rein datengetriebener statistischer Ansatz erfordert PLS jedoch große Mengen an Kalibrierdaten und besitzt darüber hinaus schlechte Extrapolationsfähigkeiten. Wenn molekulare Wechselwirkungen oder andere Effekte Peakverschiebungen oder -verformungen verursachen, ist die Anwendbarkeit von PLS zusätzlich eingeschränkt [69, 70]. Die Kalibrierdaten werden auf streng mathematische Weise mit den Referenzdaten korreliert; daher besitzen die Modelle eine begrenzte physikalische Tiefe und Interpretierbarkeit. Im Gegensatz dazu wird bei IHM ein physikalisch basiertes Modell erstellt, das aus einer Linearkombination von Voigt-förmigen Peak-Funktionen besteht. Hier ist die Implementierung von Peakverschiebungen, -verformungen oder -Verbreiterungen einfach möglich. Ein Nachteil von IHM kann die Komplexität der (manuellen) Erstellung der Modelle und die Ermittlung von Korrelationen zwischen Peak und relevanten Zustandsgrößen sein.

Neben den oben genannten etablierten Methoden werden in den letzten Jahren zunehmend auch Methoden des maschinellen Lernens für die Spektrenauswertung eingesetzt. Dazu gehören künstliche neuronale Netze [71], *support-vector-machines* und *Gaussian process regression* [72] sowie tiefe neuronale Netze (*deep neural networks*) [73]. Üblicherweise werden diese Algorithmen als Blackbox realisiert, ohne Möglichkeiten zur physikalischen Interpretation oder zum Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen. Die Übertragbarkeit auf ähnliche Prozesse bzw. Sensorsysteme oder die Extrapolation auf Parameterbereiche außerhalb des Kalibrierbereichs ist deshalb bislang sehr eingeschränkt [74].

Wie bereits beschrieben, sind die Messunsicherheit und die damit verknüpften Größen wie Genauigkeit und Präzision wichtige Kenngrößen einer Messmethode. Traditionell wird die Präzision durch Wiederholung der gleichen Messung und die Berechnung der Standardabweichung der extrahierten Ergebnisse gebildet [67]. Sie wird deshalb auch Wiederholgenauigkeit genannt. Daneben ist die Genauigkeit ein Maß dafür, wie korrekt der „wahre“ Wert durch die Messung „getroffen“ wird. Somit ist zur Ermittlung der Genauigkeit eine sehr genaue Referenzbestimmung notwendig. Bei einigen Anwendungen kommen die traditionellen Methoden allerdings an ihre Grenzen bzw. können nicht eingesetzt werden, da entweder eine Referenzbestimmung nicht möglich ist, die Messungen nicht oft wiederholt werden können (z.B. aufgrund langer Messzeiten) oder sich das Messobjekt (z.B. ein verfahrenstechnischer Prozess) laufend verändert. Bei letzterem ist es nicht möglich zu entscheiden, ob eine Messwertschwankung durch die Messunsicherheit oder durch die Änderung der Messgrößen zustande kommt. Zur Abschätzung der Unsicherheit in diesen Anwendungsfällen sowie zum besseren Verständnis der Herkunft der Unsicherheiten wurden komplexe analytische [67] und statistische Ansätze (z.B. basierend auf der Bayes'schen Statistik [51, 75]) entwickelt und eingesetzt.

1.5 Zielsetzung

Wie einleitend dargestellt, bietet die Raman-Spektroskopie großes Potential zur Untersuchung von unterschiedlichen Größen und Produkteigenschaften von Gasphasenprozessen. Dazu zählen die Gasphasentemperatur und -zusammensetzung sowie die Kristallmorphologie von Aerosolpartikeln. Trotzdem wird sie bislang in diesem Umfeld nur selten als *inline* bzw. *in situ* Messtechnik eingesetzt. Ein Grund hierfür ist der Mangel an geeigneten robusten Sensorsystemen und Auswertestrategien. Kommerziell erhältliche, faser-basierte, *online* Raman-Sensoren (bspw. von *Kaiser Optical Systems*, *Horiba*, *Mettler Toledo*, *Ocean Insight*) sind fast ausschließlich für den Einsatz in Flüssig- und Feststoffprozessen konzipiert. Die Raman-Signalstärken sind in solchen Prozessen aufgrund größerer Moleküldichten deutlich höher als in Gasphasenprozessen, was die Anforderungen an die Sonden verringert.

Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Entwicklung von faser-basierten Raman-Sensoren für den *in situ*-Einsatz in Gasphasenprozessen. Dies erfordert ein Sensor-Konzept mit hoher Anregungsleistung sowie einer hohen Detektionseffizienz, welches trotzdem flexibel und schnell einsetzbar, leicht in Prozesse integrierbar und mechanisch robust aufgebaut sein muss.

Neben dem physischen Sensor-Design liegt der Fokus auf den Signalauswertemethoden, genauer gesagt der Quantifizierung der relevanten Messgrößen (QoI) anhand der vom Sensor aufgezeichneten Raman-Spektren. Dabei ist aufgrund der geringen Signalstärke des Raman-Streulichts die Korrektur bzw. Subtraktion des Hintergrundsignals ein wichtiger Faktor. Dies soll in dieser Arbeit sowohl mit experimentellen als auch mathematischen Methoden erreicht werden.

Die Auswertestrategie basiert auf der Rekonstruktion der gemessenen Signale. Die zugrundeliegende Frage lautet: „Wie kommt das Signal auf dem Detektor zustande?“ Um diese Frage zu beantworten und damit gleichzeitig die gesuchten Messgrößen zu bestimmen (Inverse Analyse) ist eine umfangreiche Charakterisierung des Messsystems sowie Wissen über die zugrundeliegende physikalische Signalentstehung (Signal-Modell) notwendig. Um die Auswertung robuster und transparenter zu machen, werden Ansätze aus der Bayes'schen Statistik integriert, die sowohl das Einbeziehen von Vorwissen bezüglich bestimmter Parameter als auch eine Abschätzung von (auf der Auswertemethode basierenden) Messunsicherheiten und Parameterkorrelationen ermöglicht.

2 Mess- und Auswertemethoden

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit eingesetzten optischen Messmethoden und deren physikalischen Grundlagen. Des Weiteren werden Strategien und Methoden erläutert, um aus den erhaltenen Messdaten die gesuchten Messgrößen wie Temperatur, Zusammensetzung oder Morphologie abzuleiten und gleichzeitig deren Messunsicherheit abzuschätzen.

2.1 Grundlagen optischer Messverfahren

Alle optischen Messverfahren basieren auf der Interaktion elektromagnetischer Strahlung (Licht) mit Materie bzw. Molekülen. Die Art der Interaktion lässt sich auf molekularer Ebene in die zwei Hauptkategorien der Streu- sowie der Absorptionsprozesse unterteilen. Das grundlegende Unterscheidungskriterium ist hierbei das Verhältnis zwischen der Photonenenergie des einfallenden Lichts und den Energieniveaus der Materie bzw. der Moleküle. Für direkte Absorptionsprozesse muss – neben anderen Kriterien – die Energie eines einfallenden Lichtquants (Photon, siehe 2.1.1) der Differenz zwischen zwei diskreten Energieniveaus des Materialsystems entsprechen, was für Streuprozesse nicht gilt [76]. Die Absorptionsprozesse lassen sich abhängig von der Wiederabgabe der aufgenommenen Energie (entweder emissionslos oder über die Emission von Photonen) in reine (Photon-) Absorptionsprozesse und (Photon-) Absorptions-Emissionsprozesse [77] untergliedern. Bei Streuprozessen wird zwischen elastischen und inelastischen Prozessen unterschieden.

Zur Beschreibung von Licht-Materie-Interaktionen auf makroskopischer Ebene wird auf die Effekte der Absorption und Transmission bzw. Reflexion, Refraktion und Diffraction zurückgegriffen. Letztere drei Effekte können auf eine Überlagerung molekularer Streuprozesse zurückgeführt werden [77, 78].

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der jeweiligen Photon-Materie-Interaktionen wird durch die Eigenschaften der Moleküle sowie die der elektromagnetischen Strahlung bestimmt. Ausschlaggebend sind dabei vorrangig die Lage und Besetzung der Molekülenergieniveaus, die Photonenenergie der Strahlung und die Polarität sowie die Polarisierbarkeit des Moleküls.

2.1.1 Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung

Zur Beschreibung von Licht als elektromagnetische Strahlung existieren zwei grundsätzlich unterschiedliche Ansätze: Licht als elektromagnetische Welle oder als Strom von diskreten Teilchen (Photonen). Dies wird auch als Welle-Teilchen-Dualismus bezeichnet. Beide Ansätze basieren auf unterschiedlichen Experimenten und Beobachtungen, die in ihrer Gesamtheit nicht mit einem der beiden Ansätze alleine erklärt werden könnten.

In der praktischen Anwendung wird jeweils auf den Ansatz zurückgegriffen, der zur Herleitung oder Beschreibung des vorliegenden Problems besser geeignet erscheint. So wird meist zur Beschreibung der Ausbreitung von Licht auf makroskopischer Ebene auf den Ansatz der elektromagnetischen Welle zurückgegriffen, während für die quantenmechanische Beschreibung von Licht-Materie-Wechselwirkungen die Teilchenvorstellung von größerem Nutzen ist [79].

Licht als elektromagnetische Welle

Monochromatisches Licht kann durch eine kontinuierliche wellenförmige Bewegung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes beschrieben werden, die senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung und senkrecht zueinander oszillieren. Typischerweise wird in der optischen Messtechnik nur das elektrische Feld berücksichtigt und die Magnetfeldkomponente vernachlässigt [80].

Die Wellengleichung für ein elektrisches Feld, das sich in z -Richtung ausbreitet in Abhängigkeit der Position z und der Zeit t lautet

$$\mathbf{E}(z,t) = \mathbf{E}_0 \cos \left[\omega \left(t - \frac{z}{c_m} \right) + \theta \right] \quad (2.1)$$

mit der Amplitude \mathbf{E}_0 , dem Phasenversatz θ , welche beide Komponenten in x - bzw. y -Richtung enthalten, der Kreisfrequenz ω sowie der Ausbreitungsgeschwindigkeit $c = c_0/n$, wobei c_0 der Vakuumlichtgeschwindigkeit und n dem Brechungsindex des Mediums entspricht, in dem sich die Welle ausbreitet [80].

Aus der Kreisfrequenz ω lässt sich die Frequenz der Welle ν (Schwingungen pro Sekunde) über

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad (2.2)$$

sowie die Wellenlänge λ über

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega} \quad (2.3)$$

berechnen. In spektroskopischen Anwendungen wird meist jedoch die Wellenzahl $\bar{\nu}$, definiert als Anzahl an örtlichen Perioden der Welle (also deren Wellenlänge) pro cm (Einheit cm^{-1}) [76], verwendet:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}. \quad (2.4)$$

Des Weiteren ergibt sich aus Gl. 2.1 die Polarisierung der Welle. Sind beide Komponenten des Phasenversatzes θ gleich, so ergibt sich (unabhängig von den Komponenten der Amplitude \mathbf{E}_0) eine linear-polarisierte, planare Welle, die mit einem bestimmten Winkel zur xz -Ebene schwingt. Dieser Winkel ist abhängig vom Verhältnis der beiden Amplituden. Für $E_{0,y} = 0$ ergibt sich eine Schwingung in horizontaler Ebene (grüne Kurve in Abb. 2.1), für $E_{0,x} = 0$ in vertikaler Ebene (blaue Kurve in Abb. 2.1) und beispielsweise für $E_{0,x} = E_{0,y}$ eine Schwingung in einem Winkel von 45° (rote Kurve in Abb. 2.1). Die resultierende Schwingung ist also eine Superposition der beiden Anteile.

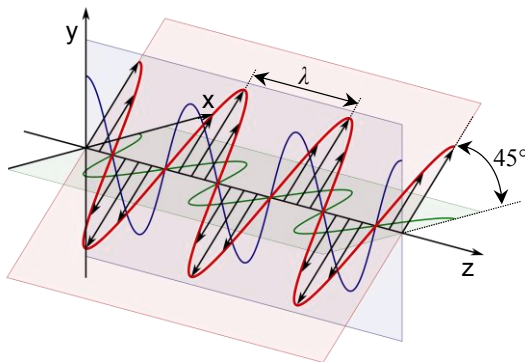


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung linear polarisierter elektrischer Felder: (grün) horizontal polarisiert, (blau) vertikal polarisiert und (rot) unter 45° polarisiert, was einer Superposition aus beiden Polarisationen entspricht (Abbildung basiert auf [81]).

Bei einer Phasendifferenz $\Delta\theta$ der beiden Anteile von der Hälfte der Wellenlänge ($\lambda/2$) weist die resultierende Welle ebenfalls eine planare Polarisation auf, die orthogonal zum Fall ohne Phasendifferenz ausgerichtet ist. Ein weiterer Spezialfall tritt für eine Phasendifferenz $\Delta\theta = \lambda/4$ und $E_{0,x} = E_{0,y}$ auf: hierbei ist die Amplitude des resultierenden elektrischen Feldvektors konstant und gleich der der beiden orthogonalen

elektrischen Felder, dreht sich jedoch zeitlich um die z -Richtung. Dieser Polarisationszustand wird als zirkular polarisiert bezeichnet und in Abb. 2.2 dargestellt (rote Kurve). Andere Kombinationen aus Phasendifferenzen bzw. Amplitudenverhältnissen ergeben elliptisch polarisierte Zustände [82].

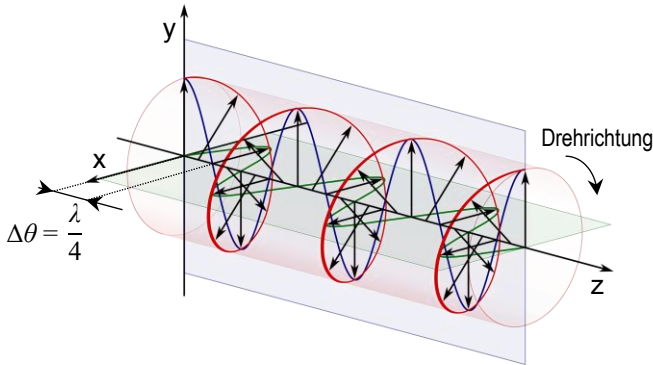


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines zirkular polarisierten elektrischen Felds (rot) bestehend aus Anteilen in horizontaler (grün) und vertikaler Richtung (blau), die eine Phasendifferenz von $\Delta\theta = \lambda/4$ sowie gleiche Amplituden aufweisen (Abbildung basiert auf [81]).

Licht als Teilchenstrom

Nach der Quantentheorie wird Strahlung von einer Quelle in diskreten Einheiten emittiert, die Photonen genannt werden. Diesen Teilchen kann eine Energie zugeordnet werden, die sich über das Planck'sche Wirkungsquantum h sowie der Wellenlänge λ bzw. Wellenzahl $\bar{\nu}$ oder Frequenz ν der zugrundeliegenden Strahlung berechnen lässt [79, 80]:

$$E_{\text{Phot}} = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} = h\nu \quad (2.5)$$

2.1.2 Energiezustände von Molekülen

Die Quantenmechanik bildet die Grundlage zur Charakterisierung der Energiezustände von Molekülen, wie beispielsweise von Herzberg [83, 84] ausführlich beschrieben. Danach kann die Gesamtenergie T_{ges} eines Moleküls (bei sehr guter Näherung) als Summe aus elektronischer Energie T_{el} , Vibrationsenergie G sowie Rotationsenergie F (alle in cm^{-1}) dargestellt werden. Für die Gesamtenergie gilt somit

$$T_{\text{ges}}(el, v, J) = T_{\text{el}}(el) + G(v) + F(v, J) \quad (2.6)$$

wobei el den elektronischen Zustand angibt, v (mit $v = 0, 1, 2, 3, \dots$) entspricht der Vibrationsquantenzahl sowie J (mit $J = 0, 1, 2, 3, \dots$) der Rotationsquantenzahl. Die Energie von Molekülen liegt somit immer gequantelt vor, d.h. sie muss immer einem bestimmten diskreten Energieniveau bestehend aus elektronischem, vibratorischem und rotatorischem Energieanteil entsprechen. Eine Änderung des elektrischen Energieniveaus entspricht mit Abstand der größten Energie, gefolgt von der Änderung des Vibrationsniveaus und der Änderung des Rotationsniveaus. Deshalb besitzt die Energie der Anregungsphotonen bei Licht-Materie-Wechselwirkungen (siehe nachfolgendes Kapitel) einen entscheidenden Einfluss auf die Änderung der Molekülzustände.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Messtechniken basieren auf der Detektion von Rotations- und Vibrationsübergängen. Die Anregung mit Wellenlängen vom sichtbaren Bereich bis in den NIR-Bereich erlaubt bei den untersuchten Stoffsystemen keine elektronischen Übergänge, weshalb hier auf eine genaue mathematische Beschreibung der elektronischen Energiezustände verzichtet wird. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 2.3 schematisch einige Energieniveaus eines Moleküls im elektronischen Grundzustand sowie exemplarisch in einem angeregten elektronischen Zustand dargestellt. Dabei werden der Anschaulichkeit halber jeweils nur die ersten 3 bzw. 2 Vibrationsniveaus inklusive der ersten 6 Rotationsniveaus gezeigt.

Vibrationsenergiezustände

Zweiatomige Moleküle wie N_2 , O_2 , H_2 oder CO weisen einen Vibrationsfreiheitsgrad auf. Die Termwerte der Vibrationsenergieniveaus lassen sich somit anhand der Modellvorstellung eines anharmonischen Oszillators vereinfacht zu

$$G(v) = \bar{\nu}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \quad (2.7)$$

berechnen. Dabei stellt $\bar{\nu}_e$ die Vibrationskonstante und x_e die erste Anharmonizitätskonstante dar, deren Werte für ausgewählte Moleküle in Tab. 2.1 gegeben sind.

Mehratomige Moleküle besitzen abhängig von ihrer Atomanzahl und -linearität mehrere Vibrationsfreiheitsgrade und damit verbundene Schwingungsfrequenzen, deren Überlagerung die Vibrationsenergieniveaus bilden. Neben Atomanzahl und -linearität müssen die Symmetrie der Moleküle sowie die Entartung der Schwingungszustände bei der Berechnung der Energieniveaus berücksichtigt werden. In der Literatur finden sich hierzu ausführliche Beschreibungen [21, 80, 84].

Rotationsenergiezustände

Zweiatomige Moleküle besitzen zwei Rotationsfreiheitsgrade, da die Rotation um die Bindungsachse vernachlässigt werden kann. Zur Beschreibung der Rotationsenergie wird das Molekül als nichtstarrer Rotator behandelt, bei dem sich der Kernabstand bei der Rotation verändern kann. Diese Veränderung wird sowohl durch die Zentrifugalkräfte der Rotation des Moleküls als auch durch die Vibrationsbewegung des Moleküls verursacht. Die Rotationsterme

$$F(v,J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.8)$$

sind somit abhängig von der Rotationsquantenzahl J sowie der Vibrationsquantenzahl v , da letztere die Rotationskonstante

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.9)$$

sowie die Konstante zur Berücksichtigung der Zentrifugaldehnung

$$D_v = D_e - \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (2.10)$$

beeinflusst. Für Gl. 2.8 bis 2.10 können die höherwertigen Terme meist vernachlässigt werden. B_e und D_e sind dabei die Konstanten im Gleichgewichtszustand, α_e und β_e sind Molekülkonstanten, die zum Einbeziehen der Vibrationszustände bei der Berechnung der Rotationsenergiezustände herangezogen werden [21, 83].

Für ausgewählte Moleküle sind für diese Konstanten in Tab. 2.1 experimentell ermittelte Werte gegeben.

Tabelle 2.1: Molekülkonstanten für ausgewählte Moleküle (alle Angaben in cm^{-1})

Spezies	N ₂	O ₂	H ₂	CO	CO ₂
Konstante	[21]	[21]	[21]	[21]	[84]
$\tilde{\nu}_e$	2358,5849	1580,19	4410,213	2169,8135	1333 ¹
$\tilde{\nu}_e x_e$	14,33245	11,981	121,336	13,2883	-
B_e	1,998241	1,4456	60,853	1,931281	0,3937
α_e	$1,72978 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	3,0622	$1,75044 \cdot 10^{-2}$	-
D_e	$5,76 \cdot 10^{-6}$	$4,839 \cdot 10^{-6}$	$4,71 \cdot 10^{-2}$	$6,1247 \cdot 10^{-6}$	$12,9 \cdot 10^{-8}$
β_e	$8,32 \cdot 10^{-9}$	$5,1567 \cdot 10^{-9}$	$-2,74 \cdot 10^{-3}$	$-1,153 \cdot 10^{-9}$	-

¹ Vibrationskonstante der symmetrischen Streckschwingung ν_1 ; Fermi-Resonanz ist hier nicht berücksichtigt.

Bei mehratomigen Molekülen wird zwischen linearen und nichtlinearen Molekülen unterschieden. So können für lineare Moleküle (z.B. CO₂) im Vibrationsgrundzustand sowie für nichtentartete Schwingungszustände die Rotationstermwerte nach Gl. 2.8 berechnet werden. Für nichtlineare Moleküle lassen sich für einige Spezialfälle, bei denen mindestens zwei der Hauptträgheitsmomente gleich sind, noch allgemeingültige einfache Gleichungen zur Berechnung der Rotationsenergien finden [21, 84]. Für Moleküle mit in allen Richtungen unterschiedlichen Trägheitsmomenten (wie z.B. H₂O) sind solche einfachen Gleichungen nicht mehr möglich, weshalb auch hier auf die weitergehende Literatur verwiesen wird [76, 84-86].

Besetzung der Energiezustände

Für ein System mit N zweiatomigen Molekülen im elektronischen Grundzustand, das sich im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T befindet, kann für ein bestimmtes Energieniveau i mit einer Energie $E_i = T_{\text{ges}}(0, v_i, J_i)hc_0$ dessen Besetzungszahl N_i über

$$N_i = \frac{N g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Q} \quad (2.11)$$

bestimmt werden. Dabei ist g_i der Entartungsgrad des Energieniveaus, k die Boltzmann-Konstante und Q die Summe über die Besetzung aller Energieniveaus. Q fungiert als Normierung und wird als Zustandssumme bezeichnet:

$$Q = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Der Entartungsgrad g_i eines Energieniveaus setzt sich aus dem Entartungsgrad der Vibration g_{Vib} , der Rotation g_{Rot} sowie des Kernspins g_N zusammen:

$$g_i = g_{\text{Vib}} g_{\text{Rot}} g_N \quad (2.13)$$

Für zweiatomige Moleküle gilt: $g_{\text{Vib}} = 1$ für alle Vibrationsenergieniveaus sowie $g_{\text{Rot}} = 2J + 1$. Der Entartungsgrad des Kernspins g_N ist abhängig von den am Aufbau des Moleküls beteiligten Atomen. Für Moleküle mit zwei unterschiedlichen Atomen (heteronukleare Moleküle) gilt stets $g_N = 1$ (siehe auch Werte für CO in Tab. 2.2). Für Moleküle bestehend aus zwei gleichen Atomen (homonukleare Moleküle) ergeben sich für g_N unterschiedliche Werte für gerade bzw. ungerade Rotationsquantenzahlen J . Dies gilt auch für zentrosymmetrische mehratomige Moleküle wie z.B. CO₂ [76].

Eine Übersicht der Entartungsgrade für ausgewählte Moleküle findet sich in Tab. 2.2.

Tabelle 2.2: Entartungsgrad des Kernspins g_N für ausgewählte Moleküle [76]

Spezies	N ₂	O ₂	H ₂	CO	CO ₂
Entartungsgrad des Kernspins g_N für ungerade J	3	1	3	1	0
gerade J	6	0	1	1	1

Für lineare mehratomige Moleküle (z.B. CO₂) gilt zudem wie für zweiatomige Moleküle $g_{\text{Rot}} = 2J + 1$, für komplexere Moleküle lassen sich nur noch bedingt allgemeingültige Aussagen zum Entartungsgrad der Rotation treffen. Der Entartungsgrad der Vibration g_{Vib} ist bei mehratomigen Molekülen das Produkt aus dem Entartungsgrad der einzelnen Schwingungen [76].

2.1.3 Licht-Materie-Wechselwirkungen

In diesem Abschnitt werden wichtige Wechselwirkungen von Licht (UV bis NIR-Bereich) und Materie beschrieben, die in der optischen Messtechnik häufig eine Rolle spielen. Wie bereits am Anfang des Kapitels beschrieben, lassen sich auf molekularer Ebene vor allem zwischen Streuprozessen, Absorptionsprozessen und Absorptions-Emissions-Prozessen unterscheiden. Des Weiteren werden in diesem Abschnitt noch reine Photon-Emissionsprozesse beschrieben, die keine externe Anregung voraussetzen. Auf die Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit ausgiebig verwendeten Raman-Spektroskopie wird in Kap. 2.2 genauer eingegangen.

Abbildung 2.3 zeigt schematisch die drei Kategorien verschiedener Licht-Materie-Wechselwirkungen, die bei der Bestrahlung von Materie auftreten können. Hier wird nochmals deutlich, dass die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Interaktionsprozess sowohl von der Lage der Molekülenergieniveaus als auch von der Energie des am Prozess beteiligten Photons abhängt. Letztere wird in Abb. 2.3 durch die farbigen Pfeile angezeigt, wobei sowohl die Länge als auch die Farbe ein Maß für die Energie des Photons darstellen. Des Weiteren beeinflusst die Besetzung der Energiezustände die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Übergangs, da dieser nur stattfinden kann, wenn Moleküle in dessen konkreten Ausgangszustand vorliegen. Daneben sind, abhängig von der Art der beteiligten Moleküle, nur bestimmte Kombinationen von elektronischen, Vibrations- und Rotations- Übergängen möglich, von denen wiederum nur gewisse Übergänge von den einzelnen Prozessen angeregt werden können.

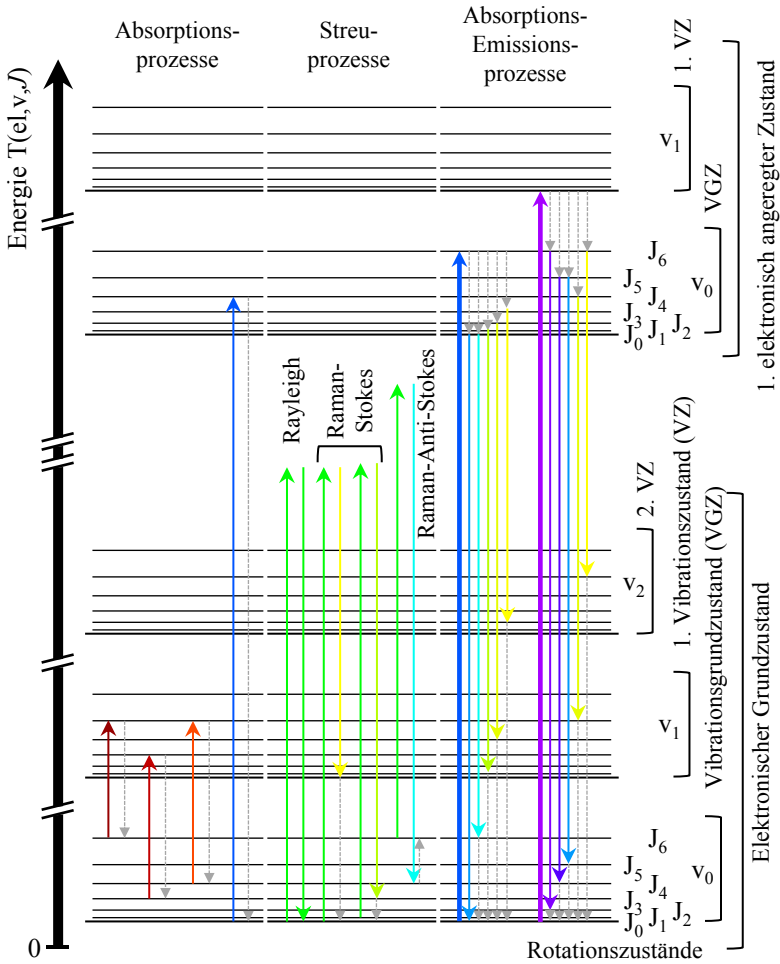


Abbildung 2.3: Schematisches Energiediagramm der Energieniveaus (horizontale Linien) zweiatomiger Moleküle in Abhängigkeit der unterschiedlichen Quantenzahlen sowie mögliche Licht-Materie-Wechselwirkungsmechanismen. Bunte Pfeile repräsentieren Photonen (Länge und Farbe korrespondieren mit Photonenenergie) bzw. Molekülübergänge unter Beteiligung eines Photons; Pfeile nach oben bzw. unten unterscheiden Photonen vor bzw. nach der Wechselwirkung oder absorbierte bzw. emittierte Photonen. Graue Pfeile stellen strahlungslose Molekülübergänge dar. Dicke Pfeile stehen für mehrere absorbierte Photonen an mehreren, gleichen Molekülen.

Absorptionsprozesse

Bei Absorptionsprozessen wird die Energie eines Photons von einem Molekül absorbiert und befördert das Molekül durch die zusätzliche Energie in ein höheres Energielevel. Dabei muss die Energie des Photons exakt der Energiedifferenz zweier Energieniveaus des Moleküls entsprechen. Ist die Energie des Photons relativ gering (im NIR oder IR-Bereich) findet der Übergang des Moleküls in das höhere Energielevel innerhalb des elektronischen Grundzustands statt, nach den dabei vorhandenen Auswahlregeln beispielsweise vom Vibrationsgrundzustand in den ersten angeregten Vibrationszustand ($\Delta v = +1$). Der Rotationszustand kann dabei gleichbleiben ($\Delta J = 0$) oder sich um jeweils ein Niveau verringern bzw. vergrößern ($\Delta J = \pm 1$). Bei hohen Photonenenergien im UV-Bereich bzw. für viele organische Verbindungen auch schon im Bereich des visuellen Lichts (VIS) können auch Übergänge in ein elektronisch angeregtes Niveau erfolgen. Beispiele solcher Absorptionsprozesse sind in Abb. 2.3 dargestellt. Wichtig dabei ist, dass stets ein Molekül nur ein Photon absorbiert und somit nur einen Übergang vollzieht (Nichtlineare Multiphotonprozesse werden hier nicht berücksichtigt) [82].

Quantitativ wird die Absorption über das Lambert-Beer'sche Gesetz

$$\log \left(\frac{I_{0,\lambda}}{I_{\text{trans},\lambda}} \right) = \varepsilon(\lambda, T, p) c_{\text{abs}} l \quad (2.14)$$

beschrieben, das die exponentielle Abschwächung von Licht einer bestimmten Wellenlänge λ beim Durchqueren eines absorbierenden Mediums angibt. Die Abschwächung des Lichts durch Streuung wird bei diesem Ansatz vernachlässigt [82]. Die Intensität $I_{0,\lambda}$ ist dabei die Intensität vor dem Eintritt in das Medium und $I_{\text{trans},\lambda}$ die Intensität beim Austritt. $\varepsilon(\lambda, T, p)$ ist der wellenlängen-, temperatur- und druckabhängige molare Absorptionskoeffizient des Absorbers, c_{abs} dessen molare Konzentration und l die Strecke, die das Licht das Medium durchläuft.

Betrachtet man ein System aus vielen Molekülen, deren Besetzung der Energieniveaus vor dem Absorptionsvorgang im thermodynamischen Gleichgewicht Boltzmann-verteilt vorlag (siehe Abschnitt „Besetzung der Energieniveaus“ in Kap. 2.1.2), so ist die Besetzung nach dem Absorptionsvorgang nun gestört, d.h. das System ist nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Um dieses wieder zu erreichen, müssen die angeregten Moleküle ihre Energie wieder abgeben. Für reine Absorptionsprozesse geschieht dies strahlungslos (graue Pfeile in Abb. 2.3), d.h. ohne die Emission von Photonen, durch Energieübertragungsprozesse wie Stöße mit anderen Molekülen, was die Temperatur des Systems in Anbetracht der wenigen angeregten Moleküle in vernachlässigbarer und quasi nicht messbarer Weise erhöht [82].

Emissionsprozesse

Atome, Moleküle oder Materialsysteme im Allgemeinen streben einen thermodynamisch stabilen Zustand (mit geringer Energie) an. Befinden sich die Materieteilchen in einem instabilen, angeregten Zustand mit erhöhter Energie, kann die überschüssige Energie entweder (wie bereits angesprochen) strahlungslos oder in Form von Photonen ausgesendet werden. Neben der Absorption von Photonen existieren weitere Mechanismen, die zur Anregung führen können, welche nach McClelland [79] zur groben Kategorisierung der Photon-Emissionsprozesse genutzt werden können:

- Wärme- bzw. Schwarzkörperstrahlung (Anregung aufgrund von Wärme)
- Chemilumineszenz (Anregung durch chemische Reaktion)
- Tribolumineszenz (Anregung durch mechanische Reibung bzw. Aufbrechen von Kristallgittern)
- Elektrolumineszenz (Anregung durch elektrisches Feld bzw. Spannung)
- Photolumineszenz (Anregung durch Photonen)

Unabhängig von der Anregungsart bestimmt die Anzahl und Struktur der Energieniveaus der emittierenden Materie über das Emissionsspektrum. Einfache Atome emittieren dabei sehr schmalbandige, diskrete Linien (Atomemissionsspektren), einfache Moleküle meist relativ schmalbandige Peaks bis hin zu überlagerten Peaks, die mit steigender Komplexität der Moleküle immer breitere Banden erzeugen.

Für die Interpretation der Messergebnisse sind in dieser Arbeit die Chemilumineszenz, Atomemissionslinien sowie die als Planck-Strahlung bezeichnete Wärmestrahlung von Feststoffen von Bedeutung. Letztere basiert darauf, dass Materie oberhalb des absoluten Temperaturnullpunkts von 0 K immer Strahlung emittiert. Für sogenannte Schwarzkörper, die elektromagnetische Strahlung wellenlängenunabhängig vollständig absorbieren, ist die spektrale Strahlungsintensität I_{bb} nur von der Temperatur abhängig und wird über das Planck'sche Strahlungsgesetz berechnet [87, 88]:

$$I_{\text{bb}} = \frac{2hc_0^2}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc_0}{\lambda kT}\right) - 1 \right]} \quad (2.15)$$

Das emittierte Spektrum ist extrem breitbandig und sein Maximum verschiebt sich mit zunehmender Temperatur vom IR-Bereich hin in den sichtbaren VIS-Bereich [87]. In der praktischen Anwendung kann so z.B. aus dem Emissionsspektrum von heißen Rußpartikeln in Flammen deren Temperatur berechnet werden. Weitere Strahlungsemissionen in Flammen, vor allem im UV- und VIS-Bereich, haben ihren Ursprung in der Chemilumineszenz. Diese tritt auf, wenn bei chemischen Reaktionen elektronisch angeregte Zwischenprodukte auftreten, welche beim Übergang in ihren

Grundzustand Photonen emittieren [82]. Da die Energie dieser Übergänge der Differenz von diskreten Energieniveaus der molekular meist relativ einfach aufgebauten Zwischenprodukte (z.B. OH- oder CH-Radikale) entspricht, besteht das Emissionsspektrum hier aus relativ schmalbandigen Peaks [89]. In stark ionisierenden Plasmen treten Atomemissionen auf, da hier durch die hohe Energiedichte Moleküle in ihre Einzelatome bzw. Radikale aufgespalten werden können, die bei Rekombination Photonen aussenden [90].

Als Photolumineszenz werden alle Prozesse bezeichnet, bei denen Materie durch Absorption eines Photons angeregt und dadurch zur Emission eines neuen Photons gebracht wird. Da diese (Photon-)Absorptions- Emissionsprozesse oftmals der „natürliche Feind“ der in dieser Arbeit vorrangig verwendeten intensitätsschwachen Raman-Spektroskopie sind, wird darauf im Folgenden noch genauer eingegangen. Sie werden hier als „natürlicher Feind“ bezeichnet, weil sie das Raman-Spektrum spektral überlagern und unter Umständen vielfach stärker als das Raman-Signal selbst sind.

Absorptions- Emissionsprozesse

Bei der Photolumineszenz wird grundsätzlich zwischen den zwei Prozessen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden. Die Unterscheidung basiert darauf, aus welchem elektronischen Zustand (Singlet oder Triplet-Zustand, abhängig von den Elektronenspins) der Übergang in den elektronischen Grundzustand erfolgt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich explizit auf den Fall der Fluoreszenz, sind prinzipiell aber auch auf die Phosphoreszenz übertragbar [82].

In Abb. 2.3 sind verschiedene Kombinationen aus Absorption und Emission für Fluoreszenz-Prozesse gegeben. Nach der Anregung auf ein bestimmtes Energieniveau, relaxiert das Molekül meist emissionslos auf niedrigere Rotations-Vibrationsniveaus. Der Übergang in den elektronischen Grundzustand startet somit meist von v_0 (im elektronisch angeregten Zustand) und kann auf verschiedenen Rotations-Vibrationsniveaus enden, von wo aus das Molekül meist wieder strahlungslos in den Vibrationsgrundzustand relaxiert. Die emittierte Strahlung ist somit bezüglich der Anregungsstrahlung generell rot-verschoben, besitzt also längere Wellenlängen bzw. eine geringere Photonenenergie als die absorbierte Strahlung [82]. Die breiten Linien der absorbierten Photonen in Abb. 2.3 in Kombination mit den unterschiedlichen Relaxations- und Emissionsmöglichkeiten sollen die Vielzahl möglicher Emissionswellenlängen bzw. -energien auch bei einer limitierten Anzahl an Anregungswellenlängen verdeutlichen (auch hier nur ein Absorptions-Emissionsprozess pro Molekül). Diese Vielzahl an Emissionsmöglichkeiten führt zu komplexen (oftmals breitbandigen) Emissionsspektren auch bei Anregung mittels eines monochromatischen Lasers.

Die Intensität des Fluoreszenzsignals (gemittelt über alle Wellenlängen) eines Probedolumens ist unterhalb einer gewissen Sättigungsgrenze proportional zur Laserintensität $I_{0,\lambda}$, der Konzentration von fluoreszenzfähigen Molekülen c_{flu} , dem molaren Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda, T, p)$ sowie der Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi(x, T, p)$:

$$S_F = I_{0,\lambda} c_{\text{flu}} \varepsilon(\lambda, T, p) \Phi(x_{\text{que}}, T, p) \quad (2.16)$$

Φ ist dabei abhängig von der Zusammensetzung des Gemisches bzw. durch den Anteil x_{que} abhängig von sogenannten Quencher-Molekülen (häufig z.B. O_2), deren Anwesenheit eine Reduzierung bis hin zur Auslöschung der Fluoreszenz bewirkt. Elektronisch angeregte Moleküle können Ihre Energie auf diese Quencher-Moleküle übertragen und somit strahlungslos in ihren elektronischen Grundzustand zurückkehren [82].

Streuprozesse

Entspricht die Energie des Photons beim Aufeinandertreffen mit Molekülen keinem Übergang zweier Moleküleenergieniveaus, von dem das untere besetzt ist, kommt es vorrangig zu Streuprozessen. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn die Energie des Photons nicht ausreichend groß ist, um das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand zu versetzen, aber dennoch zu hoch ist, um vom Molekül nur innerhalb seines elektronischen Grundzustands absorbiert zu werden [82], beziehungsweise aufgrund der Dipoleigenschaften des Moleküls nicht zwischen Vibrationsniveaus absorbiert werden kann.

In Abb. 2.3 (Mitte) sind verschiedene Streuprozesse veranschaulicht. Der nach oben gerichtete Pfeil entspricht dabei der Energie des Photons vor dem Streuprozess, der nach unten gerichtete (bunte) Pfeil der Energie des gleichen Photons danach. Dieser endet (wie bei den Absorptions-Emissionsprozessen) auf dem Energieniveau, das das Molekül nach dem Streuprozess innehat, bevor es zu einer möglichen Relaxation kommt. Es lässt sich zwischen zwei Untertypen von Streuprozessen unterscheiden: der elastischen sowie der inelastischen Lichtstreuung.

Bei der elastischen Lichtstreuung (Rayleigh-Streuung) bleibt das Molekül auf seinem ursprünglichen Energieniveau und auch das Photon behält seine Energie. Dies bedeutet, dass während der Wechselwirkung zwischen Photon und Molekül keine Energie übertragen wird und sich somit nur die Richtung des gestreuten Photons ändert.

Als inelastische Lichtstreuung werden Streuprozesse bezeichnet, bei denen Energieübertragung zwischen Photon und Molekül stattfindet. Gibt das Photon einen Teil seiner Energie an das Molekül ab, liegt letzteres nach dem Streuprozess auf einem im Vergleich zum Beginn höheren Energieniveau. Dieser Prozess wird als Raman-

Stokes-Streuung bezeichnet. Das Streulicht ist dabei rot-verschoben bzw. hat eine längere Wellenlänge. Bei der Raman-Anti-Stokes-Streuung läuft die Energieübertragung in die andere Richtung ab, also vom Molekül zum Photon. Dies führt zu einer Blau-Verschiebung bzw. zu einer Verkürzung der Wellenlänge des Streulichts. Voraussetzung für einen solchen Übergang ist, dass sich das Molekül vor dem Streuprozess bereits in einem höheren Vibrations- bzw. Rotationsniveau befand. In beiden Fällen entspricht der Energieunterschied zwischen dem ursprünglichen und dem resultierenden Molekülenergieniveau genau dem Betrag an übertragener Energie zwischen Photon und Molekül und somit dem Energieunterschied des Photons vor bzw. nach dem Streuprozess [76, 79, 82, 91].

Weitergehende Details zur Interpretation und Quantifizierung insbesondere des Raman-Stokes-Streulichts finden sich im nachfolgenden Kap. 2.2.

2.2 Raman-Spektroskopie

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen des Raman-Streuprozesses und die daraus abgeleitete Messtechnik der Raman-Spektroskopie dargestellt. Zunächst werden die Voraussetzungen aufgezeigt, die nötig sind, dass bestimmte Schwingungen von Molekülen oder Kristallgittern sowie bestimmte Rotationen von Molekülen Raman-aktiv sind. Daraus lassen sich die spektralen Positionen des Raman-Streulichts ableiten, was die Raman-Spektroskopie zu einer speziesspezifischen Messtechnik macht. Zur Quantifizierung der Raman-Streulichtspektren werden abschließend Berechnungsgrundlagen der Intensitäten der Raman-Signale gegeben. Im Folgenden werden die Grundlagen der Raman-Spektroskopie, wie klassischerweise üblich, anhand von relativ simpel aufgebauten Molekülen erläutert. Abschnitt 2.2.3 erläutert die Übertragung dieser Grundlagen auf kristalline Strukturen.

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits dargestellt, ist die Raman-Streuung ein inelastischer Streuprozess, bei dem es zur Energieübertragung zwischen Photon und Molekül kommt. Im Gegensatz zur elastischen Rayleigh-Streuung, die an allen Molekülen auftritt, müssen für die Raman-Streuung gewisse Bedingungen hinsichtlich der Schwingungs- bzw. Rotationsmoden der Moleküle erfüllt sein.

Trifft elektromagnetische Strahlung mit dem elektrischen Feldvektor \mathbf{E} und der Frequenz ν (siehe Gl. 2.1 und 2.2) auf ein Molekül, induziert das elektrische Feld in Abhängigkeit der Polarisierbarkeit α des Moleküls im Molekül ein Dipolmoment $\bar{\mathbf{P}}$:

$$\bar{\mathbf{P}} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.17)$$

Das Dipolmoment \bar{P} ändert sich somit mit der gleichen Frequenz wie das elektrische Feld, also mit ν . Existiert im Molekül eine Schwingung mit der Frequenz ν_m , die gleichzeitig die Polarisierbarkeit α (und folgerichtig das Dipolmoment \bar{P}) ändert, so kommt es zu einer Überlagerung der Frequenzen ν und ν_m . Das Dipolmoment \bar{P} ändert sich nun zusätzlich zur Frequenz ν mit den Frequenzen $\nu + \nu_m$ und $\nu - \nu_m$. Die gestreute Strahlung besitzt dann genau eine dieser drei Frequenzen: ν was der Rayleigh-Streuung, $\nu - \nu_m$ was der Raman-Stokes-Streuung oder $\nu + \nu_m$ was der Raman-Anti-Stokes-Streuung entspricht. Die betrachtete Schwingung kann somit als Raman-aktiv bezeichnet werden, da sie eine Änderung der Polarisierbarkeit α des Moleküls verursacht [84].

Die Ableitung der Polarisierbarkeit α' nach der Auslenkung in Richtung der Normal-Koordinate der Schwingung im Bereich der Gleichgewichtsposition der Schwingung ist somit ungleich null. Abbildung 2.4 zeigt für zwei- und dreiatomige, lineare Moleküle und deren mögliche Schwingungsmoden den Verlauf der Polarisierbarkeit des Moleküls, welche vor allem von den Abständen der Atomkerne beeinflusst wird [76].

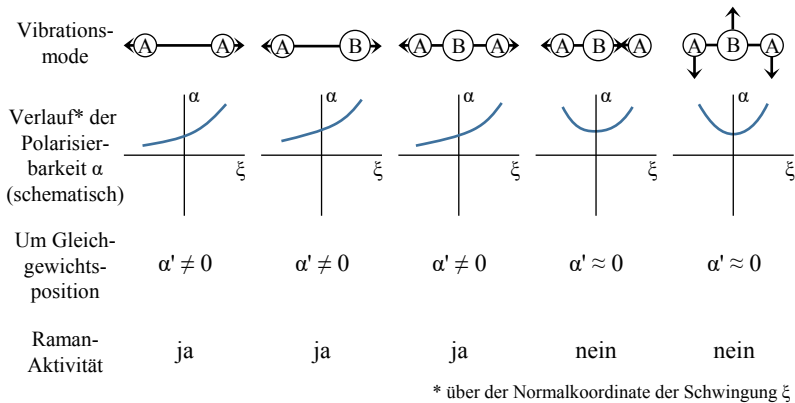


Abbildung 2.4: Veränderung der Polarisierbarkeit (blaue Kurve) über die Normalkoordinate der jeweiligen Schwingung (um Gleichgewichtsposition) für verschiedene Schwingungsmoden linearer Moleküle und daraus ableitbare Raman-Aktivität (nach Long [76])

Es zeigt sich, dass die Streckschwingung von zweiatomigen Molekülen immer Raman-aktiv ist. Im Falle des dreiatomigen, linearen ABA-Moleküls ist die symmetrische Streckschwingung ebenfalls Raman-aktiv, die asymmetrische Streckschwingung sowie die Biegeschwingung allerdings nicht. Der Grund dafür ist, dass die Ableitung der Polarisierbarkeit α' an der Gleichgewichtsposition gleich null und auch bei kleinen Auslenkungen immer noch nahe 0 ist. Die Ableitung der Polarisierbarkeit

α' ist somit ein wichtiges Kriterium für die Raman-Aktivität bzw. deren Intensität (siehe dazu auch Abschnitt 2.2.2).

Mit Hilfe dieses klassischen Ansatzes zur Theorie der Raman-Streuung lässt sich also die Raman-Aktivität bestimmter Molekülschwingungen sowie deren Frequenzabhängigkeit beschreiben. Des Weiteren zeigt sich die Abhängigkeit der Raman-Intensität zur Änderung der Polarisierbarkeit. Allerdings birgt die klassische Theorie auch viele Einschränkungen in sich. So kann sie auf Rotations-Raman-Übergänge gar nicht angewendet werden und vernachlässigt Molekül- sowie Strahlungseigenschaften wie die Frequenz der Anregungsstrahlung, die Einfluss auf die Intensität des Raman-Streulichts haben [76].

Nach der klassischen Theorie müssten beispielsweise die Intensität der Raman-Stokes- sowie der Raman-Anti-Stokes-Linien gleich sein, was allerdings nicht der Wirklichkeit entspricht, da die Raman-Anti-Stokes-Linien (vor allem die der Vibrationsübergänge) eine deutlich geringere Intensität aufweisen [84].

Im Gegensatz dazu bildet die quantenmechanische Theorie die Grundlage für die vollständige Beschreibung der Raman-Streuung. Dabei wird das elektromagnetische Feld weiterhin klassisch (siehe Gl. 2.1), die Moleküle jedoch quantenmechanisch mit Hilfe von Wellenfunktionen und Energieniveaus beschrieben (siehe Kap. 2.1.2).

Vereinfacht ausgedrückt, tritt anstelle des oszillierenden Moleküldipolmoments \bar{P} aus Gl. 2.17 das molekülspezifische Übergangsdipolmoment $(\boldsymbol{\mu})_{if}$ für eine Zustandsänderung des Moleküls vom Ausgangszustand i zum Endzustand f . Die Polarisierbarkeit wird quantenmechanisch als Übergangspolarisierbarkeit mit dem Polarisierbarkeitstensor $(\boldsymbol{\alpha})_{if}$ ausgedrückt, der für Schwingungsübergänge auch hier der Ableitung des Polarisierbarkeit entspricht und somit die Intensität des Raman-Signals beeinflusst. Die Ergebnisse beider Theorien ähneln sich also in ihrer Form. Auf eine detaillierte Herleitung bzw. Beschreibung der Theorien wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen [76, 83, 84].

Im Folgenden wird deshalb nur auf die wichtigsten Gleichungen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung von simulierten Raman-Spektren verwendet wurden, eingegangen.

2.2.1 Spektrale Positionen

In Raman-spektroskopischen Anwendungen wird meistens die Intensität des Raman-Signals über der sogenannten Raman-Verschiebung (*Raman-shift*) aufgetragen. Dieser Raman-shift $\bar{\nu}_R$ einer bestimmten spektralen Linie (*Peak*) wird in dieser Arbeit definiert als

$$\bar{\nu}_R = \frac{1}{\lambda_L} - \frac{1}{\lambda_S} = \bar{\nu}_L - \bar{\nu}_S \quad (2.18)$$

wobei λ_L der Wellenlänge bzw. $\bar{\nu}_L$ der Wellenzahl des Anregungslasers sowie λ_S der Wellenlänge bzw. $\bar{\nu}_S$ der Wellenzahl des gestreuten Raman-Signals entspricht. Raman-Stokes-Übergänge besitzen somit hier positive Werte für $\bar{\nu}_R$, Raman-Anti-Stokes-Übergänge negative Werte.

Der Raman-shift entspricht der Energiedifferenz des Photons (ausgedrückt in Wellenzahlen) und ist gleich der Energiedifferenz zwischen Endzustand f und Ausgangszustand i des Moleküls:

$$\bar{\nu}_R = E_f - E_i = T_{\text{ges},f}(0, \nu_f, J_f) - T_{\text{ges},i}(0, \nu_i, J_i) \quad (2.19)$$

wobei der hintere Teil der Gleichung nur für zweiatomige sowie lineare dreiatomige Moleküle gilt. Die Energien der Zustände lassen sich für diese Fälle über die Gl. 2.6 bis 2.8 berechnen.

Die verschiedenen Zustandsänderungen des Moleküls bzw. die Raman-Übergänge werden anhand der Änderung der Quantenzahlen klassifiziert. Ändert sich nur die Rotationsquantenzahl J (sowie für mehratomige, nichtlineare Moleküle die Drehimpulszahl K), während die Vibrationsquantenzahl gleichbleibt ($\Delta v = 0$), spricht man von reinen Rotations-Raman-Übergängen. Ändert sich dagegen nur die Vibrationsquantenzahl, spricht man von reinen Vibrations-Raman-Übergängen. Erfolgt eine Änderung von Rotations- und Vibrationsquantenzahlen so wird dies als Rotations-Vibrationsübergang bezeichnet.

Die Quantenzahlen können sich dabei nicht beliebig ändern, sondern folgen sogenannten Auswahlregeln, die vom Aufbau des Moleküls und insbesondere dessen Symmetrie abhängen. Für lineare, voll-symmetrische Moleküle wie z.B. N_2 , O_2 und CO_2 sind diese $\Delta v = 0, \pm 1$ und $\Delta J = \pm 2$, wie in Tab. 2.3 dargestellt und den verschiedenen Zweigen zugeordnet [76].

Tabelle 2.3: Auswahlregeln für Raman-Übergänge linearer, voll-symmetrischer Moleküle [76]

Δv	ΔJ	Zweig	Bezeichnung
0	0		Rayleigh
	+2	S	Reine Rotations-Raman-Übergänge
	-2	O	
± 1	0	Q	Reine Vibrations-Raman-Übergänge
	+2	S	Rotations-Vibrations-Raman-Übergänge
	-2	O	

Für komplexere Moleküle gelten deutlich uneinheitlichere Auswahlregeln, die z.B. bei Long [76] oder Herzberg [84] zu finden sind. Ein Spezialfall, der im Rahmen dieser Arbeit von besonderer Bedeutung ist, sind sogenannte sphärische Kreisel, also rotationsymmetrische Moleküle, wie z.B. CH_4 (Methan). Hier gilt stets die Auswahlregel $\Delta J = 0$, weshalb solche Moleküle kein reines Rotations-Raman-Spektrum aufzeigen.

2.2.2 Intensität

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von spontanen Raman-Übergängen bei der Interaktion eines Photons mit einem Molekül ist im Allgemeinen sehr gering. Aufgrund dessen ist die Raman-Intensität im Vergleich zu wahrscheinlicheren Prozessen, wie der Rayleigh-Streuung oder unter gewissen Umständen der Fluoreszenz, deutlich schwächer. Dies zeigt sich auch an den Größenordnungen der differentiellen Wirkungsquerschnitte bzw. Streuquerschnitte (in cm^2/sr) der einzelnen Prozesse [92]:

- Reines Vibrations-Raman $10^{-30} - 10^{-28}$
- Reines Rotations-Raman $10^{-28} - 10^{-27}$
- Rayleigh $10^{-27} - 10^{-25}$
- Fluoreszenz $10^{-25} - 10^{-20}$

Differentielle Streuquerschnitte σ' dienen der vereinfachten Beschreibung der Signalintensität I (Leistung pro Raumwinkelelement in Steradian) eines Streuprozesses an einem Molekül in Abhängigkeit zur Bestrahlungsstärke E_L :

$$I = \sigma' E_L \quad (2.20)$$

Zur Bestimmung der Raman-Intensität eines bestrahlten Probenvolumens (bestehend aus vielen Molekülen, wird die Intensität aus Gl. 2.20 linear mit der Molekülanzahl

des Probenvolumens skaliert. Der differentielle Streuquerschnitt σ' ist molekulspezifisch, d.h. die Intensität des Raman-Signals verschiedener Moleküle ist unterschiedlich stark [76]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der differentielle Streuquerschnitt auch teilweise vereinfacht als Raman-Streuquerschnitt σ_R bezeichnet. In der Literatur lassen sich die Werte des differentiellen Streuquerschnitts für eine Vielzahl von Molekülen finden, z.B. in [85, 86, 93].

Somit können z.B. auf Grundlage von Gl. 2.20 für einfache Stoffgemische mit bekannten Streuquerschnitten der Komponenten relative Konzentrationen anhand von Raman-Spektren ermittelt werden. Trotz ihrer großen Verbreitung und breiten Anwendung unterliegen die Streuquerschnitte bzw. das vereinfachte Konzept zur Beschreibung der Raman-Intensität Einschränkungen. So sind die Streuquerschnitte von einigen experimentellen Parametern abhängig, wie z.B. der Temperatur und oder der Laserwellenlänge. In der Literatur angegebene Werte gelten deshalb streng genommen nur für die Bedingungen, unter denen sie ermittelt wurden. Des Weiteren liefern die Streuquerschnitte eine Aussage über das Verhältnis der Raman-Intensitäten verschiedener Rotations- oder Vibrationsübergänge in einem Molekül.

In dieser Arbeit wird deshalb ein Berechnungsmodell verwendet, das Raman-Intensitäten anhand der Besetzung der Ausgangsenergieniveaus der Übergänge (und damit der Temperatur der Probe) und deren Übergangspolarisierbarkeitstensors berechnet. Zusätzlich wird neben der Bestrahlungsstärke des Anregungslasers auch dessen Wellenlänge (bzw. Wellenzahl) sowie der Raman-shift des jeweiligen Übergangs mit einbezogen.

Nach Long [76] ergibt sich für die Raman-Intensität I eines Molekülübergangs vom Zustand i nach f für eine bestimmte Anzahl N an Molekülen, von denen sich N_i im Zustand i befinden:

$$I = C N_i (\bar{\nu}_S)^4 \overline{(\alpha)_{if}^2} E_0^2 \quad (2.21)$$

$\bar{\nu}_S$ gibt die Wellenzahl des Raman-Signals an, $\overline{(\alpha)_{if}^2}$ das gemittelte Quadrat des Übergangspolarisierbarkeitstensors und E_0 die Amplitude des anregenden elektrischen Feldes, wobei E_0^2 direkt proportional zur Bestrahlungsstärke des Lasers E_L ist. C setzt sich aus Naturkonstanten und anderen stets konstanten Faktoren zusammen.

$\overline{(\alpha)_{if}^2}$ hängt für einen bestimmten Übergang zum einen von der Art des Übergangs und zum anderen vom Verhältnis der Polarisierungen sowie der Richtungen von Anregung und Detektion ab. Daraus ergeben sich eine Vielzahl an Kombinationen, für

die $\overline{(\alpha)_{if}^2}$ in der Literatur tabellarisch aufgeführt sind. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden stets beide Polarisationsanteile des Raman-Stokes-Signals in Rückstreuung detektiert.

Die Auswahl der Berechnungsformel für $\overline{(\alpha)_{if}^2}$ reduziert sich somit auf drei Unterscheidungsfälle: reine Rotations-, reine Vibrations- und Rotations-Vibrations-Übergänge (siehe Tab. 2.3).

Für reine Vibrationsübergänge ($\Delta v = 1$ und $\Delta J = 0$) gilt:

$$\overline{(\alpha)_{if}^2} = (v + 1) b_v^2 \left[(a')^2 + \frac{7}{45} b_{J,J} (\gamma')^2 \right], \quad (2.22)$$

für Rotations-Vibrations-Übergänge ($\Delta v = 1$ und $\Delta J = \pm 2$):

$$\overline{(\alpha)_{if}^2} = (v + 1) b_v^2 \left[\frac{7}{45} b_{J \pm 2, J} (\gamma')^2 \right], \quad (2.23)$$

und für reine Rotations-Übergänge ($\Delta v = 0$ und $\Delta J = \pm 2$):

$$\overline{(\alpha)_{if}^2} = \frac{7}{45} b_{J \pm 2, J} (\gamma_0)^2. \quad (2.24)$$

Die Polarisierbarkeit lässt sich in einen mittleren isotropen Anteil a_0 sowie einen mittleren anisotropen Anteil γ_0 aufteilen. Die Ableitung davon sind a' und γ' , welche die Intensität der Raman-Übergänge mit Vibrationsquantenzahländerung maßgeblich beeinflussen. Die Intensität der reinen Rotations-Raman-Übergänge sind dagegen nur vom mittleren anisotropen Anteil γ_0 abhängig [21].

In Tab. 2.4 sind die Werte für γ_0 , a' und γ' für ausgewählte Moleküle aufgetragen.

Tabelle 2.4: Experimentelle Werte für die Komponenten der Polarisierbarkeit ausgewählter Moleküle [21, 93]

Spezies	N ₂	O ₂	H ₂	CO	CO ₂
Konstante					
γ_0	0,691	1,099	0,314	0,532	2,1
a'	0,506	1,458	1,306	-	
γ'	1,4	3,89	1,02	1,72	

Des Weiteren fließen in Gl. 2.22 bis 2.24 die Placzek-Teller-Koeffizienten $b_{J,J}$, $b_{J-2,J}$ und $b_{J+2,J}$ (J entspricht der Rotationsquantenzahl des Ausgangszustands) mit bspw.

$$b_{J+2,J} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)} \quad (2.25)$$

sowie der quantenmechanische Amplitudenfaktor

$$b_v^2 = \frac{h}{8\pi^2 c \bar{\nu}_R} \quad (2.26)$$

ein. Die Definitionen weiterer Placzek-Teller-Koeffizienten finden sich in [21, 76].

Für die Berechnung bspw. von reinen Rotations-Raman-Intensitäten lässt sich der Zusammenhang aus Gl. 2.21 mit Hilfe von Gl. 2.11, 2.18 und 2.24 zu

$$I = C_{\text{ex}}(\bar{\nu}_S) \frac{N}{Q} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) (\bar{\nu}_L - \bar{\nu}_R)^4 b_{J+2,J} (\gamma_0)^2 E_L \quad (2.27)$$

umformen. Die Konstante $C_{\text{ex}}(\bar{\nu}_S)$ dient dabei der Skalierung der Intensität und beinhaltet unter anderem die Konstante C aus Gl. 2.21 sowie den Einfluss des Detektionswinkels. Bei der Berechnung von Spektren mit mehreren Raman-Peaks gewichtet $C_{\text{ex}}(\bar{\nu}_S)$ die jeweiligen Peak-Intensitäten abhängig von wellenlängenabhängigen experimentellen Faktoren wie den Transmissions- bzw. Reflektionscharakteristika von Linsen, Filtern, Spiegeln, Gittern, Fasern und anderen optischen Bauteilen.

2.2.3 Kristallgitter

Die Raman-Streuung an Kristallen bzw. kristallinen Strukturen ist analog zu den „klassischen“ Molekülen auf die Wechselwirkung der anregenden elektromagnetischen Welle mit den Schwingungsmodi des Kristallgitters zurückzuführen. Letztere können die Polarisierbarkeit der einzelnen Atome im Kristallgitter und somit die Polarisierbarkeit des gesamten Kristalls modulieren, was die Grundvoraussetzung der Raman-Aktivität darstellt (siehe Kap. 2.2) [94, 95].

Ein Kristall wird als eine regelmäßige Struktur aus einer großen Anzahl N_e von gleichen, wiederkehrenden Blöcken betrachtet. Ein solcher Block ist definiert als Einheits- bzw. Elementarzelle, wobei n_e der Anzahl der Atome je Einheitszelle entspricht. Abbildung 2.5 zeigt einen Ausschnitt eines Kristalls bzw. dessen Einheitszelle für den einfachsten Fall eines sogenannten kubisch primitiven Kristallgitters.

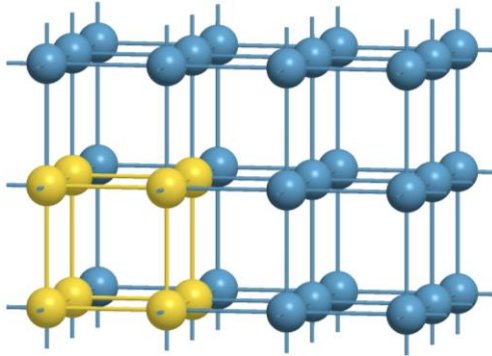


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Kristallgitters (kubisch primitiv) mit der Elementarzelle (gelb)

Ein Kristall besitzt prinzipiell $3n_e N_e$ Freiheitsgrade, von denen $3n_e N_e - 3$ die linear unabhängigen normalen Schwingungsmodi des Kristalls und drei die reinen Translationen sind. Diese große Anzahl an Schwingungsmoden lässt sich auf $3n_e$ Zweige herunterbrechen, bei denen sich äquivalente Atome im Kristallgitter bei der Schwingung identisch in Phase und somit alle mit einer bestimmten Frequenz bewegen. Die Zweige werden abhängig von der Größenordnung ihrer Grundschwingungsfrequenz in akustische sowie optische Zweige unterteilt. Es existieren stets drei akustische Zweige sowie $3n_e - 3$ optische Zweige, wobei letztere potentiell mit elektromagnetischen Wellen interagieren und somit auch Raman-aktiv sein können. Analog zu den Photonen werden die quantifizierten Gitterschwingungen als Phononen bezeichnet und ihre Energie berechnet sich dementsprechend zu [95]:

$$E_{\text{Phon}} = h\nu_{\text{Phon}} = \bar{\nu}_{\text{Phon}} \quad (2.28)$$

Die Frequenzen der Phononen sind dabei von der Kraftkonstante der Bindungen im Gitter sowie von den beteiligten Molekülen abhängig. Für sehr vereinfachte Gittermodelle, wie z.B. einem eindimensionalen Gitter als lineare Kette zweier sich abwechselnder Atome, lassen sich die Frequenzen noch durch einfach analytische Formeln berechnen [95, 96]. Für dreidimensionale Gitterstrukturen können verschiedene molekül-dynamische Modelle basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) (z.B. integriert in Software-Paketen wie GULP [97], ABINIT [98] oder VASP [99]) angewendet werden, aus denen die Gitterfrequenzen bzw. Phononenenergien abgeleitet werden können. Die Simulationsergebnisse sind dabei stark von verwendeten Algorithmen und Randbedingungen abhängig. Es zeigen sich zwar stets generelle Über-

einstimmungen mit experimentellen Daten, allerdings mit relativ stark schwankenden Abweichungen (Bspw. Für Rutil $\sim 23 - 54 \text{ cm}^{-1}$ für verschiedene Peaks in [100] und [101], bzw. $\sim 4 - 18 \text{ cm}^{-1}$ in [102]). Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit experimentell ermittelte Werte für die Gitterfrequenzen bzw. Phononenenergien der untersuchten kristallinen Strukturen verwendet. Ist ein Phonon Raman-aktiv, ist der Raman-shift des gestreuten Photons $\bar{\nu}_R$ gleich $\bar{\nu}_{\text{phon}}$ und es gilt Gl. 2.18.

Die Auswahlregeln für die Raman-Aktivität bestimmter Gittermoden bzw. Phononen lassen sich aus Symmetriebetrachtungen der Schwingungen in Bezug zu den Symmetrieelementen der jeweiligen Einheitszelle ableiten [96]. Die Einheitszellen von Kristallen sind wie Moleküle anhand von Punktgruppen klassifiziert, die durch definierte Kombinationen bestimmter Symmetrieelemente bestimmt sind. Die grundlegenden Symmetrieelemente bzw. Symmetrieeoperationen sind die Drehung um eine Achse, die Spiegelung an einer Ebene, die Drehinversion an einem Punkt sowie die Kombination aus Drehung und Spiegelung, die Drehspiegelung [95].

Die $3n_e - 3$ Gitterschwingungen werden nun danach eingeteilt, inwiefern sie bestimmten Symmetrieeoperationen der jeweiligen Punktgruppen entsprechen bzw. ob die Deformationen der Einheitszelle hervorgerufen durch die Schwingungen in Bezug auf bestimmte Symmetrieelemente sich symmetrisch oder unsymmetrisch verhalten. Die Klassifizierung in solche Symmetriespezies erfolgt in der Regel anhand der sogenannten Mulliken-Symbole: Verursacht eine Schwingung eine in Bezug zur Hauptrotationsachse symmetrische Umformung der Einheitszelle, wird die Schwingung mit dem Buchstaben A gekennzeichnet, bei einer unsymmetrischen Umformung mit B. Ist die verursachte Umformung symmetrisch zur zweiten Rotationsachse (senkrecht stehend zu Hauptrotationsachse) oder der vertikalen Spiegelebene wird die Schwingung mit einem zusätzlichen Index 1 markiert, ansonsten mit dem Index 2. Zweifach entartete Schwingungen werden mit dem Buchstaben E gekennzeichnet. Für Einheitszellen mit einem Inversionszentrum findet eine zusätzliche Unterscheidung nach der Symmetrie der Verformung hinsichtlich dieses Inversionszentrums statt, was mit einem weiteren Index g oder u (für symmetrische bzw. unsymmetrische Verformung) gekennzeichnet wird. So steht die Symmetriespezies A_{1g} für Schwingungen, die eine völlig symmetrische Verformung hinsichtlich der Hauptrotationsachse, der darauf senkrecht stehenden zweiten Rotationsachse sowie des Inversionszentrums der Einheitszelle hervorrufen [91].

Für die Raman-Aktivität der Phononen lassen sich anhand der Klassifizierung die folgenden zwei grundlegenden Auswahlregeln aufstellen: (1) Völlig symmetrische Gittermoden (A_1) sind immer Raman-aktiv. (2) Existiert in der Einheitszelle ein Inversionszentrum, sind alle Gittermoden symmetrisch zum Inversionszentrum (alle Schwingungen mit Indizes g) Raman-aktiv und alle unsymmetrischen nicht Raman-

aktiv. Letzteres gilt allerdings nur für Raman-Aktivität erster Ordnung, d.h. die Interaktion des Photons mit der Grundschiwingung eines Phonons. Überlagerte Schwingungen (Addition wie auch Subtraktion) zweier unsymmetrischer Phononen können hingegen Raman-aktiv sein (Raman-Aktivität zweiter Ordnung) [102]. Detaillierte Informationen bezüglich der Zuordnung von Symmetrieelementen, Punktgruppen und Symmetriespezies sowie deren Auswahlregeln für die Raman-Aktivität lassen sich sogenannten Charaktertafeln entnehmen, die beispielsweise bei Mitra [95] gegeben und erläutert sind.

Für die Raman-Stokes-Intensität I (erster Ordnung) einer Gitterschwingung j in einem Kristall gilt:

$$I \propto \frac{L}{\rho} \frac{(\bar{v}_s)^4}{\bar{v}_R} (\alpha')^2 (n_j + 1) E_L \quad (2.29)$$

Hier gibt α' die Änderung der Polarisierbarkeit, L die Länge des Kristalls in Richtung der Anregung, ρ dessen Dichte und n_j dessen Phononenbesetzung für die jeweilige Gitterschwingung j an. Letztere wird analog zur Besetzungszahl der Energieniveaus in Molekülen über die Bose-Einstein-Verteilung bestimmt:

$$n_j = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\bar{v}_j}{kT}\right) - 1} \quad (2.30)$$

Die Änderung der Polarisierbarkeit α' wird vom jeweiligen Polarisierbarkeitstensor sowie der Anregungsrichtung bzw. -polarisation in Bezug auf die Hauptachsen des Kristalls abgeleitet. Der Polarisierbarkeitstensor ist abhängig von der Punktgruppe der Einheitszelle und der Symmetriespezies Schwingung und dementsprechend tabellarisch bspw. bei Loudon [96] aufgeführt. Wird statt eines einzelnen Kristalls mit einer definierten räumlichen Positionierung und Ausrichtung ein Pulver aus vielen kristallinen Partikeln oder ein Aerosol untersucht, worin Kristalle in allen möglichen Ausrichtungen vorliegen, muss für die Bestimmung des effektiven Polarisierbarkeitstensors über alle diese Ausrichtungen integriert werden. Dies lässt sich dann zu sogenannten Rotations-Invarianten zusammenfassen [101]. Zusätzlich muss dann Gl. 2.29 noch um die Anzahl der Partikel erweitert werden.

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass sich die Berechnungsgrundlagen der Raman-Streuung an Kristallen und die der Vibrations-Raman-Streuung an Molekülen ähneln. Sie weisen jeweils Abhängigkeiten von der Änderung der Polarisierbarkeit (induziert durch die jeweilige Molekül- bzw. Gitterschwingung), von der Bestrahlungsstärke (linear) und Wellenlänge des Lasers (vierte Potenz), von der beim

Streuprozess übertragenen Energie (linear mit $1/\sqrt{\nu_R}$) sowie von der Besetzung der jeweiligen Vibrationszustände bzw. Phononen auf. Letzteres bedingt eine Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Raman-Signale.

Die Intensität der Raman-Streuung an Kristallen ist jedoch zusätzlich zur Anzahl der sich im Probenvolumen befindenden Kristalle (analog zur Molekülanzahl im Probenvolumen) auch noch von der Größe (Länge in Anregungsrichtung) sowie der Dichte der Kristalle abhängig. Des Weiteren gelten die allgemeinen Berechnungsgrundlagen für die Kristalle streng genommen nur für hinreichend große Kristalle. In sehr kleinen Kristallen (im niedrigen nanoskaligen Bereich) sind die Gitterschwingungen durch die räumliche Begrenzung eingeschränkt, was als Phonon-*Confinement* bezeichnet wird. Dies kann zu Veränderung der Gitterschwingungsfrequenzen bzw. zu Verschiebung und Verbreiterung der dazugehörigen Raman-Peaks führen [103].

2.3 Multivariate Datenanalyse

Das Ziel der Datenanalyse aller optischen Messmethoden ist immer die Umrechnung oder Transformierung der gemessenen Daten in konkrete Werte der zu messenden Größen, die mit Hilfe der Methode bestimmt werden sollen. Zu diesen relevanten Messgrößen (QoI) gehören in dieser Arbeit primär die Temperatur und die Zusammensetzung von Gasphasen sowie die polymorphen Modifikationen bzw. polymorphen Anteile von kristallinen Feststoffpartikeln.

Im Kontext der Raman-Spektroskopie wäre eine solche Umrechnung beispielsweise die Bildung des Verhältnisses der Intensitäten zweier Raman-Peaks unterschiedlicher Spezies, was unter Berücksichtigung der jeweiligen Raman-Streuquerschnitte (siehe Gl. 2.20) zur Bestimmung des Stoffmengenverhältnisses der beiden Spezies genutzt werden könnte. Dazu wird konventionell die Intensität im spektralen Bereich um den Peak integriert (PI-Methode), wie in Abb. 2.6 A) dargestellt. Allerdings kann eine solche einfache Umrechnung sehr fehlerbehaftet sein, da mögliche Hintergrundeinflüsse, Überlappungen mit anderen Raman-Peaks oder weitere Einflüsse auf die Intensität (siehe Kap. 2.2.2) nicht berücksichtigt werden. Für andere relevante Größen wie der Gastemperatur lassen sich in den meisten Fällen keine einfachen Peak-Verhältnisse zur direkten Bestimmung finden. Wenn doch, ist eine Kalibrierung erforderlich (vgl. Kap. 6.3) und die Auswertemethode danach auch nur sehr eingeschränkt im Bereich der vorher kalibrierten Größen anwendbar.

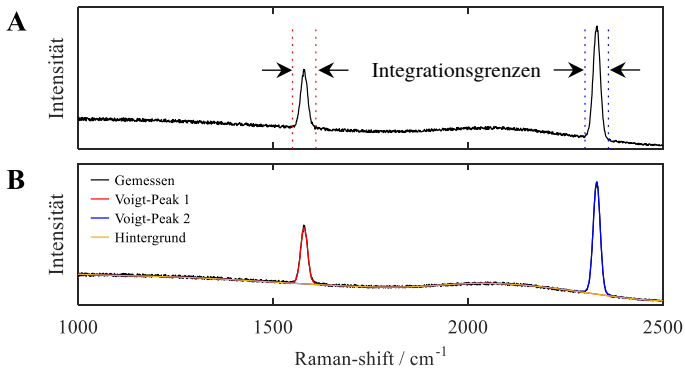


Abbildung 2.6: Exemplarische Darstellung verschiedener Auswertestrategien von Raman-Spektren: (oben) Integration von Signal-Intensitäten im Bereich der erwarteten Peaks (PI); (unten) Rekonstruktion des gemessenen Signals mit Hilfe von mathematischen Hintergrund- bzw. Peak-Funktionen (IHM)

Deshalb werden heutzutage vermehrt Methoden eingesetzt, die auf Nachbildung bzw. Rekonstruktion der gemessenen Spektren basieren (siehe Abb. 2.6 B)). Die Signalverläufe werden dabei mit Hilfe mathematischer Funktionen wie z.B. Gauß-, Lorentz-, oder kombinierten Voigt- bzw. Pseudo-Voigt-Profilen nachgebildet (IHM-Methodik). Nach diesem Prinzip funktionieren auch die in dieser Arbeit entwickelten und eingesetzten Auswertelgorithmen. Die „gemessenen“ Werte der relevanten Messgrößen entsprechen dann den Rekonstruktionsparametern, die zur geringsten Abweichung aus gemessenem und simuliertem Spektrum führen, oder werden über eine Kalibrierung aus den optimalen Rekonstruktionsparametern abgeleitet.

Im Folgenden werden nun die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Signal-Verarbeitungsmethoden dargestellt, angefangen von der Hintergrundkorrektur über die Signalrekonstruktion der Spektren bis hin zur Anwendung der Bayes'schen Statistik für die Bestimmung der Unsicherheiten der gemessenen relevanten Größen.

2.3.1 Hintergrundreduktion und -korrektur

Wie bereits angesprochen, ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines spontanen Raman-Prozesses im Allgemeinen sehr gering, was generell zu geringen Signalintensitäten in der Raman-Spektroskopie führt. Aus diesem Grund spielt in nahezu jeder Raman-spektroskopischen Anwendung die Vermeidung bzw. Korrektur möglicher Störsignale eine elementare Rolle. Die experimentelle Vermeidung steht dabei natürlich an erster Stelle, da Korrekturen jeglicher Art niemals perfekt sind. Für beide

Herangehensweisen richten sich die experimentellen bzw. mathematischen Methoden nach der Quelle bzw. der Entstehung des möglichen Störsignals. Hierbei muss grundlegend zwischen zwei Fällen unterschieden werden: Laser-induzierte Störsignale (z.B. Fluoreszenz) und von der Laserstrahlung unabhängige Hintergrund- bzw. Störsignale. Unter letztere fallen alle möglichen Arten von Photoemissionsprozessen, die nicht durch die Absorption der Laserphotonen ausgelöst werden (siehe Abschnitt „Emissionsprozesse“ in Kap. 2.1.3). Dazu zählen Quellen innerhalb eines zu untersuchenden Prozesses, beispielsweise die Chemielumineszenz oder die Wärmestrahlung von Partikeln, aber auch externe Quellen wie Raumbelichtung oder Sonnenlicht. Zudem entstehen auf den zur Quantifizierung des Signallichts eingesetzten *charge-coupled-device* (CCD) Detektoren stets ein Hintergrund durch thermisch induzierte Elektronen (*dark current*) [82].

Experimentelle Vermeidung bzw. Reduktion

Zur Reduktion des thermischen Hintergrunds werden heutige in der Wissenschaft eingesetzte Detektoren auf bis zu -90 °C abgekühlt (vgl. Kap. 3.3). Dadurch kann der thermische Hintergrund sowie das damit verbundene thermische Rauschen vernachlässigt werden. Strategien zur Vermeidung weiterer laser-unabhängiger externen Quellen beinhalten die Abschirmung des Raman-Sensors sowie den Einsatz konfokaler Anregung und Detektion (siehe Kap. 3.2.1). Letzteres reduziert auch den Anteil an detektierten Störsignalen aus einem Prozess im Vergleich zum angestrebten Raman-Signal. Zusätzlich wird hierzu häufig ein zeitlich gepulstes Anregungs- und Detektionsschema verwendet [104]. Dabei wird die Anregungsenergie dem Probevolumen in kurzen Laserpulsen zugeführt, was ebenfalls zu Signal in zeitlich kurzen Intervallen (im Bereich von Nanosekunden) führt. Die Signaldetektion wird darauf synchronisiert, d.h. sie ist nur in diesen kurzen Zeitintervallen aktiviert. Das laser-induzierte Signal wird somit maximal aufgezeichnet, während vom kontinuierlich ausgesendeten Hintergrund-Signal nur ein Bruchteil detektiert wird.

Wird das Störsignal innerhalb des Probenvolumens durch den Laser verursacht, ist es naheliegend, dass hierbei die Parameter des Lasers (v.a. Wellenlänge und Leistung bzw. Pulsenergie) den entscheidenden Einfluss haben. Folgerichtig muss hier zur Vermeidung bzw. Reduktion angesetzt werden. Zur Anregung von Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz müssen Moleküle zunächst durch Absorption eines Photons in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt werden (siehe Kap. 2.1.3). Da dies aufgrund der meist großen Energiedifferenz der elektronischen Energieniveaus nur durch hochenergetische Photonen (mit kurzer Wellenlänge) geschehen kann, werden zur Vermeidung von Fluoreszenz langwellige Anregungslaser verwendet. Da die Quanteneffizienz von CCD Detektoren sowie die Raman-Signalintensität mit längeren An-

regungswellenlängen stark abnimmt (siehe Gl. 2.21), kann die Anregungswellenlänge nicht beliebig erhöht werden, sondern es muss hier stets ein Kompromiss gefunden werden [105].

Wie zur Reduzierung von Hintergrundsignal aus reinen Emissionsprozessen, kann durch gepulste Anregung und synchronisierte Detektion auch die Aufnahme von Fluoreszenz-Signal reduziert werden. Dies basiert auf der Ausnutzung der verschiedenen Zeitskalen der Prozesse. Das Raman-Signal folgt der Anregung instantan im Bereich von Femtosekunden [106] mit ebenso sehr kurzer Lebensdauer, während das Fluoreszenz-Signal erst einige Nanosekunden später mit längerer Lebensdauer auftritt. Experimentelle Voraussetzungen sind ein Pikosekunden-Kurzpulslaser sowie ein Messaufbau mit extrem kurzen Schalt- und Aufzeichnungszeiten [107].

Speziell beim Einsatz solcher Kurzpulslaser und den damit verbundenen extrem hohen Leistungsspitzen bei der Anregung, aber auch allgemein beim Einsatz von hochenergetischen Lasern zur Generierung von möglichst viel Raman-Signal, können weitere Hintergrundstörsignale erzeugt werden. Dies kann zum Beispiel laser-induzierte Inkandescenz sein, bei der sich Partikel bzw. im allgemeinen Feststoffe durch Absorption von Photonen stark erhitzen und verstärkt Wärme bzw. Schwarzkörperstrahlung aussenden (vgl. Kap. 2.1.3). Der Effekt kann auch zur Messung von Partikelgrößen eingesetzt werden [50], ist aber im Zusammenhang mit der Raman-Spektroskopie unerwünscht. Gleiches gilt für laser-induzierte Plasmen (bei noch höheren Laserleistungen bzw. Pulsenergien), welche schmalbandige Atom- und Molekülemissionen extrem hoher Intensität (Lichtblitze) hervorrufen. Auch diese können messtechnisch genutzt werden [44], erschweren oder verhindern allerdings Raman-spektroskopische Untersuchungen und sind in diesem Zusammenhang zu vermeiden.

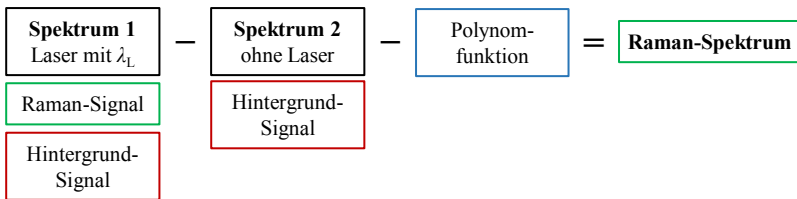
Experimentelle und mathematische Korrektur

Kann Hintergrund-Signal aufgrund von experimentellen Randbedingungen oder anderen Einschränkungen (z.B. in finanzieller Hinsicht, da oben genannte Methoden teilweise sehr kostspielig sind) nicht komplett verhindert werden, muss die Auswertemethode eine Form von Hintergrundkorrektur besitzen. Dies ist in den allermeisten Anwendungen der Fall.

Die Hintergrund-Korrektur birgt erfahrungsgemäß ein relativ hohes Fehlerpotential, d.h. die Wahl der Methode sowie deren Anwendung können einen starken Einfluss auf die Messgenauigkeit bzw. die Unsicherheiten der Ergebnisse haben (siehe bspw. Kap. 5.4). Generell ist eine experimentelle Korrektur „näher an der Realität“ und somit vorzuziehen, da mathematische Korrekturen noch stärker von den vorgegebenen Gleichungen und somit vom Anwender abhängen.

Für laser-unabhängige und weitergehend zeitlich konstante Störsignalquellen (extern und intern) ist die effizienteste experimentelle Methode meist die Aufnahme eines einfachen zusätzlichen Hintergrundspektrums ohne Einsatz des Anregungslasers. Die Detektionsparameter (Integrationszeit, Anzahl der Einzelspektren etc.) werden dabei exakt gleich denen der eigentlichen Raman-Messung gewählt. Das hintergrund-korrigierte Raman-Spektrum wird dann durch Subtraktion des Hintergrund-Spektrums vom ursprünglichen Raman-Spektrum berechnet. Geringe zeitliche Intensitätsschwankungen des Hintergrund-Signals können durch Skalierung des Hintergrund-Spektrums ausgeglichen werden. Kommt es zu stärkeren Schwankungen sowie zu spektralen Veränderungen, können diese durch eine zusätzliche mathematische Korrekturfunktion (z.B. eine Polynomfunktion) korrigiert werden. Eine solche klassische Kombination aus experimenteller und mathematischer Hintergrund-Korrektur ist schematisch in Abb. 2.7 (oben) dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese als BGS-Methode (*background-subtraction*) bezeichnet.

BGS – Klassische Hintergrundkorrektur



SERDS – Shifted-excitation Raman difference spectroscopy

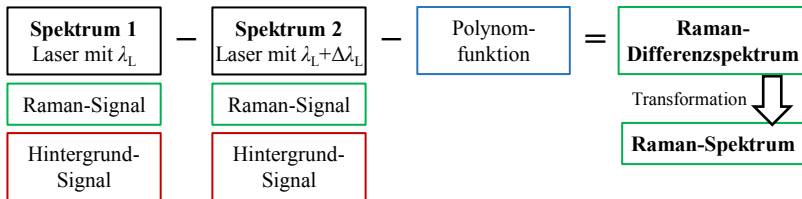


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung kombinierter experimenteller und mathematischer Hintergrundkorrekturmethode für die Raman-Spektroskopie

Experimentelle Methoden zur Korrektur von laser-induzierten Signalen basieren bspw. auf unterschiedlichen Polarisierungseigenschaften dieser Signale im Gegensatz zum Raman-Signal. Dieses ist vor allem bei kleinen Molekülen polarisationserhaltend, während Fluoreszenz-Signal im Allgemeinen annähernd unpolarisiert ist. Durch die Aufnahme zweier polarisierter Spektren kann somit ebenfalls durch Differenzbildung ein fluoreszenz-bereinigtes Raman-Spektrum berechnet werden [108].

Eine weitere Differenzierungsmöglichkeit zwischen Fluoreszenz- und Raman-Signal ist die spektrale Abhängigkeit zu geringfügigen Änderungen der Anregungswellenlänge $\Delta\lambda_L$. Die Peak-Positionen des Raman-Signals verschieben sich (um den Betrag der Veränderung der Anregungsenergie $\Delta\bar{\nu}_L$; vgl. Gl. 2.18, während das Fluoreszenz-Signal nahezu unverändert bleibt [109, 110]. Letzteres kann auf Grundlage der sogenannten Kasha-Regel erklärt werden. Danach erfolgt die Emission immer aus demselben angeregten Zustand, den das Molekül durch emissionslose Relaxation unabhängig von kleinen Änderung der Anregungsenergie einnimmt (siehe Abb. 2.3). Somit ergibt sich keine Änderung des Emissionsspektrums [111].

Auf Grundlage dieses Effekts kann durch den Vergleich mehrerer Spektren das Fluoreszenz-Signal eliminiert bzw. Spektren mit minimiertem Fluoreszenzeinfluss generiert werden. Dies kommt in der sogenannten *Modulated Raman spectroscopy*, bei der die Anregungswellenlänge kontinuierlich verändert wird [106], sowie in der auch in dieser Arbeit angewandten *Shifted-excitation Raman difference spectroscopy* (SERDS) [109, 112, 113] zum Einsatz. In Abb. 2.7 (unten) ist die SERDS-Methode schematisch dargestellt. Die Eliminierung des Hintergrund-Signals resultiert aus der Subtraktion zweier mit leicht unterschiedlichen Anregungswellenlängen (λ_L und $\lambda_L + \Delta\lambda_L$) bzw. Anregungsenergien ($\bar{\nu}_L$ und $\bar{\nu}_L + \Delta\bar{\nu}_L$) aufgezeichneter Spektren. Auch hier können zusätzlich mathematische Korrekturfunktionen zum Ausgleich möglicher Änderungen des Hintergrund-Signals, z.B. durch Photobleichung (*photobleaching*), eingesetzt werden. Daraus resultiert ein Raman-Differenzspektrum, das bei geringen $\Delta\bar{\nu}_L$ in guter Näherung der ersten Ableitung des Raman-Signalanteils darstellt (siehe Abb. 2.8 A)). Im Normalfall wird das Raman-Differenzspektrum anschließend in ein „konventionelles“ Raman-Spektrum transformiert, was prinzipiell einer schrittweisen Integration bzw. Aufsummierung des Differenzspektrums entspricht [109]. Es ist aber auch möglich, das Raman-Differenzspektrum direkt für die anschließende Auswerterroutine zur Extraktion der relevanten Größen zu nutzen, wie es in dieser Arbeit gezeigt wird (siehe Kap. 5).

In Abb. 2.8 ist die SERDS-Methode nochmals anhand von simulierten Spektren graphisch veranschaulicht. Dargestellt sind dort (für verschiedene $\Delta\bar{\nu}_L$) jeweils zwei simulierte Spektren (rot und blau), die aus je zwei Gauß-förmigen Raman-Peaks gleicher Breite sowie einem breitbandigen Untergrund bestehen. Für die Berechnung der Raman-Peaks wurden zwei unterschiedliche Anregungsenergien ($\bar{\nu}_L$ und $\bar{\nu}_L + \Delta\bar{\nu}_L$) genutzt, der Untergrund ist jeweils unverändert. Die Spektren sind über der Wellenlänge des theoretisch detektierbaren Signals λ_S (vgl. Gl. 2.18 aufgetragen, da bei der Auftragung über dem Raman-shift $\bar{\nu}_R$ keine Verschiebung des Raman-Signals (nur eine unerwünschte Verschiebung des Untergrunds) auftreten würde. Die Subtraktion und die Aufsummierung des Differenzspektrums (grün) in das transformierte Raman-

Spektrum (lila) erfolgen ebenfalls in Abhängigkeit der Wellenlänge. Zur Bestimmung des Raman-shifts des transformierten Raman-Spektrum muss die mittlere Anregungswellenlänge gewählt werden.

Anhand von Abb. 2.8 lässt sich erkennen, weshalb das Verhältnis der Anregungsenergie-differenz $\Delta\bar{\nu}_L$ zur spektralen Breite w (siehe Kap. 2.3.2) der Raman-Peaks ein entscheidender Parameter der SERDS-Methode ist. Das Verhältnis $\Delta\bar{\nu}_L/w$ besitzt einen starken Einfluss auf die Intensität sowie die Auflösung des Differenzspektrums bzw. des rekonstruierten Spektrums: Mit zunehmenden $\Delta\bar{\nu}_L/w$ nimmt die Intensität des Differenzspektrums (Betrag der Abweichung vom Null-Wert) und die des transformierten Spektrums zu (in Abb. 2.8 um den Faktor 10 abgeschwächt). Dadurch kann eine Reduzierung des Rauschlevels im Vergleich zum Ausgangsspektrum erreicht werden. Gleichzeitig nimmt die spektrale Auflösung des transformierten Spektrums im Vergleich zum Original ab, wie in Abb. 2.8 **D**) erkennbar. Dies kann vor allem bei Spektren mit eng aneinander liegenden Raman-Peaks zum Verlust von Information führen. Die Differenz der Anregungsenergien $\Delta\bar{\nu}_L$ sollte deshalb generell im Bereich der FWHM (Halbwertsbreite; *full-width at half maximum*) des schmalsten aufzulösenden Peaks liegen ($\Delta\bar{\nu}_L/w = 1$), um eine relativ hohe Verstärkung ohne merklichen Verlust der Auflösung (siehe Abb. 2.8 **C**)) zu erreichen [113].

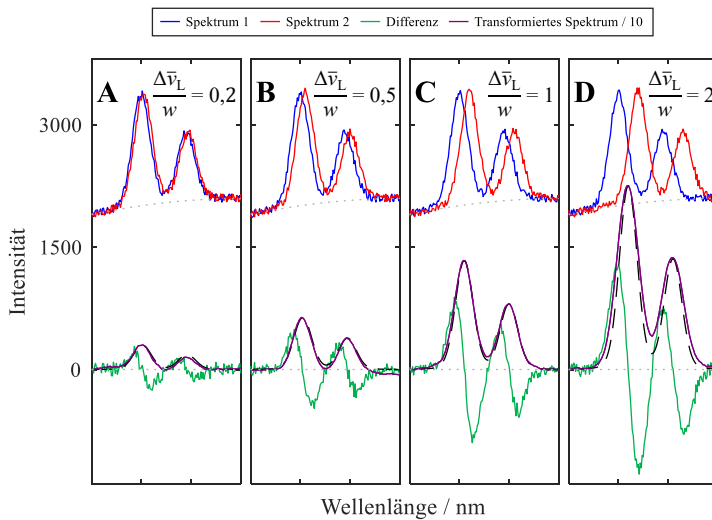


Abbildung 2.8: Einfluss des Verhältnisses der Anregungsenergie-differenz $\Delta\bar{\nu}_L$ zur Peak-Breite w auf das SERDS-Differenzspektrum (grün) sowie das (rück)transformierte SERDS-Spektrum (lila) anhand simulierter Spektren (rot und blau). Die grau-gepunkteten Linien deuten den jeweiligen Hintergrund, die schwarz-gestrichelten das skalierte, rauschfreie Originalspektrum an.

Ein weiteres Problem, das beim Einsatz der SERDS-Methode mit Rücktransformation häufig auftritt, zeigt sich deutlich in Abb. 2.8 **A)** und **B)**, kann aber auch bei höheren Anregungsenergie-differenzen auftreten. Durch den Einfluss des Rauschens oder bereits durch sehr geringfügige Änderungen des Hintergrund-Signals kommt es bei der Integration des Differenz-Spektrums zu signifikanten Nulllinien-Abweichungen im rücktransformierten Raman-Spektrum. Der Grund hierfür ist, dass sich Fehler im Differenz-Spektrum durch die Integration fortpflanzen und potentiell addieren, was vor allem bei Spektren mit einer Vielzahl von Peaks und großem Untergrund zu Problemen führen kann. Zur Korrektur dieser Effekte werden dann zusätzliche rein mathematische Funktionen, wie z.B. Standardisierung bzw. z-Transformation (für die Ausgangsspektren), Nulllinien-Zentrierung (für das Differenz-Spektrum) oder Polynomfunktionen (für das transformierte Spektrum) eingesetzt [109].

Der Großteil der rein mathematischen Methoden zur Hintergrundkorrektur, insbesondere von Raman-Spektren basiert, auf der Ableitung der Signale in erster und zweiter Ordnung [114], deren Frequenzbereichsfilterung (basierend auf Fourier-Transformation) [110] oder Wavelet-Transformation [115] sowie der Korrektur mit Polynomfunktionen [116]. Obwohl sich jede dieser Methoden in bestimmten Situationen als nützlich erwiesen hat, sind sie nicht uneingeschränkt auf beliebige Probleme anwendbar. Diskussionen der Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Methoden und für verschiedene Fälle finden sich in der Literatur z.B. in [110, 117, 118]. Im Folgenden soll nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Ansätze näher eingegangen werden. Diese sind: die „klassische“ *Spline*-Korrektur, die asymmetrische *Least-Square*-Methode (ALS) nach Eilers und Boelens [119] sowie die Nachbildung des Hintergrunds durch Polynomfunktionen bzw. durch Kombinationen aus sehr breitbandigen Peaks bei der Rekonstruktion des Gesamtspektrums (siehe Kap. 2.3.2).

Bei der „klassischen“ *Spline*-Methode wird der Hintergrund durch einen *Spline* angenähert, welcher eine stückweise aus kubischen Polynomen (mit möglichst geringer Krümmung) zusammengesetzte Funktion darstellt [120]. Die Verbindungspunkte der Polynomabschnitte, Knoten genannt, müssen dabei vom Anwender manuell vorgegeben werden. Sie müssen so gewählt werden, dass sie in Bereichen des Spektrums liegen, die ausschließlich aus Hintergrund-Signal bestehen. Die Methode benötigt deshalb umfangreiches Vorwissen, das durch den Anwender erbracht werden muss, und hängt somit vom diesem ab.

Die von Eilers und Boelens [119] entwickelte asymmetrische *Least-Square*-Methode (ALS) basiert auf der asymmetrischen Anpassung einer Whittaker Glättungsfunktion an das gemessene Signal. Die Whittaker-Methode ermittelt geglättete Signale anhand des Optimums (Minimum) zweier Kriterien: der Glattheit (abhängig von der Ablei-

tung) sowie der Genauigkeit (abhängig vom Fehlerquadrat zum Original) des geglätteten Signals. Durch die Anwendung der Fehlerquadrate werden somit im Normalfall positive wie negative Abweichungen gleich gewichtet. Die geglättete Korrekturfunktion würde bei Spektren wie in Abb. 2.8 deutlich oberhalb des Hintergrunds liegen und bei Subtraktion Teile des Raman-Signal fälschlicherweise abziehen. Deshalb werden bei der Methode von Eilers und Boelens [119] die Fehlerquadrate asymmetrisch gewichtet: positive Abweichungen werden schwach und negative Abweichungen dagegen sehr stark gewichtet. Dies ergibt eine Untergrundkorrekturfunktion, die sich „von unten an das gemessene Spektrum anschmiegt“, also meist über das gesamte Spektrum minimal unterhalb des Hintergrunds (und dessen Rauschen) liegt. Die Methode benötigt lediglich zwei Eingabeparameter zur Gewichtung der Asymmetrie der Genauigkeit sowie zur Gewichtung der Glattheit im Verhältnis zur Genauigkeit. Die optimalen Parameter sind dabei u.a. von der spektralen Auflösung der Spektren, vom Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis sowie vom damit verknüpften Signal-zu-Rausch-Verhältnis abhängig. Die Methode benötigt somit wie die *Spline*-Methode Vorwissen bzw. Erfahrung des Anwenders bezüglich der zu verwendenden Parameter [119].

2.3.2 Spektren-Rekonstruktion

Für die Nachbildung bzw. Rekonstruktion der gemessenen Spektren mit dem Ziel der Extraktion der relevanten Messgrößen \mathbf{x}^{mess} (bzw. QoI) existieren verschiedene Herangehensweisen. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden basieren alle auf der Annäherung von simulierten Spektren \mathbf{I}^{sim} an die gemessenen Spektren \mathbf{I}^{mess} mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (*Least Squares* - LSQ), d.h. es wird durch einen numerischen Iterationsalgorithmus versucht, die quadratischen Abweichungen zu minimieren:

$$\mathbf{x}^{\text{mess}} = \min_{\mathbf{x}} \left\| \mathbf{I}^{\text{mess}}(\bar{\mathbf{v}}) - \mathbf{I}^{\text{sim}}(\bar{\mathbf{v}}, \mathbf{x}) \right\|_2^2 \quad (2.31)$$

Das simulierte Spektrum \mathbf{I}^{sim} wird dabei anhand bestimmter Eingangsparameter \mathbf{x} durch eine Modellfunktion $A(\bar{\mathbf{v}}, \mathbf{x})$ berechnet:

$$\mathbf{I}^{\text{sim}}(\bar{\mathbf{v}}, \mathbf{x}) = A(\bar{\mathbf{v}}, \mathbf{x}) \quad (2.32)$$

$\bar{\mathbf{v}}$ entspricht den diskretisierten Raman-shift-Werten des gemessenen Spektrums \mathbf{I}^{mess} .

Eine der einfachsten Methoden ist die klassische Methode der kleinsten Quadrate (*Classical Least Squares* – CLS). Hierbei wird das simulierte Spektrum als gewichtete Summe aus gemessenen Reinstoffspektren (wie z.B. die beiden gemessenen Spektren

zweier Polymorphen von TiO_2 , siehe Abb. 2.9) sowie einer Basislinienfunktion (Untergrundfunktion) $I^{\text{BG}}(\vec{\nu}, \mathbf{x}_{\text{BG}})$ berechnet [121]. Für ein binäres Gemisch aus den bekannten Komponenten K1 und K2 ergibt sich somit die Modellfunktion zu

$$A(\vec{\nu}, \mathbf{x}) = \chi_{\text{K1}} \sigma'_{\text{K1}} \mathbf{I}_{\text{K1}}^{\text{norm}}(\vec{\nu}) + (1 - \chi_{\text{K1}}) \sigma'_{\text{K2}} \mathbf{I}_{\text{K2}}^{\text{norm}}(\vec{\nu}) + I^{\text{BG}}(\vec{\nu}, \mathbf{x}_{\text{BG}}) \quad (2.33)$$

mit einem Stoffmengenanteil χ_{K1} der Komponente K1, welcher die relevante Messgröße (QoI) darstellt sowie den Raman-Streuquerschnitten σ' beider Komponenten. Zusammen mit den Parametern der Untergrundfunktion \mathbf{x}_{BG} bildet sich daraus der Eingangsparametervektor \mathbf{x} der Modellfunktion A .

Parameter, die zwar für die Rekonstruktion benötigt werden, aber eigentlich keine Messgrößen darstellen (hier \mathbf{x}_{BG} und σ'), werden – abgeleitet aus der Statistik – als Störparameter (*nuisance parameter*) bezeichnet. Für eine korrekte Anwendung der Modellfunktion aus Gl. 2.33 ist es zudem erforderlich, dass die Intensitäten der Reinstoffspektren hinsichtlich der in Gl. 2.21 angeführten Einflussfaktoren normiert sind. Des Weiteren können mit dem CLS-Ansatz weder molekulare Interaktionseffekte in Gemischen, noch thermische oder druckbedingte Auswirkungen, wie Peak-Verbreiterungen, Peak-Verschiebungen oder relative Peak-Intensitätsänderungen, nachgebildet werden [121].

Dies ermöglicht das *Indirect Hard Modeling* (IHM). Hierbei werden die Spektren der Reinstoffe zunächst mit Hilfe eines parametrisierten Spektren-Modells nachmodelliert. Abbildung 2.9 stellt dies für die beiden wichtigsten Polymorphen von TiO_2 , Anatas und Rutil, dar. Das gemessene Mischungsspektrum der unbekanntem Mischung wird in diesem Fall nun als gewichtete Summe der nachmodellierten Reinstoffspektren rekonstruiert. Die Gesamtmodellfunktion des Mischungsspektrums entspricht der Modellfunktion aus Gl. 2.33, wobei die Reinstoffspektren der einzelnen Komponenten als modellierte Reinstoffspektren (z.B. $I_{\text{K1}}(\vec{\nu}, \mathbf{x}_{\text{P,K1}})$) berücksichtigt werden.

Die Parameter $\mathbf{x}_{\text{P,K1}}$ beeinflussen dabei die Position, Intensität, Breite und Form der im Modell verwendeten Einzelpeaks (siehe Gl. 2.34 bis 2.36). Sie können (innerhalb bestimmter Grenzen) verändert werden, um nichtlineare molekulare Interaktionseffekte berücksichtigen zu können. Die Zuordnung der Peaks zu den entsprechenden reinen Komponenten bleibt dabei aber erhalten. Zum Aufbau der modellierten Reinstoffspektren können so auch Reinstoffspektren oder Informationen zu Peak-Positionen und -Intensitäten aus anderen Quellen (z.B. Literatur) genutzt werden.

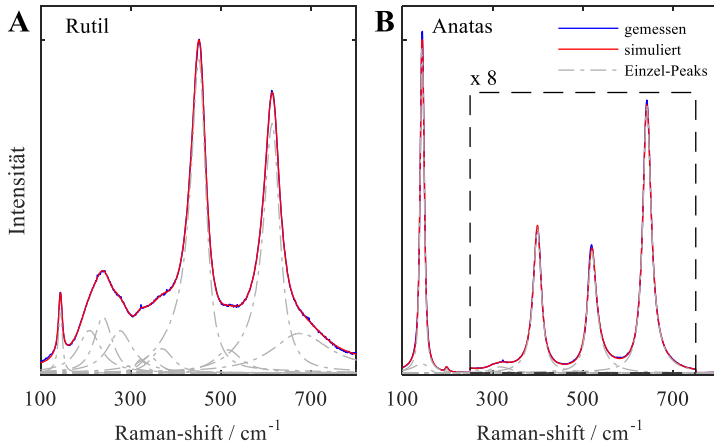


Abbildung 2.9: Gemessene und simulierte Spektren von **A)** Rutil und **B)** Anatas sowie die zur Simulation genutzten Einzel-Peaks. In **B)** wird zur besseren Sichtbarkeit im Bereich von 250 cm⁻¹ bis 750 cm⁻¹ die Intensität um den Faktor 8 verstärkt dargestellt.

Wie bereits in Kap. 2.2.1 und 2.2.2 dargestellt, lassen sich für einige – meist einfach aufgebaute – Moleküle deren Peak-Positionen und -Intensitäten analytisch berechnen (siehe Gl. 2.19, 2.21 und 2.27). Dies ermöglicht u.a. die Simulation von Reinstoffspektren in Abhängigkeit von der Temperatur ohne die Notwendigkeit einer vorhergehenden Kalibrierung über eine Aufnahme von Reinstoffspektren bei unterschiedlichen, bekannten Temperaturen. In diesem Fall ist die Temperatur ein direkter Eingangsparameter der Spektren-Modellfunktion (z.B. $I_{K1}(\bar{\nu}, T)$).

Gemischtspektren werden dann ebenfalls nach Gl. 2.33 berechnet. In Abb. 2.10 sind die einzelnen Schritte der Spektren-Simulation für Stickstoff (N₂), Sauerstoff (O₂) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) graphisch dargestellt. Wie bereits beschrieben, werden zunächst die Peak-Positionen und -Intensitäten in Abhängigkeit der Temperatur berechnet (erste Zeile, **A**). Anschließend werden Peak-Verbreiterungsmechanismen (zweite Zeile, **B**) sowie experimentelle Einflussfaktoren (dritte Zeile, **C**) wie Filtertransmissionskennlinien in das das simulierte Spektrum mit einbezogen. Beide Mechanismen werden im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

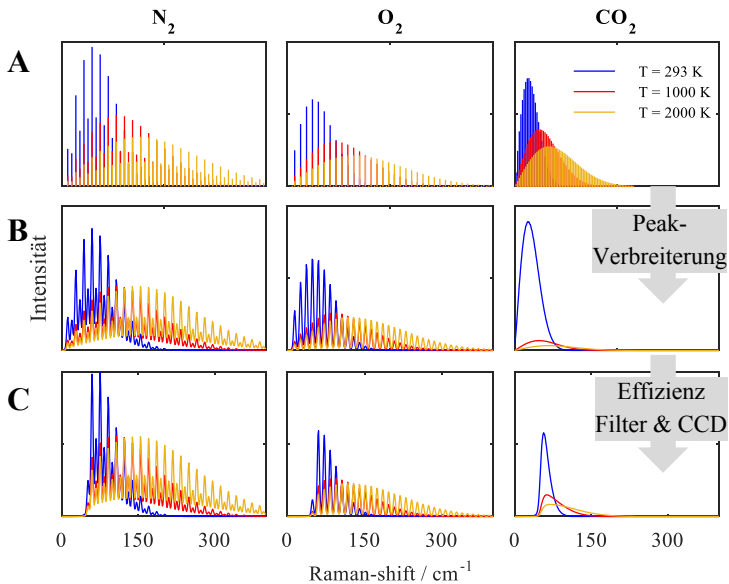


Abbildung 2.10: Simulierte Rotations-Raman-Spektren für Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) für verschiedene Temperaturen: **A)** Theoretische Spektren (ohne Peak-Verbreiterungen), **B)** mit Peak-Verbreiterungen, **C)** mit Einflüssen durch Filter und CCD

Peak-Breite und -Form

Neben den Peak-Positionen und den Peak-Intensitäten sind für die Rekonstruktion die Peak-Breite und die Peak-Form entscheidende Faktoren. Obwohl ein Raman-Übergang stets zwischen zwei diskreten Energieniveaus erfolgt, hat das Raman-Signal eines Übergangs eine bestimmte spektrale Verteilung, ist also nicht monochromatisch. Die Form und Breite der Verteilung sind abhängig von den Anteilen der unterschiedlichen Verbreiterungsmechanismen. Bei Gasen sind die Doppler-Verbreiterung sowie die Kollisions-Verbreiterung ausschlaggebend. Erstere wird auch als thermische Verbreiterung bezeichnet, da die thermische Bewegung der Moleküle zu einer Verbreiterung aufgrund des Doppler-Effekts führt. Die spektrale Verteilung des Signals folgt dabei einem Gauß-Profil (siehe Gl. 2.34). Im Gegensatz dazu führt die Kollisions-Verbreiterung zu einer Verbreiterung mit Lorentz-Profil-Charakter (siehe Gl. 2.35). Hierbei beeinflussen Molekülkollisionen die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Anregungslaser und damit das resultierende Raman-Signal. Da höhere Drücke die Moleküldichte von Gasen erhöhen und ihre Kollisionswahrscheinlichkeit bzw. die Wahrscheinlichkeit molekularer Interaktionen steigt, wird der Mechanismus auch als Druck-Verbreiterung bezeichnet [122, 123].

Dies lässt sich auch auf Flüssigkeiten und Feststoffe übertragen. Hier liegen die Molekülanzahldichten nochmals deutlich höher und damit auch die Häufigkeit von intermolekularen Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Kräften. Das Signal der einzelnen Raman-Übergänge wird dadurch (teilweise stark) verbreitert.

Ein Beispiel ist das Raman-Spektrum der OH-Streckschwingung von Wasser [123]. Im gasförmigen Zustand besitzt der Peak der OH-Streckschwingung eine Breite von ca. 40 cm^{-1} (siehe Kap. 6), wohingegen sich die OH-Bande von flüssigem Wasser über mehrere hundert Wellenzahlen (ca. 700 cm^{-1}) erstreckt. Speziell für kristalline Feststoffe kommen zu den bereits genannten Verbreiterungsmechanismen Einflüsse von Gitterdefekten und für sehr kleine Partikel das Phonon-Confinement hinzu [123, 124] (siehe Kap. 2.2.3). In allen Fällen ist die Form der Verbreiterung jeweils von den zugrundeliegenden Mechanismen abhängig, kann aber meist durch Gauß-, Lorentz- oder Kombinationen aus beiden Profilen angenähert werden.

Zusätzlich zu Verbreiterungsmechanismen, die auf den Wechselwirkungen der untersuchten Moleküle basieren, beeinflussen die Spezifikationen des experimentellen Aufbaus die Peak-Breiten und -Formen des detektierten Raman-Signals.

Das Anregungslicht eines Lasers ist meist nicht zu 100 % monochromatisch, sondern besitzt eine schmale, gaußförmige Wellenlängenverteilung. Dies führt zu einer Verbreiterung des gestreuten Raman-Signals, die der spektralen Breite der Laseremission entspricht. Daneben haben die spektrale Auflösung und die Aberrationen des verwendeten Spektrometers einen erheblichen Einfluss auf die Breite sowie die Form der Peaks des am Ende detektierten Spektrums. Die spektrale Auflösung wird dabei vor allem durch die Spaltbreite, die Beugungsstärke des diffraktiven Elements, die Abbildungsvergrößerung sowie der Pixelgröße des CCD-Chips bestimmt. Die Aberrationen hängen von der Art, Größe und Qualität der eingesetzten optischen Komponenten ab (siehe dazu auch Kap. 3.3.1).

Mit Ausnahme der Spektrometeraberrationen [125, 126], der Einflüsse der Gitterdefekte sowie des Phonon-*Confinements* können alle Verbreiterungsmechanismen als symmetrisch angesehen werden. Da die asymmetrischen Aberrationen der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Spektrometer im Vergleich zu den symmetrischen Peak-Verbreiterungen sehr klein ausfallen (siehe bspw. Krypton-Linien in Abb. 3.11) werden diese vernachlässigt. Asymmetrien in Spektren durch Gittereinflüsse und Phonon-Confinement werden (wie bspw. in Abb. 2.9 sichtbar) durch eine asymmetrische Korrekturfunktion (siehe Gl. 2.37) angenähert.

Wie bereits erläutert, besitzen die symmetrischen Verbreitungsmechanismen der Peaks entweder Gauß- oder Lorentz-Charakter. Als Basis für die Rekonstruktion des Raman-Signals werden deshalb sogenannte Pseudo-Voigt-Profile verwendet, welche sich aus einer Kombination aus einer Gauß-Kurve

$$G(\bar{\nu}) = I_{\text{peak}} \exp \left[- \ln(2) \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_R}{w} \right)^2 \right] \quad (2.34)$$

und einer Lorentz-Kurve

$$L(\bar{\nu}) = \frac{I_{\text{peak}}}{1 + \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_R}{w} \right)^2} \quad (2.35)$$

zusammensetzen. I_{peak} stellt dabei die Intensität am Maximum des Profils, $\bar{\nu}_R$ die Peak-Position und w die Halbwertsbreite (Hälfte der FWHM) des Profils dar. Zur Berechnung des Pseudo-Voigt-Profiles werden beide Anteile in Abhängigkeit des Gewichtungsfaktor η_V mit $0 \leq \eta_V \leq 1$ linear kombiniert [123, 124]:

$$V_p(\bar{\nu}) = \eta_V L(\bar{\nu}) + (1 - \eta_V) G(\bar{\nu}) \quad (2.36)$$

Für kleine η_V ergibt sich somit ein hoher Gauß-Anteil und umgekehrt. In Abb. 2.11 A) sind Pseudo-Voigt-Profile für unterschiedliche η_V dargestellt. Generell zeigt sich bei höherem Gauß-Anteil ein schnelleres Abfallen der Intensität an den Flanken des Profils.

Asymmetrische Peaks werden anhand der von Korepanov *et al.* vorgeschlagenen Methode berechnet [124]. Diese bietet im Vergleich zu anderen Methoden (z.B. [127]) den Vorteil, dass sie die spektrale Position des Maximums nicht verändert. Dabei wird $\bar{\nu} - \bar{\nu}_R$ in Gl. 2.34 und 2.35 mit einem Störvektor $p(\bar{\nu})$ belegt, d.h. mit $(\bar{\nu} - \bar{\nu}_R) \cdot p(\bar{\nu})$ ersetzt.

Der Störvektor $p(\bar{\nu})$ besitzt die Form einer gedämpften Sigmoidalfunktion und wird in Abhängigkeit vom Asymmetrie-Faktor a mit $-0,4 \leq a \leq 0,4$ berechnet:

$$p(\bar{\nu}) = 1 - a \frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_R}{2w} \exp \left[- \frac{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_R)^2}{2(4w)^2} \right] \quad (2.37)$$

Abbildung 2.11 **B**) zeigt den Einfluss des Asymmetrie-Faktors a auf ein beispielhaftes Pseudo-Voigt-Profil.

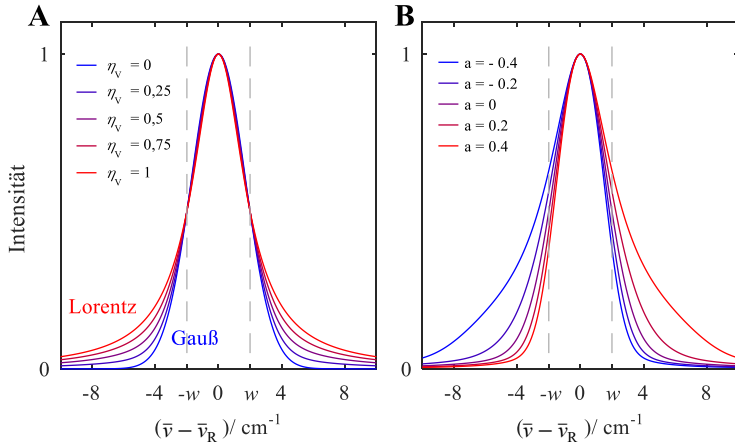


Abbildung 2.11: **A)** Symmetrische Pseudo-Voigt-Profile für unterschiedliche Gauß- und Lorentz-Anteile in Abhängigkeit von η_V für eine FWHM von $w = 2 \text{ cm}^{-1}$ und einer Peak-Intensität von $I_{\text{peak}} = 1$; **B)** Asymmetrische Pseudo-Voigt-Profile mit $\eta_V = 0,25$ und $w = 2 \text{ cm}^{-1}$ abhängig vom Asymmetrie-Faktor a (nach [124]).

Weitere Einflussfaktoren

Neben der Peak-Verbreiterung haben das Spektrometer sowie das gesamte Detektionssystem Einfluss auf die relativen gemessenen Intensitäten (in Abhängigkeit zur spektralen Position) des Raman-Signals sowie allen anderen optischen Signalen. Hierbei spielen vor allem die spektralen Transmissionskurven der eingesetzten Filter sowie die spektrale Quanteneffizienz des CCD-Chips eine entscheidende Rolle. Diese können aus Herstellerangaben herangezogen werden (für diese Arbeit [128]). Die Transmissionskurven der Filter wurden in dieser Arbeit zusätzlich experimentell bestimmt (siehe Kap. 3.2.2), da die Herstellerangaben (die Durchschnittswerte darstellen) von den tatsächlichen Transmissionskurven signifikant abgewichen sind.

Diese Transmissions- und Effizienz-Kurven werden zum Sensoreffizienzvektor η_S zusammengefasst und für die Rekonstruktion der gemessenen Signale jeweils auf alle simulierten Spektren (Raman und Hintergrund) angewendet bzw. die Signale mit dem Vektor η_S multipliziert. Eine Ausnahme bilden die gemessenen Reinstoffspektren der CLS-Methode, da diese die Transmissions- und Effizienz-Kurven bereits beinhalten.

2.3.3 Inverse Analyse und Bayes'sche Statistik

Der in dieser Arbeit angewendete Ansatz, aus gemessenen Raman-Spektren mit Hilfe von Spektren-Rekonstruktion die relevanten Messgrößen \mathbf{x}^{mess} zu extrahieren, ist ein klassisches inverses Problem.

Das Vorwärtsproblem, die Berechnung eines simulierten Raman-Spektrums I^{sim} für bestimmte bekannte Eingangsparameter \mathbf{x}^{sim} durch eine Modellfunktion $A(\mathbf{x})$ anhand von Gl. 2.32 ist mathematisch korrekt gestellt (*well-posed*), d.h. für ein bestimmtes \mathbf{x} wird eine eindeutige Lösung I^{sim} erhalten.

Das umgekehrte Problem, unbekannte Parameter \mathbf{x}^{mess} aus einem gegebenen Signal I^{mess} abzuleiten, ist jedoch sehr oft mathematisch inkorrekt gestellt (*ill-posed*). Bei diesen Problemen können mehrere Lösungen (verschiedene Wertekombinationen) für \mathbf{x} das gemessene Signal innerhalb des Messrauschens ähnlich oder gleich gut erklären. Diese Möglichkeit, die Werte in \mathbf{x} leicht verändern zu können, ohne dass sich das Residuum der Minimierungsfunktion aus Gl. 2.31 signifikant ändert, führt zu Unsicherheiten in \mathbf{x} [129].

Ein Beispiel: Aus Rotations-Raman-Spektren, gemessen in einem erhitzten Luftstrom, soll die Gastemperatur T abgeleitet werden, wobei T ein Element von \mathbf{x} darstellt. Gibt man verschiedene Werte von T in die Modellfunktion $A(\mathbf{x})$, so unterscheiden sich die erhaltenen Spektren bei großen Temperaturänderungen sehr stark (siehe Abb. 2.10). Im Gegensatz dazu erhält man sehr ähnliche Raman-Spektren, wenn sich die eingesetzten Temperaturwerte kaum (z.B. nur um einige K) unterscheiden. Liegen die eingesetzten Temperaturen im Bereich der wirklich im Probenvolumen vorliegenden Temperatur (d.h. die Minimierung befindet sich im Bereich des Optimums) führen Änderungen der Temperatur innerhalb der Optimierung zu keiner signifikanten Änderung des Residuums mehr. Dies ist in Abb. 2.12 anhand der schwarzen Kurve verdeutlicht: die (zu Darstellungszwecken normierte) Residuumskurve in Abhängigkeit vom eingesetzten T besitzt bei T_{LSQ} zwar ein Minimum, allerdings steigt die Kurve von dort aus nur sehr schwach in Richtung kleinerer oder größerer Temperaturen an. Der Grund dafür ist das experimentelle, zufällige Rauschen, das die gemessenen Spektren beeinflusst und zu einem relativ hohen Grundresiduum führt. Eine eindeutige Zuordnung eines simulierten Spektrums (und der dazugehörigen Temperatur) zum gemessenen Spektrum ist nicht möglich (*ill-posed problem*). Daher müssen Temperaturen innerhalb eines bestimmten Bereichs als mögliche Ergebnisse betrachtet werden. Diese Unsicherheit in T ist abhängig vom jeweiligen Signal-zu-Rauschen-Verhältnis (Hohes Rauschen \rightarrow hohe Unsicherheit) und vom Betrag der

Änderung der simulierten Spektren (und der damit verbundenen Änderung des Residuums) in Abhängigkeit von T (Geringe Änderung \rightarrow hohe Unsicherheit).

Dasselbe gilt für alle anderen Parameter in \mathbf{x} .

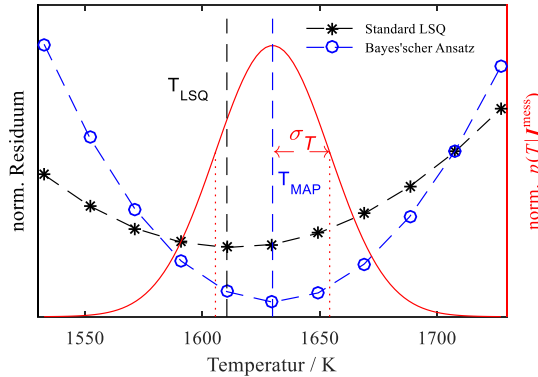


Abbildung 2.12: Verlauf der Residuen (zu Darstellungszwecken normiert) zwischen gemessenen und modellierten Spektren $\sum [I^{\text{mess}} - I^{\text{sim}}(T)]^2$ bei der Variation der für die Berechnung der simulierten Spektren verwendeten Temperatur T für (schwarz) einen Standard-*Least-Square*-Algorithmus (LSQ) sowie (blau) einen *Least-Square*-Algorithmus basierend auf dem Bayes'schen Ansatz; (rot) die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Temperatur um T_{MAP} , welche die Bestimmung der Unsicherheit von T ermöglicht. (aus [130])

Eine Quantifizierung dieser Unsicherheiten liefern die Standard-*Least-Square*-Minimierungstechniken (LSQ) allerdings nicht, sondern lediglich eine "beste Anpassung" von \mathbf{x} durch Minimierung des Residuums zwischen modellierten und gemessenen Spektren. Unsicherheiten werden hierbei klassischerweise durch Wiederholung der Messung und Vergleich der erhaltenen Ergebnisse ermittelt. Diese Unsicherheiten beziehen sich dann lediglich auf die Präzision der Messmethode. Der Grund dafür ist, dass die Rauscheinflüsse zusätzlich zu systematischen Fehlern führen können, d.h. bestimmte Bereiche des Spektrums werden bei der Minimierung über- oder unterbewertet, was zu Verschiebungen in \mathbf{x}^{mess} führen kann (siehe dazu [130]). Diese Fehler können durch Wiederholung der Messungen nicht erkannt bzw. korrigiert werden, d.h. die Genauigkeit der Messmethode ist eingeschränkt bzw. wird nicht untersucht.

Eine Möglichkeit, diese Probleme anzugehen, ist die Bayes'sche Analyse bzw. Statistik. Diese basiert auf einem probabilistischen Ansatz, d.h. die Parameter \mathbf{x} werden als stochastische Variablen behandelt [131]. Es wird nun mit Wahrscheinlichkeiten

anstelle von klassischen Residuen gerechnet. Ziel ist es, für das vorliegende gemessene Signal \mathbf{I}^{mess} , die sogenannte *a-posteriori*-Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung $p(\mathbf{x}|\mathbf{I}^{\text{mess}})$ für einen bestimmten Satz von Parametern \mathbf{x} zu berechnen bzw. zu maximieren. Anders ausgedrückt, werden die wahrscheinlichsten Messparameter gesucht, die – basierend auf dem gemessenen Signal und Vorwissen bezüglich der Parameter – zur Zeit der Messung im Messvolumen vorgeherrscht haben müssen.

Aus der optimierten Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung können, vergleichbar mit Standard-Least-Square-Ansätzen, Punktschätzungen für \mathbf{x} bestimmt werden (Werte von \mathbf{x} am Maximum der Verteilung). Diese werden als maximale *a-posteriori*-Schätzung (MAP) \mathbf{x}_{MAP} bezeichnet. Die mit \mathbf{x} verbundenen Unsicherheiten $\sigma_{\mathbf{x}}$ sind über die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung um die Punktschätzer zugänglich.

Für das oben eingeführte Beispiel einer Temperaturmessung ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(T|\mathbf{I}^{\text{mess}})$, die in Abb. 2.12 rot dargestellt ist. Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Temperatur T zum Zeitpunkt der Messung im Messvolumen vorgelegen hat. Daraus ergibt sich die spezifische Temperatur T_{MAP} am Punkt höchster Wahrscheinlichkeit (*a-posteriori*-Punktschätzung) sowie die Unsicherheit der Temperatur σ_T als Breite der Verteilung.

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung erfolgt anhand der Bayes-Gleichung [129, 131]:

$$p(\mathbf{x}|\mathbf{I}^{\text{mess}}) = \frac{p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x}) p_{\text{pr}}(\mathbf{x})}{p(\mathbf{I}^{\text{mess}})} \quad (2.38)$$

Dabei ist $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x})$ die Wahrscheinlichkeit, das gemessene Signal \mathbf{I}^{mess} für ein bestimmtes \mathbf{x} zu beobachten, und $p(\mathbf{I}^{\text{mess}})$ ist der sogenannte Beweis, der als Normierung zur Aufrechterhaltung des Gesetzes der Gesamtwahrscheinlichkeit dient. Wie bereits angedeutet, bietet die Bayes'sche Analyse die Möglichkeit, zusätzliche Informationen über spezifische Parameter einzubeziehen. Dieses Vorwissen (*prior knowledge*), das z.B. auf ergänzenden Messungen, Literaturdaten, Abschätzungen oder physikalischen Gesetzmäßigkeiten beruht, geht als weitere Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p_{\text{pr}}(\mathbf{x})$ in die Berechnungen ein.

Um das Ziel der Bayes'schen Analyse, die Maximierung der Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{x}|\mathbf{I}^{\text{mess}})$, zu erreichen, muss, wie aus Gl. 2.38 ersichtlich, das Produkt aus $p_{\text{pr}}(\mathbf{x})$ und $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x})$ maximiert werden. Die Normierung bleibt konstant. Zur Maximierung des Produkts werden mathematische Zusammenhänge benötigt um die einzelnen Anteile jeweils getrennt voneinander berechnen bzw. maximieren zu können.

Die Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x})$ bzw. in unserem Beispiel $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|T)$ (Wahrscheinlichkeit, ein spezifisches Spektrum \mathbf{I}^{mess} zu messen, wenn tatsächlich die Temperatur T vorherrscht), wird vom Signal-zu-Rausch-Verhältnis beeinflusst. Nimmt man das Messrauschen $\sigma_n = [\sigma_{n,1}, \sigma_{n,2}, \dots, \sigma_{n,m}]$ (m entspricht der Länge des Signalvektors \mathbf{I}^{mess}) als normalverteilt und unabhängig an, so gilt für die Wahrscheinlichkeit

$$p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x}) \propto \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \sum_{k=1}^m \frac{(\mathbf{I}_k^{\text{mess}} - \mathbf{I}_k^{\text{sim}}(\mathbf{x}))^2}{\sigma_{n,k}^2}\right). \quad (2.39)$$

Somit erfolgt die Maximierung von $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x})$ durch die Minimierung des Arguments der Exponentialfunktion, was einer gewichteten Least-Square-Minimierung mit den Gewichten $1/\sigma_{n,k}$ entspricht [51].

Je nach Art des Vorwissens gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Definition von p_{pr} [132]. Wenn beispielsweise für einen Parameter nur eine obere und eine untere Grenze bekannt sind, muss p_{pr} innerhalb des Intervalls zwischen den Grenzen als gleichmäßig verteilt angenommen werden. Existiert jedoch eine Erwartung $\mu_{\text{pr},i}$ sowie eine entsprechende Unsicherheit $\sigma_{\text{pr},i}$ für ein bestimmtes x_i , und kann p_{pr} als normalverteilt angenommen werden, gilt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung $p_{\text{pr}}(x_i)$

$$p_{\text{pr}}(x_i) \propto \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \frac{(x_i - \mu_{\text{pr},i})^2}{\sigma_{\text{pr},i}^2}\right). \quad (2.40)$$

Ähnlich wie bei $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x})$ wird $p_{\text{pr}}(x_i)$ durch Minimierung des Arguments der Exponentialfunktion maximiert. Für andere Wahrscheinlichkeitsverteilungen von einzelnen Parametern müssen individuell mathematische Beschreibungen zur Berechnung und Maximierung gefunden und implementiert werden.

Zur Maximierung von $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x})$ bzw. des Produkts aus $p_{\text{pr}}(\mathbf{x})$ und $p(\mathbf{I}^{\text{mess}}|\mathbf{x})$ werden die jeweiligen Minimierungsterme aus Gl. 2.39 und 2.40 zusammengeführt bzw. addiert. Somit besteht die Bayes'sche Analyse in diesem Fall vereinfacht ausgedrückt aus einer nach Rauschen gewichteten Least-Square-Minimierung mit zusätzlichen Termen, die Vorwissen berücksichtigen.

Der für die Minimierung verwendete Algorithmus (MATLAB *lsqnonlin* – Nichtlinearer *Least-Squares-Solver*) beruht auf einem gradientenbasierten Algorithmus. Er

umfasst die Berechnung der Jacobi-Matrix J (d.h. der Gradientenmatrix), die Informationen darüber enthält, wie sich Änderungen der Parameter \mathbf{x} auf die Residuen, d.h. die spektral aufgelöste, gewichtete Differenz zwischen gemessenen und simulierten Spektren, auswirken. Zusätzlich zeigt J auch noch den Einfluss bestimmter Variablen in \mathbf{x} auf die zusätzlichen Terme an, falls Vorwissen implementiert ist. Der Algorithmus verwendet J , um das Minimum zu finden. In jedem Iterationsschritt wird J neu berechnet, um die Änderungen für den nächsten Schritt zu ermitteln.

Im Hinblick auf das Temperatur-Beispiel zeigt die jeweilige Jacobi-Matrix J , wie das Residuum an jeder Stelle des Spektrums durch eine Änderung der im Signalmodell angenommenen Temperatur beeinflusst wird, ähnlich der partiellen Ableitung² der Residuen nach T (allgemein die jeweiligen partiellen Ableitungen aller in \mathbf{x} enthaltenen Parameter). Bei geringen Einflüssen eines bestimmten Parameters in \mathbf{x} auf die Spektren und damit auf die Residuen ergeben sich somit kleine Einträge (nahe Null) in J . Die quadratische Aufsummierung der jeweiligen J für ein bestimmtes T entspricht somit der Steigung der Residuen-Kurve in Abb. 2.12 (blau) an der Stelle T .

Die Jacobi-Matrix des letzten Schrittes der Minimierung wird als J_{MAP} bezeichnet, da sie die Parametereinflüsse am MAP beinhaltet. Aus J_{MAP} können zwei Arten von Informationen abgeleitet werden: (1) die Unsicherheiten der spezifischen Parameter in \mathbf{x} und (2) die Abhängigkeiten der Parameter voneinander. Dafür wird aus J_{MAP} zunächst die Kovarianzmatrix $\Gamma_{\mathbf{x}}$ mit

$$\Gamma_{\mathbf{x}} = \left(J_{\text{MAP}}^T \cdot J_{\text{MAP}} \right)^{-1} \quad (2.41)$$

berechnet. Voraussetzung dafür ist die Approximation der Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\mathbf{x} | \mathbf{I}^{\text{mess}})$ als normalverteilt um den MAP [133]. Die Kovarianzmatrix ist eine symmetrische $n \times n$ -Matrix, die die jeweilige Kovarianz der n verschiedenen Signalmodellparameter in \mathbf{x} enthält.

Die Unsicherheiten $\sigma_{\mathbf{x}}$ (1) sind die Diagonalelemente der Kovarianzmatrix:

$$\sigma_{x_i}^2 = \Gamma_{\mathbf{x}}(i, i) \quad (2.42)$$

Da weitere Informationen zu den Abhängigkeiten der Variablen voneinander hierbei nicht berücksichtigt werden, werden diese Unsicherheiten als die marginalisierten Unsicherheiten bezeichnet. Sie sind deshalb als die Unsicherheiten des "Worst-Case-Szenarios" zu betrachten.

² Es werden stets diskrete (relativ kleine) Parameteränderungen zu Grunde gelegt, damit J auch am MAP nicht 0 ist (die partielle Ableitung am Minimum wäre 0).

Zurück zum Beispiel: Ist der Temperatur-Einfluss auf die Spektren klein und damit auch die Temperatur-Einträge in J , ist der resultierende diagonale Eintrag für T in der Kovarianzmatrix Γ_x aufgrund der in Gl. 2.41 durchgeführten Inversion groß. Folglich ist auch die Unsicherheit der abgeleiteten Temperatur groß.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kleine Einflüsse eines bestimmten Parameters auf die Spektren zu großen Unsicherheiten für den abgeleiteten Parameterwert führen und umgekehrt.

Die Parameterabhängigkeiten (2) sind in den Elementen von Γ_x außerhalb der Hauptdiagonalen angegeben. Da sich diese Einträge von Γ_x jedoch über mehrere Größenordnungen erstrecken können, wird zur besseren Visualisierung oft eine normierte Matrix verwendet, die als Korrelationsmatrix ρ_{corr} bezeichnet wird. Deren Berechnung erfolgt mit

$$\rho_{\text{corr}, ij} = \frac{\Gamma_{x,ij}}{\sigma_{x,i} \cdot \sigma_{x,j}}, \quad (2.43)$$

wobei $-1 \leq \rho_{\text{corr},ij} \leq 1$. Für $\rho_{\text{corr},ij} < 0$ führt ein Anstieg der Variablen x_i zu einer Abnahme von x_j , umgekehrt wird bei $\rho_{\text{corr},ij} > 0$ eine Zunahme von x_i durch eine Zunahme von x_j kompensiert.

Um die Wirkung korrelierter Parameter zu demonstrieren, muss das Temperaturbeispiel durch die Berücksichtigung eines zweiten Parameters wie den Stoffmengenanteil einer bestimmten Spezies, z.B. O_2 , erweitert werden. In diesem Fall bedeutet ein starker Korrelationsgrad zwischen den beiden Parametern, dass im Rahmen des Least-Square-Minimierungsprozesses eine Änderung eines Parameters (z.B. der Temperatur) direkt eine starke Änderung des anderen Parameters (z.B. des O_2 -Anteils) impliziert. Bei einem geringen Korrelationsgrad kann die Temperatur relativ unabhängig vom Stoffmengenanteil von O_2 bestimmt werden, eine Korrelation von 0 bedeutet, dass die Bestimmung beider Werte völlig unabhängig voneinander ist.

Parameterkorrelationen beeinflussen dabei nicht nur die Punktschätzungen, sondern auch die Unsicherheiten der jeweiligen Parameter. Bei hoch korrelierten Parametern sind die jeweiligen Unsicherheiten eng miteinander verknüpft (siehe Kap. 5.4). Die Informationen über die Parameterkorrelationen können genutzt werden, um verschiedene experimentelle oder mathematische Methoden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für die Ermittlung bestimmter Parameter zu bewerten. Tiefgreifende Informationen zur Bayes'schen Analyse finden sich bei von Toussaint [131] und spezifische Anwendungen in [51, 134].

3 Experimenteller Aufbau und Charakterisierung des Messsystems

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Raman-Messsystems speziell für die Untersuchung von Gasphasenprozessen und Aerosolen mit kristalliner Feststoffphase. Die Entwicklung orientierte sich dabei an folgenden Randbedingungen:

Die Intensität des zu erwartenden Raman-Signals ist aufgrund niedriger Moleküldichten von Gasmolekülen und insbesondere von Partikeln in Aerosolen (bei Umgebungsdruck) sehr gering. Zur Kompensierung dessen wurden hohe Laserbestrahlungsstärken (soweit ohne Beeinflussung der Probe möglich) sowie ein optischer Detektionsaufbau mit möglichst hoher numerischer Apertur bzw. möglichst hohem Detektionswinkel gewählt (vgl. Gl. 2.27).

Wie unter 2.2.2 angedeutet, ist für bestimmte Gase (z.B. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid) die Intensität des Rotations-Raman-Signals deutlich stärker als die des Vibrations-Raman-Signals. Für die Untersuchung von Aerosolen und Gasphasenprozessen, bei denen die genannten Gase den überwiegenden Anteil der Gasphase ausmachen, wurde deshalb das Rotations-Raman-Signal zur Charakterisierung der Gasphase herangezogen. Für Wasserdampf gilt dies nicht (sehr schwaches Rotations-Raman-Signal [86, 135]), weshalb für die Untersuchung eines Wasserdampf-Reaktors das Vibrations-Raman-Signal verwendet wurde (siehe Kap. 6). Der dafür verwendete Aufbau wird separat in Kap. 6.2 beschrieben, ist aber sehr ähnlich zu dem im Folgenden beschriebenen Messsystem aufgebaut (lediglich Anregungswellenlänge und Detektionsbereich verändert).

Die Aufnahme des Rotations-Raman-Signals stellt weitere Anforderungen an das Messsystem. Da das Signal bei sehr geringen Raman-shifts auftritt, muss der detektierte Wellenlängenbereich möglichst nah an der Anregungswellenlänge liegen. Gleichzeitig muss das intensive elastische Streulicht der Gasmoleküle (Rayleigh-Signal) sowie das nochmals stärkere elastische Streulicht der partikulären Phase der Aerosole effektiv unterdrückt werden. Dazu sind Filter mit steilen Filterkanten und hohen optischen Dichten im Bereich der Laserwellenlänge nötig. Die Aufnahme von Spektren im niedrigen Wellenzahlbereich ermöglicht gleichzeitig die Detektion von

Raman-Signal von kristallinen Partikeln, welches ebenfalls meist bei niedrigen Wellenzahlen $< 1000 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. Zusätzlich zum Wellenzahlbereich ist für die effektive Auswertung des Rotations-Raman-Signals eine hohe spektrale Auflösung der Spektren wichtig, da die einzelnen Peaks in Abhängigkeit der Rotationskonstante B_e teilweise sehr nah beieinanderliegen. Zusätzlich überlagern sich die Peaks verschiedener Gasspezies. Für eine genaue Auftrennung der Signal-Anteile ist deshalb eine feine Auflösung der Peaks hilfreich.

Ein Hauptaugenmerk bei der Entwicklung lag auf der Flexibilität des Messsystems für den Einsatz in einem möglichst breiten Spektrum von Anwendungen. Raman-spektroskopische Untersuchungen beschränken sich heute meist auf Laboranwendungen unter sehr genau definierten und einstellbaren Konditionen. Das Ziel war es, ein mobiles System zu entwickeln, das auch außerhalb des Labors an universitären oder industriellen Entwicklungs- und Testanlagen bis hin zu industriellen Produktionsanlagen einsetzbar ist und dabei verlässliche Daten liefert. Dies erfordert vor allem ein hohes Maß an Robustheit sowie konstruktiver Flexibilität, um die Integration in bestehende Anlagen möglichst einfach zu gestalten.

Der prinzipielle Aufbau des Raman-Messsystems besteht deshalb aus den drei Hauptkomponenten: Laser, Sensorkopf und Spektrometer (siehe Abb. 3.1). Die empfindlichen Komponenten (Laser und Spektrometer) können so räumlich getrennt vom zu untersuchenden Prozess betrieben und vor Umwelteinflüssen besser geschützt werden. Der Raman-Sensorkopf (Details siehe Kap. 3.2) bildet eine kompakte, robuste Einheit mit allen optischen Elementen, die für die Signalanregung und -erfassung am Probenvolumen notwendig sind und wird möglichst nah am Prozess installiert. Sowohl der Anregungslaserstrahl als auch das Signallight werden über optische Fasern (Lichtwellenleiter) vom Laser zum Sensorkopf sowie vom Sensorkopf zum Spektrometer übertragen.

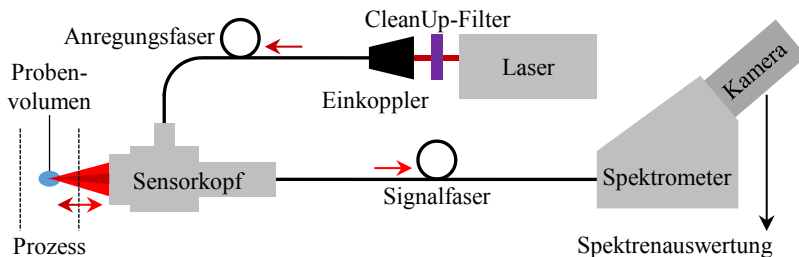


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Raman-Messsystems inkl. Hauptkomponenten und Anregungs- und Signalfluss (Pfeile)

Aufgrund dessen kann die Anregung nur mit einem Dauerstrich-Laser erfolgen (cw-Anregung), da eine gepulste Anregung bei der erforderlichen optischen Gesamtleistung zu extrem hohen Intensitätsspitzen in der Anregungsfaser führen würde, die die Anregungsfaser schnell zerstören können. Eine zeitliche Unterdrückung des Hintergrundsignals durch den Einsatz gepulster Laser ist damit ausgeschlossen, was in Systemen mit hoher Hintergrund-Lumineszenz, z.B. in Flammen, zu einer Überlagerung von Hintergrund-Signal und Raman-Signal führt. Zur Korrektur bzw. zum Entfernen dieses unerwünschten Hintergrund-Signals (siehe Kap. 2.3.1) ist der Aufbau SERDS-geeignet, d.h. die Laserwellenlänge lässt sich beispielsweise verändern.

3.1 NIR-Diodenlaser

Als Anregungsquelle dient ein verstärkter Dauerstrich-Diodenlaser mit externem Resonator (TEC-420-0785-3000, *Sacher Lasertechnik GmbH*), der eine nominelle maximale optische Leistung von $P_{\max} = 3 \text{ W}$ bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_L = 785 \text{ nm}$ besitzt. Der Laser beinhaltet eine Laserdiode, die stets mit einer konstanten Stromstärke von 70 mA betrieben wird und im Bereich von ca. 770 nm bis 790 nm breitbandiges Licht emittiert. Durch die Rückkopplung von Licht einer bestimmten Wellenlänge in die Diode wird stimulierte Emission angeregt und die Emission dieser Wellenlänge verstärkt. Im verwendeten Laser wird dazu die Littmann-Anordnung [136] eingesetzt, bei der der Ausgangsstrahl der Laserdiode auf ein Reflexionsgitter trifft. Das Licht erster Beugungsordnung des Gitters wird von einem Spiegel reflektiert und so über das Gitter in die Diode zurückgeworfen. Die Frontfacette der Diode ist antireflexionsbeschichtet, während die Rückfacette reflexiv ist und somit zusammen mit der Spiegeloptik den Laser-Resonator bildet. Die nullte Beugungsordnung des Gitters wird als Nutzstrahl des Resonators ausgekoppelt und besitzt eine Leistung von ca. 30 mW. Durch Drehung des Spiegels mit Hilfe eines Motors kann die Laserwellenlänge durchgestimmt werden [137]. Die Leistung des so erhaltenen schmalbandigen Masterlasers kann anschließend mit Hilfe einer Trapezverstärkerdiode vervielfacht werden. Das daraus resultierende Lasersignal besteht dann spektral betrachtet zum überwiegenden Teil aus Licht der Wellenlänge des Masterlasers (Bandbreite laut Hersteller $\ll 1 \text{ pm}$ [138]). Die tatsächlich emittierte Laserwellenlänge wurde mit Hilfe eines Wellenlängenmessgeräts (WS/6DL, *High-Finesse GmbH*) gemessen und anhand dessen die Position des Spiegel-Motors auf die Wellenlänge kalibriert. Die Genauigkeit der Durchstimmung betrug nach der Kalibrierung ca. 5 pm. Wie in Abb. 3.2 dargestellt, emittiert die Verstärkerdiode stets ein schwaches, breitbandiges Spektrum (ähnlich der Laserdiode), das zusammen mit der schmalbandigen Laseremission aus dem Laser austritt.

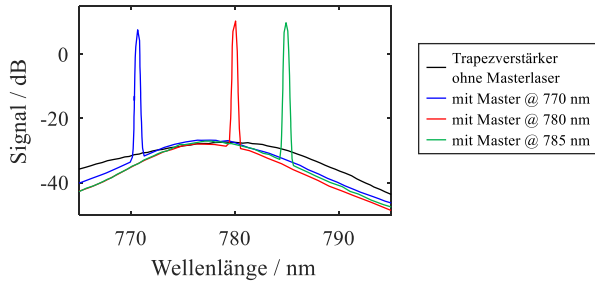


Abbildung 3.2: Spektral aufgelöstes Signal der Trapezverstärkerdiode in Abhängigkeit der Wellenlänge des Masterlasers (nach Herstellerangaben [138]).

Da der breitbandige Diodenuntergrund im Probenvolumen als elastisches Streulicht das schwache Raman-Signal überlagern würde, wird die Laseremission, wie in Abb. 3.1 gezeigt, direkt nach dem Austritt durch einen sogenannten *CleanUp*-Filter spektral bereinigt. Der *CleanUp*-Filter (F94-785, *AHF analysentechnik AG*) ist ein sehr schmalbandiger Bandpassfilter, der Licht nur in einem schmalen Bereich um die Hauptwellenlänge von 785 nm transmittiert (siehe Transmissionsspektrum des Filters in Abb. 3.3 **B**)).

Die Verstärkung und die resultierende optische Ausgangsleistung des Lasers ist von der Verstärkerdioden-Stromstärke abhängig, wobei sich ab einer Stromstärke > 1 A eine lineare Abhängigkeit ergibt (siehe PI-Diagramm in Abb. 3.3 **A**)). Des Weiteren variiert die Ausgangsleistung des Lasers bei konstantem Verstärkerstrom in Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge (siehe Abb. 3.3 **B**)). Die maximale Leistung wird im Bereich von 783 nm emittiert; mit zu- bzw. abnehmender Wellenlänge fällt die erreichbare Leistung ab. Der Verlauf ist teilweise sehr unstetig, d.h. schon kleine Wellenlängenänderungen führen zu großen Leistungsänderungen. Für den für die Raman-Messungen interessanten Bereich (möglichst nah an der rechten Flanke des *CleanUp*-Filters zur Detektion möglichst kleiner Raman-shifts) sind die nach dem Filter gemessenen Laserleistungen im Einsatz in Abb. 3.3 dargestellt. Auf Basis dessen wurden geeignete Wellenlängen für die SERDS-Methode ausgewählt, die den Anforderungen bezüglich des spektralen Abstands (siehe Kap. 2.3.1) genügen und dabei eine möglichst ähnliche Leistungen aufweisen. Für diese Arbeit wurden die Wellenlängen 785,00 nm und 785,25 nm als Hauptbetriebspunkte gewählt, da sie annähernd gleiche Leistungen (zusätzlich einfach korrigierbar über Verstärkungsstrom) und eine Photonenenergie-differenz von 4 cm^{-1} besitzen, die nur geringfügig kleiner ist als die Auflösung des verwendeten Spektrometers (siehe Kap. 3.3.3), welche die zu erwartende Breite der reinen Rotations-Raman-Peaks maßgeblich beeinflusst.

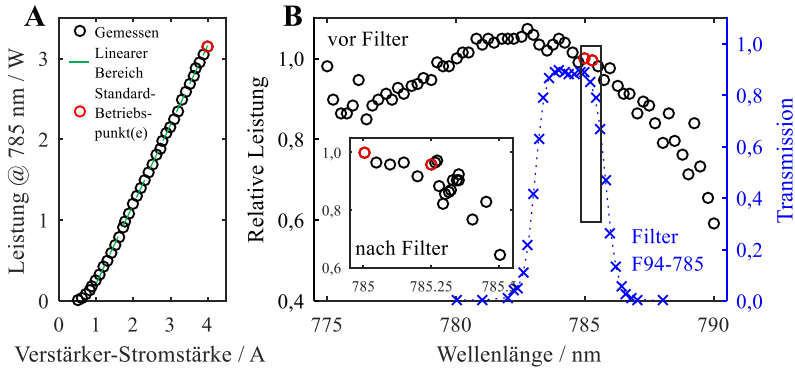


Abbildung 3.3: A) PI-Diagramm bei $\lambda_L = 785 \text{ nm}$; B) wellenlängenabhängige relative Leistung (bezogen auf $\lambda_L = 785 \text{ nm}$) bei konstantem Verstärkerstrom am Laserausgang (vor Filter) sowie nach dem Laser-CleanUp-Filter, dessen Transmissionskennlinie ebenfalls angegeben ist (alle Daten wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen).

Das gefilterte Laserlicht wird über eine Linse in eine multimodale Silica-Hochleistungsfaser mit einem Kerndurchmesser von $d_{\text{Anr}} = 50 \mu\text{m}$, einer numerischen Apertur von 0,22 sowie einer Länge von 2 m eingekoppelt (*Art photonics GmbH*) und auf diese Weise zum Raman-Sensorkopf geleitet (siehe Abb. 3.1).

3.2 Raman-Sensorkopf

Der Raman-Sensorkopf hat die Aufgabe, das Laserlicht in das Probenvolumen zu fokussieren und das dort induzierte Raman-Signal in Rückstreuung zu sammeln, spektral zu filtern und an das Spektrometer weiterzuleiten. Abbildung 3.4 zeigt eine Schnittdarstellung des CAD-Modells des Sensorkopfs inklusive aller verbauten optischen Elemente sowie den Strahlengängen des Anregungs- sowie Signallichts.

3.2.1 Optischer und mechanischer Aufbau

Nach Verlassen der Anregungsfaser wird das Laserlicht mit Hilfe einer asphärischen Linse mit $f_{\text{asph}} = 25 \text{ mm}$ (AL1225M-B, *Thorlabs*) kollimiert, was einen Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca. 12 mm zur Folge hat. Da es innerhalb der Faser zur Raman-Streuung des Laserlichts am Silica kommt, ist das Anregungslicht mit Silica-Raman-Signal „kontaminiert“. Gelangt dieser Anteil ins Probenvolumen und wird

dort elastisch gestreut (mit einer relativ hohen Wahrscheinlichkeit), kann es das eigentlich gewünschte Raman-Signal aus dem Probenvolumen deutlich überlagern. Da das Raman-Signal von Silica im niedrigen Wellenzahlbereich bis zu 1000 cm^{-1} auftritt (v.a. im Bereich von 200 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} sehr stark [139]), wird es mit Hilfe eines weiteren *CleanUp*-Filters (F94-785, *AHF analysetechnik AG*) aus dem Strahlengang entfernt.

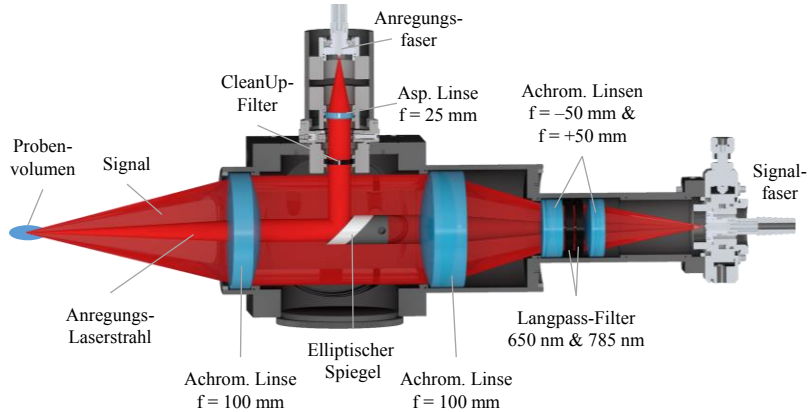


Abbildung 3.4: CAD-Schnittdarstellung des Raman-Sensorkopfs inklusive aller optischen Elemente sowie dem Anregungslaserstrahl und dem Signallicht

Im Gegensatz zu herkömmlichen Rückstreuvorrichtungen wird zur Einkopplung des Anregungslichts auf die optische Hauptachse kein dichroitischer Spiegel verwendet, da derzeit keine solchen Spiegel mit ausreichend steilen Transmissionskurven verfügbar sind (siehe nachfolgendes Kap. 3.2.2). Folglich wird der kollimierte Laserstrahl von einem elliptischen, voll reflektierenden Spiegel (kurze Achse mit 12.7 mm Länge, BBE05-E03, *Thorlabs*) um 90° abgelenkt und von einer achromatischen Linse mit $d = 50\text{ mm}$ in das Probenvolumen fokussiert. Zum Einsatz kamen hier je nach Anwendung Linsen mit unterschiedlichen Brennweiten, z.B. $f_{ac1} = 100\text{ mm}$ (AC508-100-B, *Thorlabs*).

Das rückgestreute Signal wird von der gleichen Linse gesammelt und kollimiert. Der mittlere Teil des kollimierten Signals, welcher auf den elliptischen Spiegel trifft, wird zur Anregungsfaser reflektiert und geht damit verloren. Der Großteil des kollimierten Signals (ca. 94 %) umgeht den elliptischen Spiegel jedoch und wird anschließend mit Hilfe zweier achromatischer Linsen mit $f_{ac2} = 100\text{ mm}$ und $f_{ac3} = -50\text{ mm}$ (AC508-100-B bzw. ACN254-050-B, *Thorlabs*) auf einen Durchmesser von

ca. 25 mm reduziert. Anschließend werden, abhängig von der Anwendung, verschiedene Filter im Strahlengang platziert (siehe Kap. 3.2.2). Die Reduzierung auf Ø 25 mm ermöglicht den Einsatz von kleineren und somit kostengünstigeren Filtern und stellt dabei sicher, dass das Signallicht möglichst senkrecht auf den Filter trifft. Letzteres ist vor allem bei den sehr steilen Langpassfiltern zum Entfernen des elastisch gestreuten Lichts wichtig, da diese nur unter senkrechter Bestrahlung optimal funktionieren. Bei schräger Bestrahlung verschiebt sich die Filterkennlinie und die Blockierungseffizienz nimmt ab.

Das nach den Filtern verbleibende Signallicht wird durch eine weitere achromatische Linse mit $f_{ac4} = 50$ mm (AC254-050-B, *Thorlabs*) auf die runde Seite eines *round-to-linear* Faserbündels aus sieben Einzelfasern bestehend fokussiert (BFL105LS02, *Thorlabs*) und von diesem zum Spektrometer geleitet. Die einzelnen, multimodalen Fasern des Bündels besitzen eine numerische Apertur von 0,22 sowie einen Kerndurchmesser von jeweils 105 μm . Der effektive Kerndurchmesser der runden Seite (max. Außenabmessung des Faserbündels ohne *cladding*) beträgt $d_{\text{Kern,eff}} = 355$ μm .

Die Größe des Probenvolumens richtet sich zum einen nach der räumlichen Intensitätsverteilung des Anregungslaserstrahls im Brennpunkt (Zentrum des Probenvolumens) und zum anderen nach den Eigenschaften der Detektion. Ersteres begrenzt im vorliegenden Design die laterale Ausdehnung (bzw. die Dicke) und Letzteres die axiale Ausdehnung (bzw. die Länge) des Probenvolumens.

Zur Berechnung des minimalen Fokusbereichs muss berücksichtigt werden, dass die laterale Ausdehnung des Laserlichts im Zentrum des Probenvolumens der Abbildung des Faseraustritts der Anregungsfaser entspricht. Somit ergibt sich

$$d_{\text{Fokus}} \approx d_{\text{Anr}} |M_{\text{Anr}}| = d_{\text{Anr}} \frac{f_{\text{ac1}}}{f_{\text{asph}}} \quad (3.1)$$

wobei M_{Anr} der Vergrößerung des Anregungsstrahlengangs entspricht. Die Einflüsse von Diffraction und Linsenaberrationen werden hierbei vernachlässigt, da sie verhältnismäßig klein sind. Aus Gl. 3.1 ergibt sich für $f_{\text{ac1}} = 100$ mm ein minimaler Fokusbereich $d_{\text{Fokus}} = 200$ μm , die Messung mit Hilfe einer Strahlprofilkamera (SP620U, *Ophir-Spiricon*) ergab einen Wert von $d_{\text{Fokus}} = 210$ μm (D4 σ : bez. auf 4-fache Standardabweichung der Intensitätsverteilung). Axial aufgelöste Messungen mit der Strahlprofilkamera zeigten zudem, dass die Rayleigh-Länge (Distanz entlang der optischen Achse, bei der sich die Laserquerschnittsfläche ausgehend vom Fokus verdoppelt), bei ca. 3,5 mm liegt. Die FWHM der axialen Intensitätsverteilung beträgt somit ca. 7 mm.

Die Signaldetektion ist eine Abbildung des Probenvolumens (Streulicht, aber bspw. auch Licht aus Emissionsprozessen) auf die runde Seite der Signalfaser, die als Blende wirkt. Signal, das nicht aus dem Laserfokus stammt, wird abgeschwächt, da es nicht oder nur teilweise auf die Faser trifft [140]. Die Vergrößerung der Detektionsabbildung ist $M_{\text{Det}} = f_{\text{ac}2-4}/f_{\text{ac}1}$, wobei $f_{\text{ac}2-4} = 100$ mm der Ersatzbrennweite der Kombination der Linsen 2 bis 4 entspricht. Für $f_{\text{ac}1} = 100$ mm gilt somit $M_{\text{Det}} = 1$. Die laterale Ausdehnung eines Probenvolumens mit maximaler Detektionseffizienz entspräche somit annähernd dem effektiven Kerndurchmesser des Signalfaserbündels $d_{\text{Kern,eff}} = 355$ μm . Somit wird hier die effektive laterale Ausdehnung des Probenvolumens durch die laterale Intensitätsverteilung des Anregungslaserstrahls bestimmt.

Für die axiale Detektionseffizienzverteilung, deren FWHM als Maß für die Länge des Probenvolumens dient, gilt vereinfacht nach [141]:

$$\text{FWHM}_{\text{Det,axial}} = \sqrt{2} \frac{n}{NA} \frac{d_{\text{Kern,eff}}}{M_{\text{Det}}} \quad (3.2)$$

Der wellenoptische Term wurde hierbei vernachlässigt. Die FWHM der axialen Detektionseffizienzverteilung beträgt für $f_{\text{ac}1} = 100$ mm ca. 2 mm. Da diese deutlich geringer als die FWHM der axialen Anregungsintensitätsverteilung ist, bestimmt sie maßgeblich die effektive axiale Ausdehnung des Probenvolumens.

3.2.2 Filtercharakteristika

Für die Detektion eines möglichst großen Anteils des Rotations-Raman-Signals sind Filter mit Cut-on-Wellenlängen (Bereich, in dem der Übergang von Blockieren zu Transmittieren liegt) sehr nahe an der Anregungswellenlänge mit steilen Transmissionskurven im Übergangsbereich nötig. Gleichzeitig ist die Charakterisierung dieser Transmissionskurven für die Rekonstruktion der gemessenen Spektren essentiell.

In Abb. 3.5 sind die Transmissionskurven für zwei Raman-Langpassfilter mit unterschiedlicher Qualität (Herstellerbezeichnung RU bzw. RE) gegeben. Der momentan beste erhältliche Filter (RE) bietet eine sehr steile Transmissionskurve und bereits ab ca. 60 cm^{-1} (bezogen auf eine Anregungswellenlänge von $785,0$ nm) eine sehr hohe Transmission, während der RU-Filter eine deutlich flachere Kennlinie aufweist und somit die maximale Transmission erst bei ca. 200 cm^{-1} erreicht (hohe Transmission $> 70\%$ ab ca. 130 cm^{-1}). Da dichroitische Spiegel nur in RU-Qualität erhältlich sind, würde durch den Einsatz eines solchen Spiegels ein wesentlicher Teil des reinen Rotations-Raman-Streulichts der Gasphase blockiert bzw. abgeschwächt werden. Deshalb wird auf einen dichroitischen Spiegel verzichtet. Stattdessen kommt der kleine voll reflektierende elliptische Spiegel (vgl. vorangegangenes Kapitel) zum Einsatz.

Zur Unterdrückung des elastischen Streulichts wurden meist *Semrock* 784 RE Langpassfilter eingesetzt. Da diese Filter unterhalb von ca. 650 nm große Teile des Lichts transmittieren (siehe Abb. 3.5 A)), wurde für die Messungen am Brenner ein zusätzlicher 650 nm Langpassfilter (FELH0650, *Thorlabs*) installiert. Dieser verhindert, dass bspw. intensive Flammenemissionen im UV- und im kurzwelligen, sichtbaren Spektralbereich im Spektrometer Störsignale verursachen, die die Messungen beeinträchtigen.

Erste Messungen zeigten, dass die vom Hersteller angegebenen Transmissionskurven den tatsächlich gemessenen Signalverlauf nicht ausreichend genug erklären können. Die tatsächliche Transmission unterscheidet sich vor allem im Cut-on-Bereich deutlich von den Herstellerangaben. Deshalb wurden experimentell Transmissionskurven der jeweiligen Langpassfilterkombinationen aufgenommen. Dazu wurde im Fokus des Raman-Sensorkopfes (Zentrum des Probenvolumens) ein *Pinhole* angebracht und von hinten mit einer breitbandigen LED-Lampe beleuchtet. Dies simuliert eine breitbandige Punktlichtquelle im Probenvolumen. Anschließend wurden Spektren mit bzw. ohne der Langpassfilter im Sensorkopf und Spektrometer aufgenommen.

Für die Kombination aus zwei 784 RE-Filtern und einem FELH650-Filter sind diese Spektren in Abb. 3.5 B) dargestellt. Der Quotient aus beiden Spektren bildet die Transmissionskurve der Filterkombination.

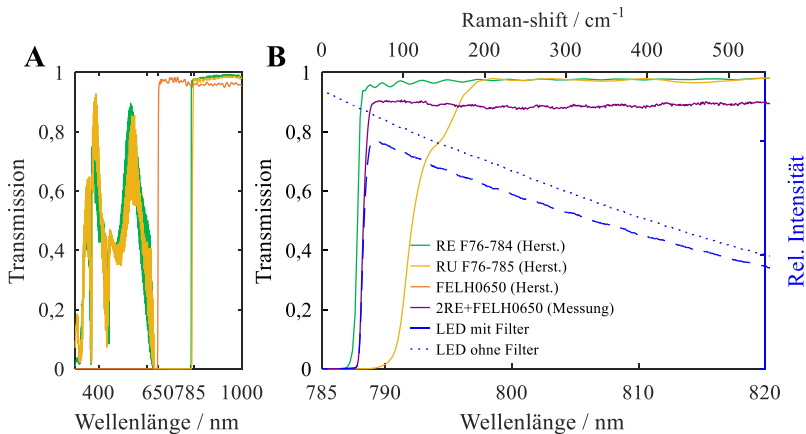


Abbildung 3.5: A) Transmissionskurven (laut Hersteller) der eingesetzten Langpassfilter im VIS- und NIR-Bereich; B) gemessene Transmissionskurven im Bereich des Rotations-Raman-Signals und Spektren einer LED-Lampe mit/ohne Filter (2xRE+FELH650). Die angegebenen Werte für den Raman-shift beziehen sich auf eine Anregungswellenlänge von 785,0 nm

Im gezeigten Fall sind die Cut-on-Wellenlänge im Vergleich zu den Herstellerangaben leicht erhöht und der wellige Verlauf im Transmissionsbereich ebenfalls unterschiedlich. Ersteres hat vor allem bei der Rekonstruktion des Rotations-Raman-Signals einen entscheidenden Einfluss, letzteres ist wichtig für die Korrektur von starkem breitbandigem Untergrundsignal.

Der Einsatz des ultra-steilen Langpassfilters mit RE-Qualität ist besonders wichtig für die Erfassung des CO₂-Rotations-Raman-Signals, das aufgrund der kleinen Rotationskonstante von CO₂ generell bei sehr kleinen Raman-Verschiebungen auftritt.

Abbildung 3.6 zeigt simulierte Spektren für das temperaturabhängige Rotations-Raman-Signal von CO₂ und den Einfluss der verwendeten Filter auf das zu detektierende Signal.

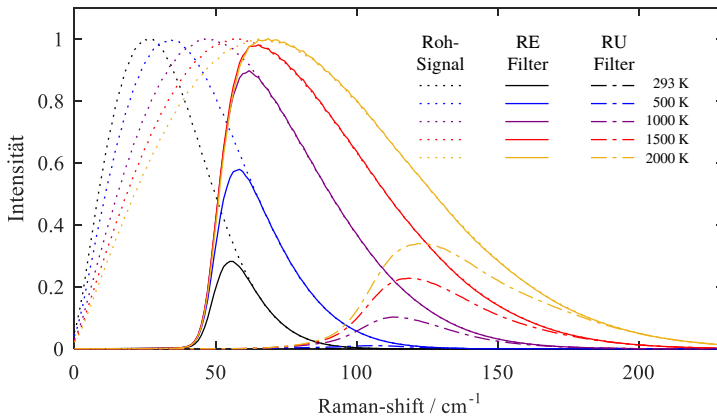


Abbildung 3.6: Simulierte Signalverläufe des Rotations-Raman-Signals von CO₂ in Abhängigkeit der Gastemperatur sowie der eingesetzten Filter (normiert auf das Maximum des jeweiligen Signals ohne Filter) bei einer Anregungswellenlänge von 785,0 nm

Dabei wird deutlich, dass der RU-Filter stets einen Großteil des Signals blockiert und für die Detektion bei Gastemperaturen kleiner 1000 K überhaupt kein nennenswertes Signal mehr transmittiert. Dahingegen überträgt der *Semrock* 784 RE-Filter selbst bei Raumtemperatur noch ca. 14 % und bei 1500 K etwa 67 % des gesamten Rotations-Raman-Signals von CO₂.

3.3 Spektrometer

Dispersive optische Spektrometer dienen der spektralen Auftrennung und Erfassung von polychromatischem Licht, wie z.B. dem Raman-Streulicht. Grundsätzlich sind sie aus fünf elementaren Komponenten aufgebaut:

- Eingangsapertur bzw. -spalt
- Kollimationsoptik
- Lichtbeugendes Element
- Fokussieroptik
- Detektor

Das zu analysierende Licht breitet sich von der Eingangsapertur kegelförmig im Spektrometer aus und wird deshalb zunächst durch ein optisches Element kollimiert, sodass die Lichtstrahlen aller Wellenlängen parallel verlaufen. Das beugende Element verändert die Richtung der Lichtstrahlen in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge. Anschließend wird das Licht durch eine Fokussieroptik auf einen Detektor fokussiert, wobei die Fokuspunkte von Licht unterschiedlicher Wellenlänge räumlich getrennt voneinander liegen. Wird als Detektor ein Pixelarray eingesetzt, liegen die Fokuspunkte der unterschiedlichen Wellenlängen auf unterschiedlichen Pixeln. Bei einem Spektrometer handelt es sich somit um eine abbildende Optik, die die Eingangsapertur auf den Detektor abbildet und gleichzeitig die spektralen Anteile des Signallichts räumlich auftrennt [142].

Die Randbedingungen bei der Erfassung von Raman-Signal aus partikelbeladenen Gasphasenprozessen mit Hilfe des bereits skizzierten Aufbaus stellen besondere Anforderungen an das Spektrometer:

- Großer Erfassungswinkel bzw. numerische Apertur des Spektrometereinlasses passend zur numerischen Apertur der Signalfaser, um kein Signal abzuschneiden. Hintergrund: Das zu erwartende Raman-Signal aus der Gasphase und insbesondere der partikulären Phase ist aufgrund der geringen Dichte bzw. geringer Partikelanzahl sehr gering.
- Eine ausreichend hohe spektrale Auflösung, um die reinen Rotations-Raman-Linien der Gasphase auflösen zu können. Dies ist besonders zur Temperatur- und Zusammensetzungsbestimmung der Gasphase wichtig.
- Zusätzliche Unterdrückung von (an Partikeln) elastisch gestreutem Licht. Hintergrund: Langpass-Filter ausschließlich im Sensorkopf (auch mehrere in Reihe) bieten keine ausreichende Unterdrückung bei Partikelbelastung.
- Effiziente optische Komponenten, insb. das lichtbeugende Element.

In den meisten kommerziell erhältlichen Spektrometern werden Spiegel als Kollimations- und Fokussieroptiken sowie optische Reflexionsgitter als lichtbeugende Elemente eingesetzt. Diese Spektrometerkonfiguration wird auch als Czerny-Turner-Konfiguration bezeichnet. Sie bietet einige Vorteile wie z.B. das einfache Ausrichten des auf dem Detektor abgebildeten spektralen Bereichs durch leichtes Verdrehen des Gitters sowie das schnelle Auswechseln von verschiedenen Gittern mit Hilfe eines drehbaren Gitterturms. Die erreichbaren spektralen Auflösungen können dabei sehr fein sein (z.B. Shamrock 303i, *Andor*). Zudem können durch sogenannte Crossed-Czerny-Turner-Konfigurationen auch sehr kompakte Spektrometer realisiert werden (z.B. QE-Pro, *Ocean Insights*).

Im Hinblick auf die oben genannten Anforderungen besitzen die Czerny-Turner-Spektrometer allerdings einige Nachteile. Aufgrund der speziellen Geometrien dieser Spektrometer (Abstände zwischen den optischen Elementen sind relativ groß, um Abschattungen zu vermeiden) lassen sich nur geringe numerische Eingangsaperturen realisieren. Zusätzlich ist der Einbau von optischen Filtern kaum sinnvoll möglich, da diese für ihre beste Performance (vor allem bei den in dieser Arbeit eingesetzten ultra-steilen Raman-Filtern) im kollimierten Licht platziert werden müssen. Ein weiterer Nachteil sind die reflexiven Gitter, die generell niedrigere Beugungseffizienzen als Transmissionsgitter aufweisen. Zur Erhöhung dieser Effizienz können die Gitter *geblazed* werden mit dem Nachteil, dass die Effizienz dann stark von der Wellenlänge abhängig ist [142].

Aus diesen Gründen wurde für das Raman-Sensorsystem kein kommerzielles Spektrometer eingesetzt. Stattdessen wurde ein Spektrometer entwickelt, das optisch und mechanisch speziell auf die Anforderungen von Raman-Messungen in partikelbelasteten Gasphasenprozessen ausgelegt bzw. auf den Sensorkopf abgestimmt ist.

Als beugende Elemente kommen holographische Volumentransmissionsgitter (VPH) zum Einsatz, die sehr effizient und gleichzeitig robust sind [143]. Als Kollimations- und Fokussieroptiken werden Linsen eingesetzt. Dies vereinfacht die Geometrie des Spektrometers und ermöglicht eine einfache Integration von optischen Filtern [142]. Vereinfacht ist der Aufbau in Abb. 3.7 dargestellt. Um das Spektrometer flexibel einsetzen zu können, ist es so konzipiert, dass verschiedene Transmissionsgitter mit unterschiedlichen Gitterkonstanten eingesetzt werden können (siehe Tab. 3.1). Dies hat Einfluss auf die spektrale Auflösung sowie auf die Breite des detektierbaren spektralen Bereichs (vgl. Gl. 3.3). Hohe Gitterkonstanten verbessern die spektrale Auflösung, der detektierbare Spektralbereich nimmt (bei gleicher Detektorgröße und Abbildungsvergrößerung) dabei ab. Um diesen Bereich (abhängig von der Anwendung) auf den interessanten Teil der Raman-Spektren ausrichten zu können, wurde ein Verstellmechanismus in das Spektrometer integriert (siehe Kap 3.3.1 und 3.3.2).

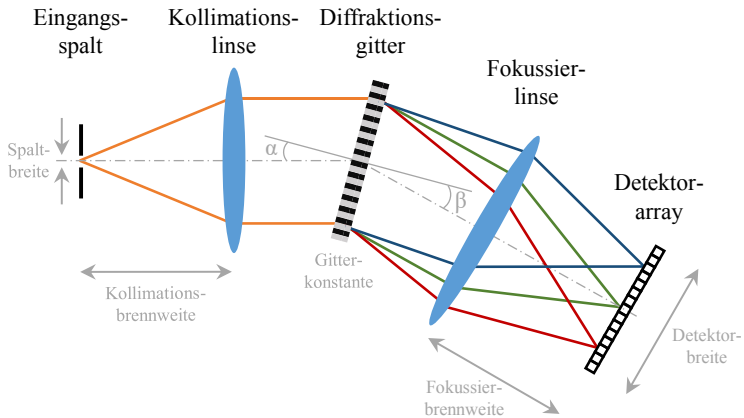


Abbildung 3.7: Grundsätzlicher Aufbau und wichtige geometrische Kenngrößen eines Spektrometers mit Transmissionsgitter und Linsen als Kollimations- und Fokussieroptiken

Als Detektorarray kommt eine iDus 416i EMCCD-Kamera (*Andor*) mit einem sogenannten *back-illuminated deep-depletion* Chip (2000 x 256 Pixel, 15 μm Pixelkantenlänge) zum Einsatz, die eine sehr hohe Quanteneffizienz sowie geringe Rauschlevel aufweist (CCD-Kühlung bis $-90\text{ }^\circ\text{C}$; siehe Produktspezifikationen [128]).

3.3.1 Optische Simulation

Das Spektrometer wurde zunächst mit Hilfe analytischer Gleichungen [144] basierend auf den maßgeblichen Randbedingungen [126] ausgelegt. Diese Auslegung wurde anschließend anhand von *Raytracing*-Methoden überprüft und verfeinert. Die maßgeblichen Randbedingungen sind die numerische Apertur ($\text{NA} = 0,22$) der Signalfaser, die direkt am Spalt des Spektrometers platziert wird, die Größe des Gitters (54 x 40 mm), die Liniendichte und die optimalen Winkel des jeweiligen Gitters (siehe Tab. 3.1) sowie die Detektorbreite (30 mm).

Die Gleichung für ein Transmissionsgitter kann wie folgt dargestellt werden:

$$mg_{\text{Git}}\lambda = \sin(\alpha) - \sin(\beta) \quad (3.3)$$

wobei m der Beugungsordnung, g_{Git} der Gitterkonstante in $\text{Linien}\cdot\text{mm}^{-1}$ und λ der Wellenlänge des gebeugten Lichts entspricht. Der Winkel α ist der Einfallswinkel des Lichts, der Winkel β der Austrittswinkel aus dem Gitter nach dem Beugungsvorgang, jeweils bezogen auf das Lot zur Gitteroberfläche (siehe Abb. 3.7) [145].

Basierend auf dem in [144] beschriebenen Workflow zur analytischen Spektrometerauslegung wurde die grundlegende Geometrie, bzw. der Winkel zwischen Spektrometereingang und Detektor festgelegt. Dieser entspricht der Addition aus Eingangs- und Ausgangswinkel (α und β) des Breitband-Gitters.

Tabelle 3.1: Haupteigenschaften der eingesetzten holographischen Transmissionsgitter

Bezeichnung	Gitterkonstante $g_{\text{Git}} / \text{Linien-mm}^{-1}$	Eingangswinkel $\alpha / ^\circ$	Ausgangswinkel* $\beta / ^\circ$
<i>Fingerprint</i>	1644	50	40
Breitband	861	39	0

*bezogen auf die zentrale Wellenlänge

Das *Fingerprint*-Gitter kann in diesem Fall nicht direkt an die Stelle des Breitband-Gitters gesetzt werden, da es nicht bei den in Tab. 3.1 angegebenen optimalen Winkeln (Winkel zwischen Eingang und Detektor von 90°) betrieben werden könnte. Deshalb wurde in der *Fingerprint*-Konfiguration ein zusätzlicher planarer Spiegel im Strahlengang eingesetzt (siehe Abb. 3.8), der das kollimierte Licht mit einem Winkel von 50° auf das Gitter reflektiert. Somit wird das Gitter optimal angestrahlt.

Der Spiegel bietet einen weiteren wichtigen Vorteil: Durch gleichzeitiges Drehen des Spiegels und des Gitters kann der Wellenlängenbereich, der auf dem Detektor fokussiert wird, eingestellt werden, ohne dass der Eingangswinkel signifikant verändert wird. Das Gitter arbeitet so am oder sehr nahe am Optimum. Die Drehachse liegt dabei im Schnittpunkt der Spiegel- und der Gitterebene.

Zur Auslegung bzw. Auswahl der Kollimations- und Fokussieroptiken nach [144] berechnet sich die Brennweite der Fokussierlinse f_{F} zu

$$f_{\text{F}} = \frac{L_{\text{Det}} \cos(\beta)}{g_{\text{Git}} (\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}})} \quad (3.4)$$

wobei L_{Det} der Detektorbreite und λ_{min} bzw. λ_{max} der kleinsten bzw. größten Wellenlänge entsprechen, die noch auf dem Detektor abgebildet werden sollen. Diese wurden für die *Fingerprint*-Konfiguration auf 785 nm bzw. 914 nm gesetzt, da dies bei einem Anregungslaser von 785 nm einem Raman-shift von 0 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} (Grenze des *Fingerprint*-Bereichs für die meisten Moleküle) entspricht. Nach Gl. 3.4 ergibt sich für die Fokussierlinse eine Brennweite von $f_{\text{F}} = 115 \text{ mm}$.

Die Brennweite der Kollimationslinse f_{C} in Abhängigkeit von der Abbildungsvergrößerung M und den Winkeln α und β ergibt sich aus:

$$f_C = f_F \frac{\cos(\alpha)}{M \cos(\beta)} \quad (3.5)$$

Für eine angestrebte Abbildungsvergrößerung von $M = 1$ beträgt die benötigte Brennweite der Kollimationslinse somit $f_C = 81$ mm und der Mindestdurchmesser der Linse $d_C = 37$ mm. Bei der Kollimation von polychromatischem Licht mit Hilfe der Linse müssen (unter Vernachlässigung der geringen räumlichen Ausdehnung des Spalts) nur axiale (sphärische) Aberrationen sowie chromatische Aberrationen berücksichtigt bzw. korrigiert werden. Hierfür eignen sich achromatische Doublet-Linsen, die durch ein spezielles Linsendesign hinsichtlich der sphärischen und chromatischen Aberrationen korrigiert sind. Deshalb wurde als Kollimationslinse eine achromatische Doublet-Linse mit einer Brennweite $f_C = 80$ mm und einem Durchmesser $d_C = 40$ mm (#49380, *EdmundOptics*) ausgewählt und verbaut.

Aufgrund der Beugung des Lichts am Gitter muss die Fokussierlinse einen größeren Durchmesser besitzen, wobei die Größe von der Beugungsstärke des Gitters sowie vom Abstand zwischen Gitter und Linse abhängt. Im Gegensatz zur Kollimationslinse müssen hier auch außeraxiale Aberrationen, wie Koma, Astigmatismus, Bildfeldwölbung und Verzeichnung, berücksichtigt werden [146], da der Großteil der Lichtstrahlen unter einem wellenlängenabhängigen Winkel auf die Linse treffen.

Der Einfluss der Aberrationen (Linienverbreiterung des detektierten Spektrums) nehmen mit größeren Winkeln zu, d.h. die Wellenlängen an den Rändern des aufzunehmenden Bereichs (die auf die äußeren Pixel des CCD-Arrays treffen) sind besonders stark betroffen. Koma ergibt kometenschweifähnliche, asymmetrische Abbildungsfehler. Astigmatismus und Bildfeldwölbung führen dazu, dass die Fokuspunkte der verschiedenen Wellenlängen nicht auf einer ebenen, sondern auf einer gekrümmten Fläche liegen. Somit liegt stets nur ein kleiner Anteil der Fokuspunkte optimal auf dem planen CCD-Chip. Verzeichnung führt zu einer zweidimensionalen Streckung bzw. Stauchung des Abbilds auf dem CCD-Chip [146]. Der Spektrometer-Spalt wird in diesem Fall nicht als gerade Linie auf den Detektor abgebildet. Stattdessen weißt die Abbildung eine leichte Krümmung auf, was im *gebinneten*, eindimensionalen Spektrum als asymmetrische Linienverbreiterung sichtbar wird.

Generell sollten alle Aberrationen möglichst durch das Linsendesign korrigiert werden, um eine hohe spektrale Auflösung sicherzustellen. Dafür werden komplexe Linsensysteme benötigt. Eine relativ simple Doublet-Linse wie für die Kollimation ist nicht ausreichend. Daher wurde ein CCD-Objektiv (S5LPJ2110/070, *Sill Optics*) mit einer Brennweite $f_F = 110$ mm und einem Eingangsdurchmesser $d_F = 57$ mm für das finale Design ausgewählt, welches laut Hersteller hinsichtlich der beschriebenen

Fehler korrigiert ist. Die maximale Verzeichnung beträgt bspw. bei einem Feldwinkel von 15° (entspricht Winkel nach dem Gitter zwischen kleinster und größter zu detektierender Wellenlänge in der *Fingerprint*-Konfiguration) nur 0,05%. Auf Grundlage von Gl. 3.5 ergibt sich aus den Brennweiten der gewählten Kollimations- und Fokussieroptiken eine Abbildungsvergrößerung von $M = 1,1$. Das Maximum des detektierten Wellenlängenbereichs der *Fingerprint*-Konfiguration erhöht sich leicht auf 915 nm, das Maximum der Breitband-Konfiguration liegt bei 1100 nm.

Als letzter Parameter wurde die Spaltbreite d_{SP} ausgelegt. Die spektrale Auflösung sollte mindestens 5 cm^{-1} betragen (gute Auflösung der Rotations-Raman-Linien der Luftmoleküle), was einer Auflösung $\Delta\lambda = 0,31 \text{ nm}$ (bei 785 nm) entspricht. Die dafür benötigte maximale Spaltbreite d_{SP} mit

$$d_{SP} = \frac{g_{\text{G\ddot{u}t}} \Delta\lambda f_C}{\cos(\alpha)} \quad (3.6)$$

beträgt für die *Fingerprint*-Konfiguration $49 \mu\text{m}$ [142], weshalb ein $50 \mu\text{m}$ – Spalt eingesetzt wurde. Dieser blockiert allerdings einen Teil des Signals, das aus den linear angeordneten Signalfasern mit jeweils $105 \mu\text{m}$ Dicke austritt. Die Transmission beträgt ca. 58 %. Ein breiterer Spalt würde zwar die Transmission erhöhen, aber gleichzeitig die Auflösung verschlechtern, weshalb die realisierte Konfiguration ein Kompromiss aus Signalstärke und Auflösung ist [126].

Abbildung 3.8 zeigt die zwei Spektrometer-Konfigurationen simuliert mit Hilfe des *Raytracing*-Programm *Zemax OpticStudio*.

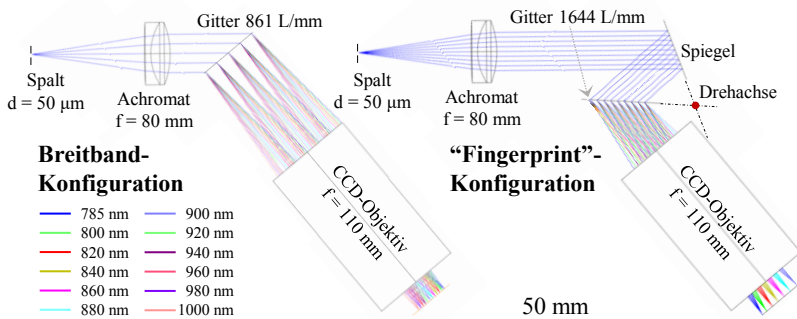


Abbildung 3.8: Simulation der zwei Spektrometer-Konfigurationen mit dem *Raytracing*-Programm *Zemax OpticStudio* (Version 15.5 SP3)

Das CCD-Objektiv wurde als sogenannte *BlackBox* eingefügt, d.h. das genaue Linsendesign wird vom Hersteller nicht veröffentlicht, aber die *BlackBox* besitzt die gleichen Eigenschaften.

Die *Raytracing*-Simulation erlaubt zum einen die Überprüfung der analytisch berechneten Grundgrößen des Spektrometers und zum anderen die Bestimmung der Aberrationen in Abhängigkeit der eingesetzten optischen Elemente. Des Weiteren wurde die Simulation dazu eingesetzt, die geometrischen Abstände und die Positionierung der einzelnen Elemente so auszulegen, dass der Wechsel der Konfiguration durch ein einfaches Austauschen der Gitter möglich ist.

3.3.2 Mechanisches Design und Aufbau

Das Spektrometer (siehe Abb. 3.9) besitzt einen modularen Aufbau, bestehend aus einer Grundplatte, auf der die optischen Elemente befestigt sind, sowie einem Gehäuse, das das Spektrometer vor Störeinflüssen wie Umgebungsstrahlung und Schmutz schützen soll. Die Kollimationseinheit (Signalfaseranschluss, Spalt, Kollimationslinse und Langpass-Filter) sowie die Fokussiereinheit (CCD-Objektiv und CCD-Kamera) sind mit Hilfe von speziellen Halterungen fest mit der Grundplatte verbunden. Innerhalb der Einheiten können bestimmte Freiheitsgrade justiert werden: So ist an der Kollimationseinheit der Abstand zwischen Kollimationslinse und Spalt sowie dessen Ausrichtung (bezogen auf die Rotation um die optische Achse) durch zwei opto-mechanische Bauteile (SM1ZM und CRM05, *Thorlabs*) justierbar. Ziel ist hier eine optimale Kollimation des Signallichts nach dem Austritt aus dem Signalfaserbündel bzw. eine vertikale Anordnung des Spalts. An der Fokussiereinheit kann der Abstand zwischen CCD-Objektiv und CCD-Kamera über ein Gleitlager, das das CCD-Objektiv mit der Fokussierhalterung verbindet, eingestellt werden. Ziel dabei ist die bestmögliche Positionierung des CCD-Chips in der Fokusebene des CCD-Objektivs. Nach der Justage des Gesamtsystems werden die Einstellungen mit Hilfe von Madenschrauben gesichert.

Wie in Abb. 3.9 dargestellt, werden, abhängig von der gewünschten Spektrometer-Konfiguration, die unterschiedlichen optischen Gitter mit ihren dazugehörigen Baugruppen ins Spektrometer verbaut. In der Breitband-Konfiguration ist das Gitter auf einer manuellen Drehscheibe (PR01/M, *Thorlabs*) montiert, um es nach dem Einbau einmalig im richtigen Winkel positionieren zu können. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, besitzt die *Fingerprint*-Konfiguration einen zusätzlichen Spiegel (#68-322, *EdmundOptics*), der das Licht im optimalen Winkel auf das Gitter bringt.

Die Verkippung des Spiegels kann manuell justiert werden (#33-497, *EdmundOptics*). Durch ein gemeinsames Verdrehen von Spiegel und Gitter kann der auf den Detektor abgebildete Spektralbereich angepasst werden. Deshalb sind beide optischen Bauteile auf einer gemeinsamen Halterung montiert, die durch eine motorisierte Drehscheibe (CR1/M-Z7K, *Thorlabs*) um den Schnittpunkt aus Spiegel- und Gitterebene gedreht werden kann. Somit kann eine Änderung des aufzunehmenden Spektralbereich ohne ein Öffnen des Spektrometers erfolgen. Der Motor-Controller sitzt ebenfalls im Gehäuse des Spektrometers.

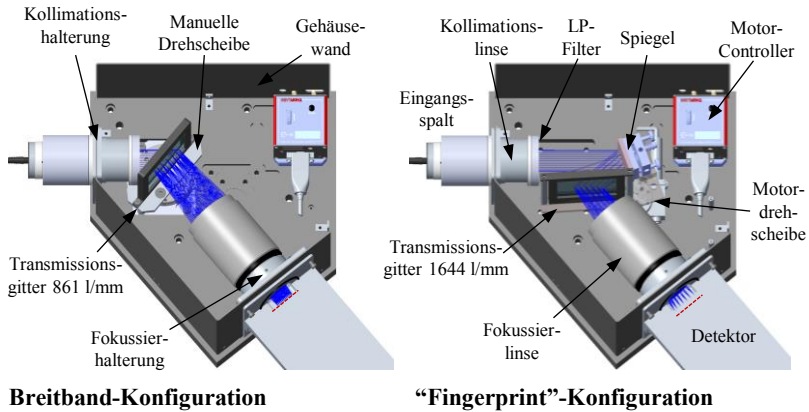


Abbildung 3.9: Simulation der Spektrometer-Konfigurationen mittels CAD (Creo Parametric 3.0, PTC) inklusive der aus *Zemax OpticStudio* importierten Stahlenverläufe (blau)

Das Gehäuse des Spektrometers besteht aus einer Wand und einem Deckel. Beide Bauteile wurden mit Hilfe eines Laserschneideverfahrens aus Stahlblech ausgeschnitten und anschließend durch Biegen in die korrekte Form gebracht. Dieses Vorgehen verringert die Anzahl der Fügstellen an denen potentiell Störstrahlung von außen in das Spektrometer eindringen kann. Des Weiteren ist das Wandblech in Nuten in der Grundplatte sowie in den Kollimations- und Fokussierhalterungen eingelassen, um die Lichtdichtheit sicherzustellen.

Zur Vermeidung von unerwünschten Reflexionen bzw. zur Absorption von Störstrahlung innerhalb des Spektrometers sind alle nicht-eloxierten Flächen mit einem schwarzen Samtstoff beklebt. Abbildung 3.10 zeigt das Innere des Spektrometers in der *Fingerprint*-Konfiguration.

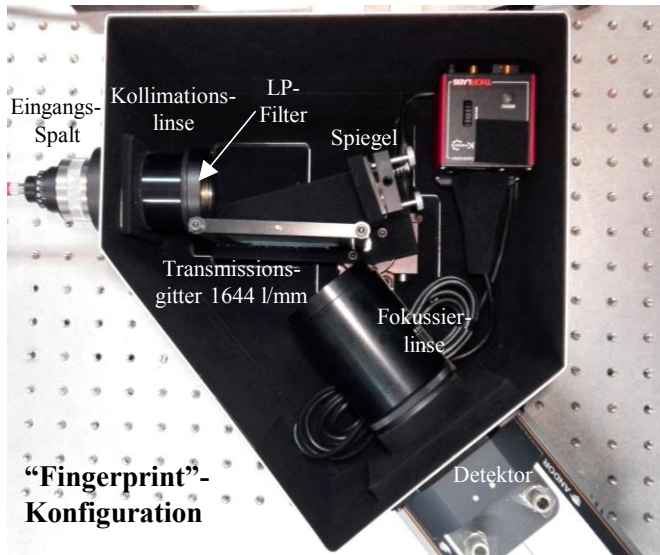


Abbildung 3.10: Innenansicht des Spektrometers in der *Fingerprint*-Konfiguration

3.3.3 Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Spektrometers (Zuordnung eines bestimmten Wellenlängewerts zu jeder Pixelspalte des CCD-Chips) wurden sowohl Emissionslinien von Gasentladungslampen als auch Raman-Spektren von Substanzen mit schmalen Peaks und bekannten Peak-Positionen verwendet. Für letzteres eignen sich gut Gase wie Sauerstoff, Stickstoff (beide vor allem für Rotations-Raman-Peaks) und CO_2 (vor allem für Vibrations-Raman-Peaks). Ebenso kann auch direkt in Luft gemessen werden (wie in Abb. 3.11 A) zeigt), wozu keine explizite Gasversorgung notwendig und was somit fast überall einfach möglich ist.

Im Bereich zwischen dem überlagerten Rotations-Raman-Signal der Luft und dem Vibrations-Raman-Signal von Sauerstoff (bei Anregung mit 785 nm) liegen eine Vielzahl von Emissionslinien von Krypton, die ebenfalls zur Kalibrierung verwendet wurden. Als Lichtquelle diente hierbei die Laborbeleuchtung, die aus Kryptonhaltigen Gasentladungslampen bestand. Somit konnte auf eine spezielle Kalibrierlampe verzichtet werden.

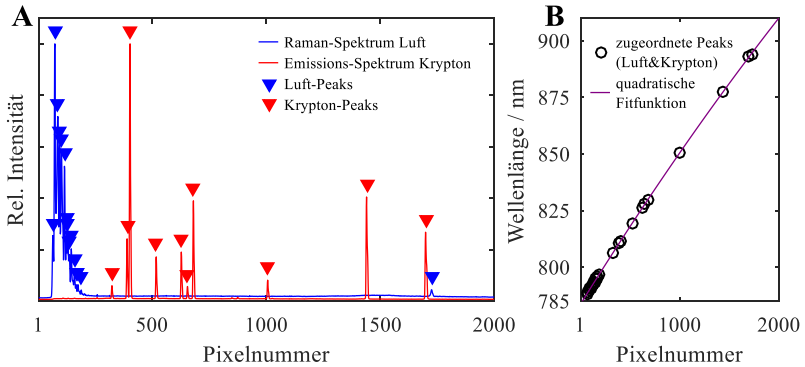


Abbildung 3.11: A) Aufgenommene Kalibrierspektren bezogen auf die Pixelnummer des CCD-Chips inkl. ermittelter Peak-Positionen; B) Zuordnung der Peak-Pixelnummern zu den Peak-Wellenlängen und quadratische Fitfunktion

Die Peak-Positionen in Abhängigkeit der Pixelnummer (\blacktriangledown in Abb. 3.11 A) des jeweiligen gemessenen Spektrums wurden über einen Peak-Bestimmungsalgorithmus bestimmt. Anschließend wurden die bekannten Peak-Positionen (in Wellenlänge) den ermittelten Pixelnummern zugeordnet und durch quadratische Fitfunktionen die Wellenlängenwerte für jeden Pixel approximiert (siehe Abb. 3.11 B). Dieser Prozess wurde vor jeder Messreihe automatisiert durchgeführt und damit vor jeder Messreihe das Spektrometer neu kalibriert, was vor allem für den Aufbau an neuen Anlagen wichtig ist.

4 Bestimmung polymorpher Anteile von Partikeln in Aerosolen

In diesem Kapitel wird der Einsatz des entwickelten Raman-Sensors zur Bestimmung von kristallinen polymorphen Anteilen der Feststoffphase von Nanopartikel-Aerosolen anhand ausgewählter Materialsysteme gezeigt. Die Arbeiten dazu fanden im Rahmen des Forschungsclusters „Mehrparametrische Charakterisierung von partikelbasierten Funktionsmaterialien mittels innovativer online Messsysteme“ (MPaC) statt.

Mit Hilfe von definierten Partikelpulvern wurde das Messsystem zunächst kalibriert. Durch die Dispergierung dieser Pulver in einem definierten Gasstrom wurden Test-Aerosole erzeugt. Daran wurde das Messsystem für den Einsatz in Aerosolen validiert und anschließend *inline* in ein Partikelsyntheseverfahren integriert.

4.1 Materialsysteme

Titandioxid (TiO_2 , Titanium) gehört neben Siliziumdioxid (Silica), Ruß (Carbon Black) und einigen anderen Metalloxiden zu der kleinen Gruppe von Nanomaterialien, die bereits heute im großen Maßstab in der Gasphase produziert werden [2, 147]. Titandioxid ist gleichzeitig ein sehr prominentes Beispiel für ein Partikelsystem, bei dem Polymorphismus bzw. unterschiedliche kristalline Phasen eine wichtige Rolle für die Partikeleigenschaften und die daraus resultierenden Einsatzmöglichkeiten spielen. In der Natur kommt Titandioxid überwiegend in den Modifikationen Rutil, Anatas (beide tetragonales Kristallsystem) und Brookit (orthorhombisches System) vor. Die Kristallgitterstrukturen dieser Modifikationen sind in Abb. 4.1 dargestellt.

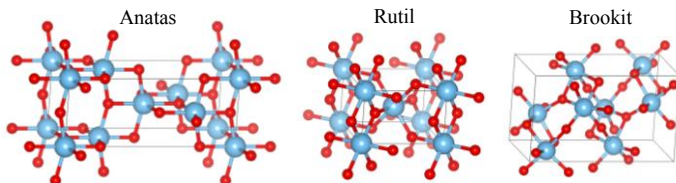


Abbildung 4.1: Häufige Kristallgitterstrukturen von TiO_2 ; grau: Ti-Atome, rot: O-Atome

Für kommerzielle industrielle Anwendungen werden meist die Anatas-, die Rutilmodifikation und insbesondere Mischungen aus beiden verwendet (z.B. AEROXIDE® TiO₂ P 25, *Evonik*).

Ein Haupteinflussfaktor auf die Kristallmodifikation in der Partikelherstellung ist die Temperatur, bei der die Kristalle gebildet beziehungsweise prozessiert werden. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 873 K, keine genaue Übergangstemperatur bekannt) kristallisiert sich Anatas irreversibel in Rutil um [148].

Der Großteil des produzierten Titandioxids wird wegen seines hohen Brechungsindex als Weißpigment für Farben oder Lebensmittelfarben verwendet. Nanopartikel (mit Primärpartikeldurchmessern zwischen 1 nm und ca. 100 nm) machen volumetrisch immer noch einen sehr kleinen Anteil an der Gesamtproduktion aus. Dennoch bieten sie entscheidende Vorteile für einige spezifische Anwendungen. So dienen TiO₂-Nanopartikel beispielsweise als UV-Lichtblocker in Sonnenschutzmitteln, da sie eine hohe UV-Absorption bei relativ geringer Lichtstreuung im sichtbaren Bereich aufweisen. Dies macht sie auf der Haut für das menschliche Auge unsichtbar [149, 150].

Nanoskaliges TiO₂ wird auch aufgrund seines hohen photochemischen Potenzials eingesetzt. Anwendungsgebiete sind z.B. selbstreinigende Beschichtungen [151, 152] sowie das photokatalytische H₂O-Splitting für Wasserstoffproduktionsprozesse [153, 154]. Die Effizienz der photokatalytischen Umsetzung hängt hierbei stark von den eingesetzten Modifikationen bzw. deren Anteilen am Katalysator ab [155, 156]. Gegenstand aktueller Forschung ist hierbei insbesondere der Einfluss und die effiziente Herstellung von speziellen sauerstoffarmen Modifikationen (blaues TiO₂), den sogenannten Magnéli-Phasen [147, 157].

Zirkoniumdioxid (ZrO₂, Zirconia) weist unter Normaldruck drei kristalline Phasen auf. Bei Temperaturen bis ca. 1443 K stellt sich eine monokline Phase ein, die oberhalb dieser Temperatur in eine tetragonale Phase übergeht. Ab ca. 2643 K liegt eine kubische Phase vor.

Die Phasen unterscheiden sich in einer Reihe von Eigenschaften, darunter zum Beispiel die mechanische Festigkeit und Elastizität [158] sowie die photokatalytische Aktivität [159, 160]. Zum Erhalt der tetragonalen bzw. kubischen Hochtemperaturphasen bei Abkühlung auf niedrigere Temperaturen werden den Kristallen Stabilisatoren wie z.B. Yttriumoxid (Y₂O₃) hinzugegeben [161]. Anwendungen für nanoskaliges Zirkoniumdioxid sind unter anderem der Einsatz in Katalysatoren, Keramikmembranen, Wärmedämmschichten, Gassensoren oder Poliermitteln [2].

Eisen(III)-Oxid (Fe_2O_3) stellt ein weiteres polymorphes Stoffsystem dar. Die beiden hauptsächlich vorkommenden Modifikationen von Fe_2O_3 sind das trigonale Hämatit und das kubische Maghemit, welche sich insbesondere in ihren magnetischen Eigenschaften unterscheiden: Maghemit ist ferrimagnetisch, während Hämatit antiferromagnetisch ist [162].

Fe_2O_3 wird sowohl als Pigment in Farbe sowie als biokompatibler Stoff in der Pharmazie eingesetzt [163]. Für letzteres werden vor allem Maghemit-Nanopartikel verwendet, da sie aufgrund ihres Magnetismus Fernmanipulation mit externen Feldern ermöglichen, z.B. zur gezielten Wirkstofffreisetzung oder zur Kontrasterhöhung in der Magnetresonanzbildgebung [164].

4.2 Kalibrierung an Pulverproben

Zur Kalibrierung der Messtechnik bzw. zur Bestimmung der relativen Raman-Streuerquerschnitte wurden zunächst Mischungen aus kommerziell erhältlichen Nanopartikelpulvern mit definierter Zusammensetzung untersucht. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die dazu verwendeten Pulver.

Tabelle 4.1: Verwendete Materialsysteme und dazugehörige Nanopartikelpulver

Materialsystem	Hersteller	Bezeichnung	Polymorph	mittlere Partikelgröße	Reinheit*
TiO₂	Sigma Aldrich	637254	Anatas	< 25 nm	99,7 %
		637262	Rutil	< 100 nm	99,5 %
	Kronos	K1002	Anatase	197 nm	≥ 99 %
		K2971	Rutil	200 nm	≥ 99 %
ZrO₂	US Research Nanomaterials	US3600	Monoklin überwiegend	40 nm	> 99 %
		US3610	Tetragonal (Yttriumoxid stabilisiert)	40 nm	> 99,9 % (3 %mol Y ₂ O ₃)
Fe₂O₃	US Research Nanomaterials	US3180	Hämatit (α)	20 - 40 nm	> 98 %
		US3210	Maghemit (γ)	20 - 40 nm	99 %

*bezogen auf den Anteil an Fremdmetallen (*trace metals basis*)

4.2.1 Klassische Spektrenrekonstruktionsmethode

Wie in Kap. 2.3.2 dargestellt, ist die CLS-Methode eine robuste Methode zur Quantifizierung der Polymorph-Anteile. Voraussetzung ist die Verfügbarkeit von Reinstoffspektren der einzelnen Komponenten. Konkret bedeutet dies, dass Spektren der reinen Kristallpolymorphe benötigt werden.

Solche Spektren wurden mit Hilfe des in Kap. 3 dargestellten Raman-Messsystems aufgenommen, wobei der Sensorkopf so ausgerichtet wurde, dass der Anregungslaserstrahl senkrecht von oben auf die Pulverproben trifft. Letztere wurden leicht verdichtet und mit geglätteter Oberfläche stets im selben Abstand vom Messkopf platziert, um anhand des Verhältnisses aus Raman-Signalstärke, eingesetzter Laserleistung sowie Spektrometer-Integrationszeit Informationen zu den relativen Raman-Streuquerschnitte der einzelnen Polymorphen zu generieren [7]. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 4.2 dargestellt, für TiO_2 wurden die Spektren der Nanopartikelpulver des Herstellers *Sigma Aldrich* ausgewählt.

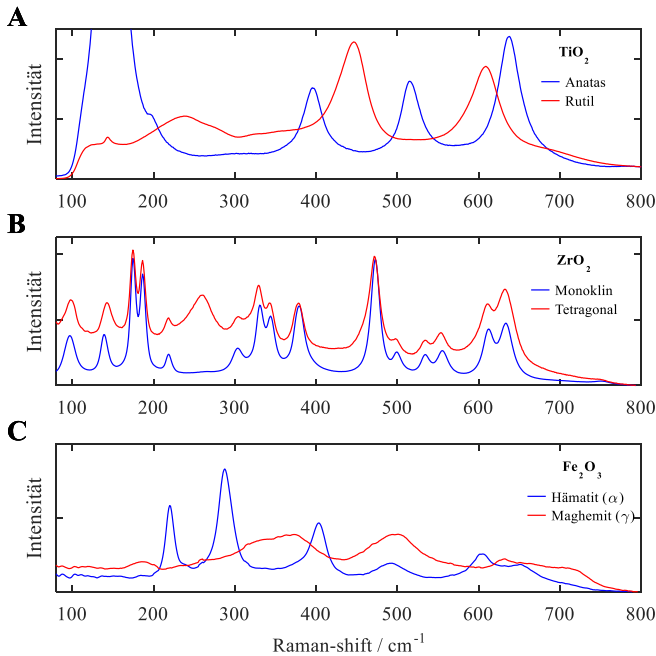


Abbildung 4.2: Raman-Spektren der in Tabelle 4.1 aufgeführten Materialsysteme bzw. Nanopartikelpulver: **A)** TiO_2 (*Sigma Aldrich*), **B)** ZrO_2 und **C)** Fe_2O_3

Die Laserleistung P_L sowie die Integrationszeit t_{int} wurden abhängig von den Streu- und Absorptionseigenschaften der Materialsysteme individuell angepasst: $P_L = 220 \text{ mW}$, $t_{\text{int}} = 200 \text{ ms}$ für TiO_2 , $P_L = 50 \text{ mW}$, $t_{\text{int}} = 500 \text{ ms}$ für ZrO_2 sowie $P_L = 25 \text{ mW}$, $t_{\text{int}} = 1000 \text{ ms}$ für Fe_2O_3 . P_L und t_{int} wurden so gewählt, dass ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht wurde und gleichzeitig sichergestellt war, dass es während einer Messung zu keiner signifikanten Erhitzung der Probe durch den Laser kam. Dies könnte zu Kristallumformungen führen. Es wurden jeweils 120 Spektren aufgezeichnet und gemittelt.

Um zu bewerten, ob sich die jeweiligen Spektren als Reinpolymorph-Spektren eignen bzw. die jeweiligen Proben eine hohe Reinheit bezüglich der enthaltenen kristallinen Phasen aufweisen, wurden die gemessenen Raman-Spektren mit Spektren aus der Literatur verglichen. Die in Tab. 4.1 angegebenen Reinheiten beziehen sich nicht auf die kristallinen Phasen, sondern lediglich auf den Anteil an Fremdmetallen bzw. Fremdmetallverbindungen.

Für die **TiO₂-Raman-Spektren** des *Sigma Aldrich* Nanopartikelpulvers ergibt sich eine sehr hohe Übereinstimmung mit den in der Literatur (z.B. [60, 61, 102]) angegebenen Spektren für Rutil und Anatas. Es ist von einer hohen polymorphen Reinheit der Pulver auszugehen und die erhaltenen Spektren können direkt zur Rekonstruktion von Mischspektren genutzt werden [7]. Im Rutilpigment von *Kronos* (K2971) wurden hingegen geringe, aber signifikante spektrale Anteile des Anatas-Raman-Spektrums sichtbar. Eine direkte Verwendung der „Reinkristall“-Spektren würde in diesem Fall zu systematischen Fehlern in der Auswertung führen. Die „Reinkristall“-Spektren der *Sigma Aldrich* Pulver können hier nicht direkt verwendet werden, da die Position, Form und Breite einiger Raman-Peaks von nanoskaligem TiO_2 (insbesondere der Anatas-Phase) von der Kristallitgröße der Partikel abhängt (*phonon confinement*) [61, 103]. Aufgrund der unterschiedlichen Primärpartikelgrößen der Pulver (siehe Tab. 4.1) sind verschiedene Kristallitgrößen zu erwarten. Ein Vergleich der „Reinkristall“-Spektren bestätigt dies. Für ein System, wie das dargestellte *Kronos*- TiO_2 -System, bei dem die Raman-Spektren der Reinkristalle ganz oder teilweise unbekannt sind, muss aus den genannten Gründen auf eine Spektren-Rekonstruktion basierend auf *Indirect-Hard-Modeling* zurückgegriffen werden (siehe Kap. 4.2.2).

Ähnliches gilt für das **Zirkoniumoxid-Materialsystem (ZrO₂)**. Hier zeigen sich in den in Abb. 4.2 dargestellten Spektren vordergründig nur zwei signifikante Unterschiede: ein zusätzlicher, breiter Peak um 260 cm^{-1} für die tetragonale Phase sowie eine vermeintliche Peak-Verschiebung des im monoklinischen Spektrum auftretenden Peaks bei 143 cm^{-1} hin zu höheren Wellenzahlen im tetragonalen Spektrum. Der Vergleich mit Referenz-Spektren aus der Literatur [165, 166] zeigt jedoch, dass letzterer Peak weder der monoklinischen noch der tetragonalen Phase zugeordnet werden

kann (siehe Abb. 4.3). Somit liegt der Schluss nahe, dass der Peak bei 143 cm^{-1} durch Verunreinigungen zustande kommen muss. Es wird angenommen, dass es sich dabei um Anatas-TiO₂ handelt, da Anatas (wie in Abb. 4.2 und Abb. 2.9 gezeigt) hier einen sehr intensiven Peak besitzt. TiO₂ wird zudem vom Hersteller als mögliche Fremdmetallverbindung angegeben. Des Weiteren wird deutlich, dass im vom Hersteller als „überwiegend tetragonal“ bezeichneten US3610 (siehe Tab. 4.1), ein deutlicher monoklinischer Anteil enthalten ist bzw. dass dessen Anteil am gemessenen Raman-Spektrum aufgrund seines größeren Raman-Streuquerschnitts (vgl. [166] und Abb. 4.4) den tetragonalen Signalanteil übertrifft. Die beobachtete Peak-Verschiebung resultiert aus der Überlagerung des intensiven Anatas-Peak bei ca. 143 cm^{-1} und einem Peak der tetragonalen Phase bei 147 cm^{-1} (vgl. Abb. 4.3 B)).

Die Spektren der **Eisenoxid-Nanopartikel** weisen nur die für die jeweiligen Kristallphasen zu erwartenden Peak-Merkmale auf [167, 168]. Dies spricht für eine hohe polymorphe Reinheit der verwendeten Pulver. Im Spektrum der Hämatit-Nanopartikel zeigt sich ein signifikanter Einfluss der Nanopartikelgröße. Dadurch kommt es, vergleichbar zum TiO₂-System, zu Peak-Verschiebungen sowie -Verbreiterung bestimmter Peaks bei Abnahme der Partikelgröße. Zusätzlich treten laut Literaturangaben bei sehr geringen Partikelgrößen ($< 50\text{ nm}$) zusätzliche Peaks (bei ca. 660 cm^{-1} und 690 cm^{-1}) auf (vgl. [167]), die in den gemessenen Spektren ebenfalls sichtbar sind. Dies stimmt mit den Herstellerangaben bezüglich der Partikelgröße überein.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die klassische Spektrenrekonstruktion basierend auf gemessenen Reinstoffspektren für die Quantifizierung von Anteilen polymorpher Kristallstrukturen in Nanopartikelpulvern nur eingeschränkt anwendbar ist. Die Hauptgründe sind die Verfügbarkeit von Reinstoff- bzw. Reinkristallspektren sowie der Einfluss der Partikelgröße auf die Spektren. Dies ist im Hinblick auf die Anwendbarkeit der Messtechnik in Partikelherstellungsprozessen eine Herausforderung, da hier die Größe der Partikel oftmals unbekannt ist (insb. bei *in-situ*-Messungen) bzw. sich durch Parameteränderung der Produktionsanlage ändern kann.

4.2.2 Indirect-Hard-Modelling

Aufgrund der genannten Einschränkungen des CLS-Ansatzes wurden für die gezeigten Materialsysteme parametrisierte Modelle erstellt, mit Hilfe derer sich molekulare Interaktionseffekte wie der Partikelgrößeneinfluss dynamisch modellieren lassen (vgl. Kap. 2.3.2). Dazu wurden geeignete Reinkristallspektren aus der Literatur digitalisiert [169] und diese durch Pseudo-Voigt-Profile (vgl. Kap. 2.3.2) nachgebildet. Die Anzahl der verwendeten Einzelpicks sowie die Ausgangsparameter der Peak-Positionen wurden individuell auf Grundlage der jeweiligen Publikationen angepasst.

In Abb. 4.3 sind beispielhaft die aus [166] (Fig. 1) extrahierten Referenzwerte der beiden untersuchten Polymorphen von ZrO_2 sowie die rekonstruierten IHM-Spektren dargestellt. Analog dazu wurden die Referenzspektren für TiO_2 aus [102] (Fig. 2 und Fig. 4) und Fe_2O_3 aus [170] (Fig. 4) nachgebildet. Für ZrO_2 und Fe_2O_3 wurden zur Rekonstruktion ausschließlich symmetrische Pseudo-Voigt-Profile eingesetzt, für TiO_2 auch asymmetrische.

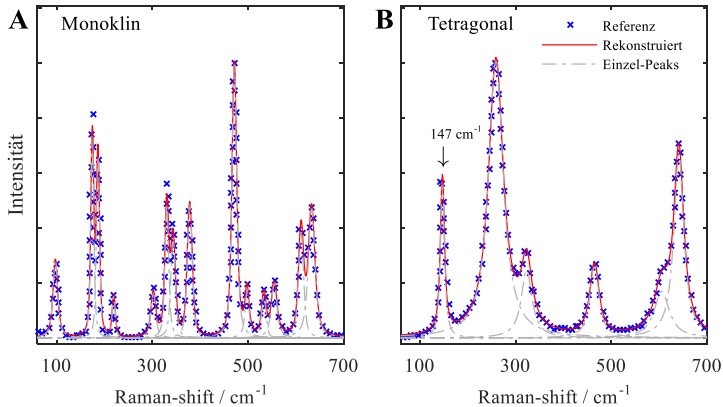


Abbildung 4.3: Rekonstruktion digitalisierter Referenz-Spektren für ZrO_2 aus [166] (Fig. 1)

Die Parameter der Referenz-Modelle dienen im nachfolgenden Schritt (Rekonstruktion der in Abb. 4.2 dargestellten „Reinkristall“-Spektren) als Vorwissen bzw. Startparameter. Diese Rekonstruktion basiert auf der in Kap. 2.3 beschriebenen Spektren-Rekonstruktion (inkl. der Bayes’schen Statistik), d.h. der (rausch)gewichteten *Least-Square*-Minimierung mit zusätzlichen Termen zur Berücksichtigung von Vorwissen. Die Rauschlevel wurden anhand der Herstellerangaben des verwendeten Detektors abgeschätzt [128]. Als Vorwissen werden die Peak-Positionen sowie die Peak-Breiten und –Formen mit entsprechenden Unsicherheiten (aus Referenz-Rekonstruktion und Literaturwerten abgeleitet) direkt in die Rekonstruktion integriert (entspricht Kategorie 2 in Kap. 5.3.3). Zusätzlich dazu dienen die Anteile der Peak-Flächen einzelner Peaks an der Gesamtfläche des jeweiligen Reinkristall-Modells als Vorwissen, welches aus dem Referenz-Modell extrahiert und in die Rekonstruktion eingefügt wird (entspricht Kategorie 3 in Kap. 5.3.3). Dies ist vor allem bei der Rekonstruktion der „Reinkristall“-Spektren entscheidend, deren zugrundeliegende Pulver eine geringe polymorphe Reinheit sowie einen signifikanten Anteil stark Raman-aktiver Fremdanteile enthalten, wie es hier insbesondere bei ZrO_2 der Fall ist.

Im finalen Schritt der Kalibrierung werden zusätzlich zu den reinen Partikelpulvern aus Tab. 4.1 für jedes Materialsystem Mischungen der jeweiligen Pulver untersucht, bei denen der Massenanteil jeweils um 10 wt% variiert. Für ZrO_2 und Fe_2O_3 kommen noch je zwei weitere Mischungen mit 5 wt% der Modifikation 1 und 95 wt% der Modifikation 2 (bzw. umgekehrt) hinzu. Die Raman-Spektren der Pulvermischungen wurden analog zu denen der reinen Pulver aufgenommen (siehe Kap. 4.2).

Die Rekonstruktion dieser Spektren kann nun durch eine lineare Kombination (vgl. Gl. 2.33) der IHM-Modellspektren der jeweiligen Kristallmodifikationen und möglicher Fremdmittelverbindungen sowie vordefinierten Hintergrund-Peaks erfolgen. Dazu wurden insgesamt 35 Hintergrund-Peaks (Pseudo-Voigt-Peaks) mit unterschiedlichen Peak-Positionen, -Breiten und -Formen (alle deutlich breiter als die Peak-Breiten der Raman-Peaks) vorab simuliert (inklusive Filtereinfluss) und werden dann vom Algorithmus linear (ohne Einschränkungen) zu einem Hintergrundspektrum kombiniert. Die Ergebnisse dieser linearen Spektren-Rekonstruktion sind in Abb. 4.4 (bereits hintergrundkorrigiert) für die Reinpulver sowie die jeweilige 50:50-Mischung (wt%) (Zeile **B**) dargestellt.

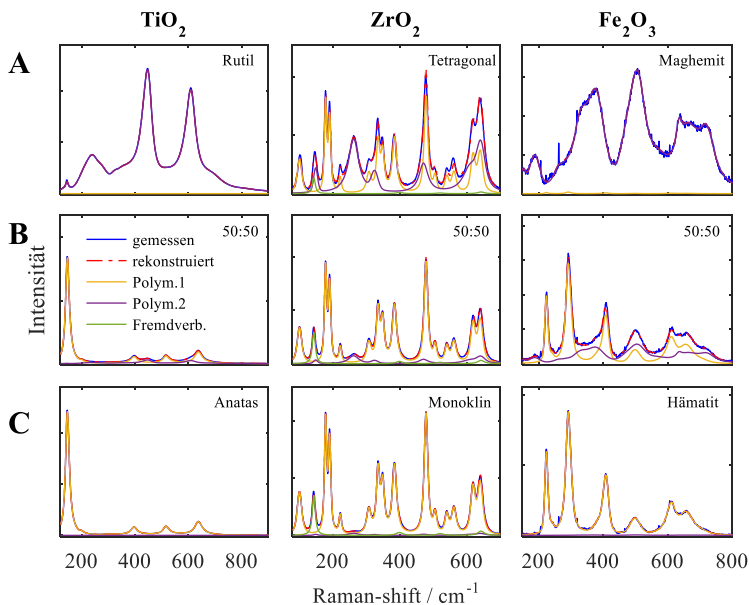


Abbildung 4.4: Lineare Rekonstruktion von „Reinkristall“-Pulverspektren (Zeilen **A** und **C**) sowie 50:50-Mischungsspektren (wt%) (Zeile **B**) anhand von IHM-Modellspektren der jeweiligen polymorphen Modifikationen und Fremdmittelverbindungen

In Zeile **A**) sind die Spektren der Pulver mit hohem Anteil der jeweiligen Modifikation mit geringem Raman-Streuquerschnitt (Polym. 1), in Zeile **C**) die Spektren der jeweils anderen Modifikation (mit dementsprechend höherem Streuquerschnitt) aufgezeigt. Die Ergebnisse zeigen generell eine gute Rekonstruktion der „Reinkristall“- sowie der Mischungsspektren, wobei die Qualität von der polymorphen und stofflichen Reinheit der Ausgangspulver abhängt.

Für die Quantifizierung der polymorphen Anteile ist die Kenntnis des Raman-Streuquerschnitts der jeweiligen Modifikation entscheidend. Diese können aus der korrigierten Signalintensität der „Reinkristall“-Spektren abgeschätzt werden, was experimentell fehleranfällig und bei Pulvern mit geringer polymorpher Reinheit nicht zielführend ist. Deshalb wurden die geschätzten Werte im linearen Rekonstruktions-schritt lediglich als Ausgangswerte verwendet und iterativ so angepasst, dass die in Abb. 4.5 dargestellten berechneten polymorphen Massenanteile w bezogen auf die Mischungsverhältnisse (Massenanteile der Ausgangspulver am Mischungspulver) möglichst gut einem linearen Zusammenhang entsprechen (rote Kurve).

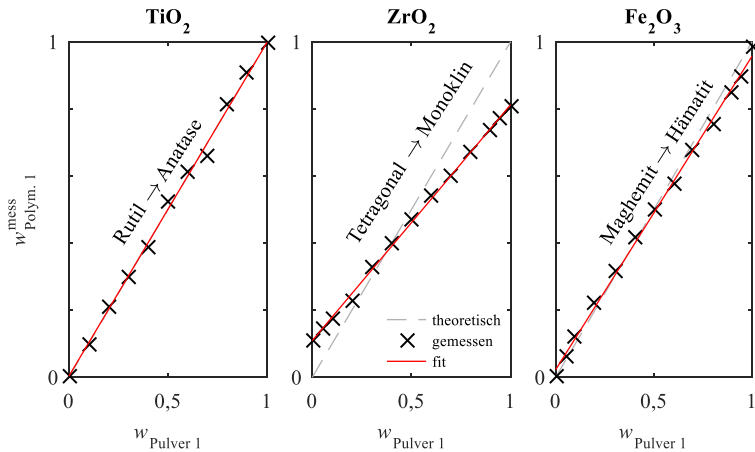


Abbildung 4.5: Aus Pulverspektren-Rekonstruktion ermittelte polymorphe Massenanteile der jeweiligen Kristallmodifikation mit größerem Raman-Streuquerschnitt (Polym. 1) bezogen auf die Zusammensetzung des zugrundeliegenden Mischungspulvers; grau gestrichelte Linie zeigt theoretisch erwartbaren Verlauf bei vollständiger kristalliner Reinheit der Ausgangspulver

Daraus resultiert für TiO_2 ein relativer Raman-Streuquerschnitt (bezogen auf die komplette integrierte Peak-Fläche innerhalb der Raman-shift-Grenzen aus Abb. 4.4) von Anatas zu Rutil $r_{\sigma}(\text{Anatas/Rutil}) = 5,1$. Für das ZrO_2 -System ergibt sich $r_{\sigma}(\text{Monoklin/Tetragonal}) = 9,9$; für Fe_2O_3 $r_{\sigma}(\text{Hämatit/Maghemit}) = 1,45$.

Wie aus Abb. 4.5 ersichtlich, ergeben sich mit diesen Streuquerschnitten lineare Verläufe, lediglich bei Fe_2O_3 sind nahe der Reinpolymorphe leichte Abweichungen vom linearen Verlauf erkennbar. Des Weiteren bestätigen die Verläufe die in Kap. 4.2 getroffenen Aussagen zur polymorphen Reinheit der Ausgangspulver: während für TiO_2 und Fe_2O_3 die gemessenen Anteile den gesamten Bereich zwischen 0 und 1 abdecken (hohe polymorphe Reinheit), liegt der Massenanteil an monokliner Phase im überwiegend tetragonalen Referenzpulver bei ca. 0,1; im „monoklinen“ Referenzpulver wurde ein tetragonaler Anteil von ca. 0,2 nachgewiesen.

4.3 Definierte Test-Aerosole

Zur Erzeugung eines Test-Aerosols, bestehend aus einer kontinuierlichen gasförmigen Phase und einer dispersen Feststoffphase (Partikel), müssen die als Pulver vorliegenden Nanopartikel dispergiert werden. Unter Dispergieren ist im Allgemeinen das Verteilen einer dispersen Phase in einer kontinuierlichen Phase unter Energiezufuhr zu verstehen. Diese Energiezufuhr ist notwendig, da die nanoskaligen Primärpartikel im Pulver aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche agglomerieren und somit als Agglomerate mit deutlich größeren Abmaßen vorliegen. Dies würde u.a. zu einer sehr schnellen Entmischung des Aerosols führen, d.h. Partikelagglomerate setzen sich schnell am Boden ab. Um die Agglomerate aufzubrechen und die Bindungskräfte innerhalb der Agglomerate zu überwinden, müssen externe Kräfte aufgebracht werden [171, 172]. Die Art dieser externen Kräfte hängt dabei vom Funktionsprinzip des jeweiligen Dispergiersystems ab [173].

Generell wird bei der Dispergierung zur Aerosol-Erzeugung zwischen Trocken- und Nassdispergierung unterschieden [174]. Die Trockendispergierung von Pulvern wird häufig der Nassdispergierung vorgezogen, da sie relativ einfach in der Prozessführung ist, die chemische Beschaffenheit sowie die kristalline Struktur erhält, lösungsmittelfrei ist und bei Raumtemperatur eingesetzt werden kann [171]. Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit ausschließlich Trockendispergierungsverfahren verwendet. Zusätzlich dazu erlaubt die Trockendispergierung Aerosole mit höheren Partikelkonzentrationen herzustellen. Letzteres war in dieser Arbeit hinsichtlich des schwachen Raman-Signals von großer Relevanz. So wurde zunächst ein kommerzieller Wirbelschicht-Aerosolgenerator (3400A, TSI) für die Aerosol-Erzeugung getestet. Dabei zeigte sich allerdings, dass die dabei produzierten Partikelkonzentrationen (laut Herstellerangaben 10 bis 100 mg/m^3) für die angestrebten Raman-spektroskopischen Untersuchungen zu gering waren. Deshalb wurden zwei Aerosolgeneratoren bzw. Dispergiersysteme entwickelt und aufgebaut, die in der Lage sind, Aerosole mit höheren Partikelkonzentrationen herzustellen. Das erste System basiert auf einem

Ultraschall-Dispergierer, der in einer abgeschlossenen Messzelle aus einem eingebrachten Partikelpulver ein Aerosol generiert (siehe Kap. 4.3.1). Das zweite System besteht aus einem Banddosierer sowie einem Venturi-Ejektor als Dispersionseinheit (siehe Kap. 4.3.2). In beiden Fällen unterliegt der Feststoffanteil im Aerosol im Vergleich zum Wirbelschicht-Aerosolgenerator deutlich stärkeren Schwankungen. Dies hatte jedoch für die Raman-Messungen keine negativen Auswirkungen, da die Messungen über einen längeren Zeitraum integriert und somit gemittelt wurden und die Partikelkonzentration keine Messgröße darstellt.

4.3.1 Ultraschall-Dispergierzelle

Abbildung 4.6 zeigt die Ultraschall-Dispergierzelle inklusive des angeschlossenen Raman-Sensorkopfes. Ziel des Aufbaus ist es, ein Aerosol mit hoher Partikelbelastung und bekannter polymorpher Zusammensetzung herzustellen und gleichzeitig Raman-Spektren dieses Aerosols aufzuzeichnen.

Die Dispergier-Zelle besitzt an den vertikalen Seiten zwei sich gegenüberliegende Schaufenster sowie an den anderen vertikalen Seiten zwei zentrierte Öffnungen kleineren Durchmessers. Diese Öffnungen fungieren als Eingang bzw. Ausgang des Laserstrahls sowie des Raman-Signals. Die Verwendung von Glasfenstern an dieser Stelle würde zu unerwünschtem Raman-Signal aus dem Glas führen, was zu unerwünschtem Hintergrundsignal (ähnlich dem Silica-Signal der Glasfasern) in den Aerosolmessungen führen würde.

Am Boden der Zelle befindet sich ein gepulster Ultraschall-Homogenisator (Sonopuls HD 2200, *Bandelin*), der das eingebrachte Partikelpulver in der Gasphase dispergiert (siehe [171]) und gleichzeitig die polymorphen Anteile gut durchmischt. Die Pulswiederholrate betrug stets 1 Hz, wobei jeder Puls jeweils 700 ms dauerte. Durch die eingesetzten Blenden bleibt der Großteil der partikulären Phase des Aerosols stets innerhalb der Dispergierzelle und somit im Einflussbereich des Ultraschall-Homogenisators. Beim Absinken relativ großer Partikelagglomerate, die zuvor nicht vollständig deagglomeriert wurden, werden diese vom anschließenden Ultraschall-Puls wiederum in der kontinuierlichen Phase verteilt und weiter aufgebrochen.

Das Messvolumen des Raman-Sensorkopfes wird zur Eingangsblende hin verschoben platziert, um Abschattungseffekte durch das Aerosol möglichst gering zu halten. Zur Vermeidung von Aerosolaustritt in die Umgebungsluft ist die Dispergierzelle nach außen hin abgedichtet. Der Laseraustritt wird über ein Fenster sichergestellt, das weit vom Laserfokus entfernt liegt und somit kein signifikantes Raman-Signal

liefert. Auf der gegenüberliegenden Seite bildet die Fokussierlinse des Raman-Kopfes, der über Rohre fest mit der Zelle verbunden ist, die Barriere zur Umgebung. Am Ultraschall-Homogenisator ist ebenfalls eine Dichtung angebracht, die die Dispergierzelle nach außen hin abdichtet.

Für die Raman-Messungen an der Dispergierzelle wurde der Raman-Sensorkopf mit einer 150 mm Fokussier-Linse ausgestattet, um den Signalöffnungswinkel relativ klein zu halten damit der Materialverlust bei einer kleinen Blendenöffnung eingeschränkt werden konnte. Die Länge des Messvolumens steigt dadurch an, was keinen negativen Einfluss besitzt, da keine spezielle räumliche Auflösung verlangt wird.

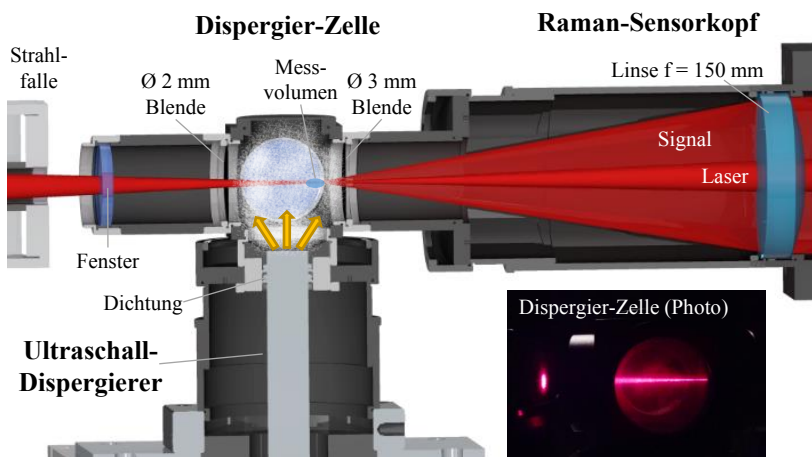


Abbildung 4.6: CAD-Darstellung (Creo Parametric V3.0, PTC) der Ultraschall-Dispergierzelle mit Raman-Sensorkopf; Foto der Zelle im Betrieb (ohne Ausgangsfenster)

Als Gasphase wurde entweder Umgebungsluft oder Kohlenstoffdioxid (CO_2) bei 293 K und Umgebungsdruck eingesetzt. Das CO_2 wurde dabei vor jeder Messung über (in Abb. 4.6 nicht dargestellte) Einlässe in die Zelle eingeleitet. Für die Versuche an der Aerosolzelle wurden Mischungen der *Sigma Aldrich*-Pulver (siehe Tab. 4.1) verwendet. Die Masse des eingebrachten Pulvers wurde in Abhängigkeit der polymorphen Anteile der jeweiligen Mischung von 20 mg (für reines Rutil) bis 5 mg (für reines Anatas) angepasst. Grund hierfür sind die unterschiedlich hohen Raman-Streuquerschnitte beider Kristallmodifikationen (vgl. Kap. 4.2.2). Für jede Messung wurden 10 Raman-Spektren mit Integrationszeiten von jeweils 6 Sekunden aufgenommen [7].

4.3.2 Venturi-Ejektor

Zur Durchführung von Raman-Messungen an Aerosolströmen mit definierten polymorphen Anteilen wurde ein Aerosolgenerator mit einer Venturi-Ejektor Düse als Dispersionseinheit aufgebaut. Die Kräfte für die Deagglomeration werden dabei vor allem durch Partikel-Partikel-Stöße sowie Partikel-Wand-Stöße im turbulenten Bereich nach der Düse auf die Partikelagglomerate aufgebracht [175]. Wird die Dispergierdüse von einem Treibluftstrom (TLS) durchströmt, so entsteht aufgrund des Venturi-Effekts im verengenden Düsenquerschnitt ein (im Vergleich zur Umgebung) statischer Unterdruck, der im Ansaugrohr einen Ansaugstrom (ASS) induziert. Wie in Abb. 4.7 dargestellt, ist die Öffnung dieses Ansaugrohres mittig über einem Förderband positioniert, das über eine umlaufende Nut (1 mm Tiefe, 5 mm Breite) verfügt. In dieser Nut wird das Partikelpulver vom Dosiertrichter (Partikelreservoir) kontinuierlich zur Ejektor Düse (SAG410, *Topas GmbH*) transportiert. Am Dosiertrichter ist ein Vibrationsmotor angebracht, der einen möglichst konstanten Pulveraustrag auch bei schlecht rieselfähigen Pulvern gewährleistet. Das Partikelpulver in der Nut wird dann vom Ansaugstrom (ASS) der Ejektor Düse mitgerissen und beim Zusammenführen mit dem Treibluftstrom (TLS) deagglomert bzw. im kombinierten Gesamtaerosolstrom (GAS) dispergiert. Dieser wird in das offene Probenvolumen des Raman-Sensors geleitet, bevor er über einen Abzug abgesaugt wird und die Partikel in einem Filter abgeschieden werden.

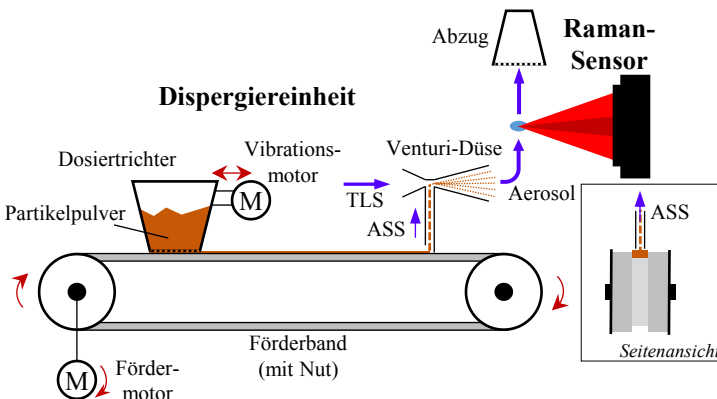


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau der „Venturi“-Dispergierereinheit zur Erzeugung eines kontinuierlichen Aerosolstroms

Die Partikelkonzentration bzw. der Anteil der dispersen Phase im Aerosolstrom wird durch die Geschwindigkeit des Förderbands und den damit verbundenen Massenaustrag aus dem Dosiertrichter sowie dem TLS der Dispergierdüse bestimmt, wobei letzterer direkt proportional zum Ansaugstrom ASS ist. Das Förderband wird von einem 24V DC-Getriebemotor angetrieben, dessen Geschwindigkeit über die am Motor angelegte Spannung gesteuert wird. Der TLS wird über einen Massendurchflussregler (EL-Flow, *Bronkhorst*) mit einem maximalen Durchfluss von $\dot{V}_{\text{TLS}} = 25 \text{ l}_n/\text{min}$ (Normliter pro Minute, bezogen auf 273,15 K) geregelt. Die Förderbandgeschwindigkeit wurde für jedes Partikelsystem (für TiO_2 wurde das Partikelsystem von *Kronos* verwendet) so eingestellt, dass der Pulveraustag ($20 - 25 \text{ mg/s}$) für alle Pulvermischungen möglichst konstant war. Für die TiO_2 -Messungen wurde ein Gesamtaerosolstrom (Luft) von $\dot{V}_{\text{GAS}} = 24 \text{ l}_n/\text{min}$ ($\dot{V}_{\text{TLS}} = 20 \text{ l}_n/\text{min}$, $\dot{V}_{\text{ASS}} = 4 \text{ l}_n/\text{min}$) verwendet, für ZrO_2 und Fe_2O_3 ein geringerer Volumenstrom von $12 \text{ l}_n/\text{min}$ ($\dot{V}_{\text{TLS}} = 10 \text{ l}_n/\text{min}$, $\dot{V}_{\text{ASS}} = 2 \text{ l}_n/\text{min}$), um mit der erhöhten Partikelbeladung des Aerosols die geringeren Raman-Streuquerschnitte auszugleichen.

Der Raman-Sensorkopf wurde mit einer $f = 100 \text{ mm}$ Fokussier-Linse und einer optischen Anregungsleistung von 2500 mW (im Laserfokus) betrieben. Die Integrationszeit des Spektrometers betrug 3 s, wobei pro Messpunkt für TiO_2 jeweils 10 Spektren, für die beiden anderen Materialsysteme jeweils 30 Spektren aufgezeichnet wurden.

4.3.3 Spektrenauswertung und Ergebnisse

In Abb. 4.8 sind beispielhaft gemittelte Aerosol-Rohspektren dargestellt, die in Aerosolen basierend auf 50:50-Mischungen (wt%) der jeweiligen „Reinkristall“-Pulver aufgenommen wurden (siehe [7] für weitere Rohspektren). Die TiO_2 -Aerosol-Spektren (*Sigma Aldrich*-Pulver) aus der Ultraschall-Dispergier-Zelle (A) weisen einen relativ hohen Anteil an Raman-Signal aus der partikulären Feststoffphase (ca. $140 \text{ cm}^{-1} - 700 \text{ cm}^{-1}$) auf. Rotations-Raman-Signal aus der Gasphase ist lediglich im Spektrum des Aerosols mit Luft als kontinuierlicher Phase leicht erkennbar (schmale Peaks an der ersten ansteigenden Flanke). Die Molekülschwingung des Luftsauerstoffs (Peak bei 1556 cm^{-1}) sowie die sogenannte CO_2 -Dyade (Hauptpeaks bei 1278 cm^{-1} und 1385 cm^{-1}) bieten hier die Möglichkeit zur Unterscheidung der jeweiligen Gasphasen. Die Gastemperaturbestimmung über diese Rotations-Vibrations-Peaks ist grundsätzlich auch möglich (vgl. Kap. 6), allerdings sind die Signal-Intensitäten insbesondere bei höheren Temperaturen sehr gering (siehe Kap. 2.2.2). Der Hauptgrund für die schwachen Rotations-Raman-Signal-Anteile liegt im eingesetzten Langpass-Filter mit RU-Transmissionseigenschaften (siehe Abb. 3.5), der insbesondere das CO_2 -Rotations-Raman-Signal bei den Umgebungstemperaturen (Zelle ist nicht beheizt) fast vollständig blockiert (siehe Abb. 3.6). Für die Aufnahme der in

Abb. 4.8 **B**) dargestellten Raman-Spektren der mit dem Venturi-Dispergierer hergestellten Aerosole kamen ausschließlich Langpass-Filter in RE-Qualität zum Einsatz, weshalb hier Raman-Signal bei deutlich geringeren Wellenzahlen detektiert werden konnte. Das Rotations-Raman-Signal besitzt somit einen deutlich höheren Anteil an den Gesamtspektren. Zusätzlich war die Partikelbeladung der „Venturi“-Aerosole deutlich geringer als die der Aerosole in der Dispergier-Zelle. Auffällig ist zudem das stärkere, breitbandige Hintergrund-Signal in den Spektren aus der Dispergier-Zelle. Dies könnte ein Hinweis auf Planck'sche Wärmestrahlung erhitzter Partikel sein, entweder hervorgerufen durch Absorption von Laserstrahlung (aufgrund der extrem geringen Absorptionskoeffizienten beider TiO_2 -Kristallmorphologien eher unwahrscheinlich [7]) oder hervorgerufen von der eingebrachten Energie des Ultraschall-Dispergierers.

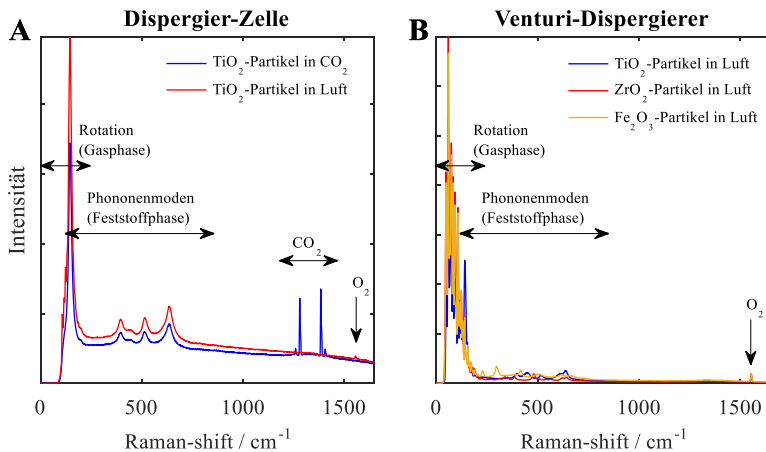


Abbildung 4.8: Aerosol-Rohspektren für 50:50-Mischungen (wt%) der jeweiligen „Reinkristall“-Pulver: **A**) TiO_2 -Aerosol (*Sigma Aldrich*-Pulver) gemessen in der Ultraschall-Dispergier-Zelle bei unterschiedlichen Gasphasen **B**) TiO_2 - (*Kronos*-Pulver), ZrO_2 - und Fe_2O_3 -Aerosole hergestellt über den Venturi-Dispergierer

Die Rekonstruktion dieser Spektren erfolgt zunächst analog zur Kalibrierung an den Pulverproben durch lineare Kombination von „Reinkristall“-Spektren (gemessen oder modelliert), vordefinierten Hintergrund-Verläufen sowie hier zusätzlich noch dem Rotations-Raman-Signal der Gasphase.

Im Falle der Aerosole aus der Dispergier-Zelle wurden dazu ausschließlich gemessene Spektren (Rotations-Raman-Spektren der Gasphase und Partikelspektren, siehe Kap. 4.2) sowie eine lineare Hintergrundfunktion eingesetzt [7] (CLS-Ansatz).

Bei den Aerosolen aus dem Venturi-Dispergiierer liegen für die eingesetzten Partikelsysteme (bspw. *Kronos*) keine „Reinkristall“-Spektren in ausreichender Reinheit vor. Deshalb erfolgt die Rekonstruktion aller Spektren anhand der in Kap. 4.3.2 ermittelten IHM-Modellspektren der einzelnen Kristallmodifikationen. Der Hintergrund wird mit vordefinierten breitbandigen Hintergrund-Peaks nachgebildet, was eine höhere Flexibilität und Übereinstimmung bei der Hintergrundnachbildung im Vergleich zu einer linearen Hintergrundfunktion bietet. Der Rotations-Raman-Anteil der Aerosol-Gasphase wird mittels kurz vor dem Start der Partikelzugabe aufgenommenen reinen Gasphasen-Spektren nachgebildet. Die Spektrennachbildung erfolgt somit zunächst ebenfalls einem CLS-Ansatz, wobei die Ausgangsspektren teilweise mit IHM vormodelliert wurden.

In Abb. 4.9 sind analog zu Abb. 4.4 für jedes Partikelsystem gemessene Spektren aus den Venturi-Dispergiierer-Aerosolen sowie deren lineare Rekonstruktion angege- ben.

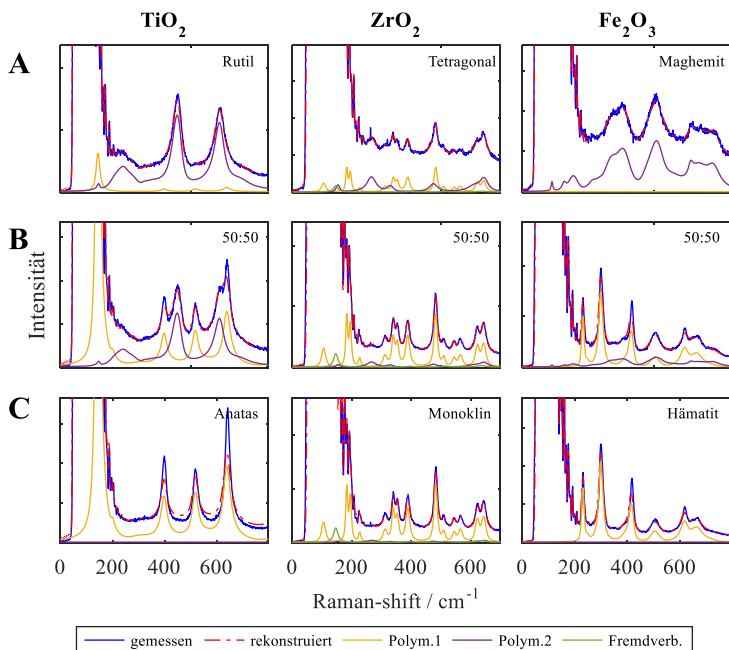


Abbildung 4.9: Lineare Rekonstruktion von Aerosolspektren (hintergrundkorrigiert) der Ausgangspulver (Zeilen A und C) sowie 50:50-Mischungsspektren (wt%) (Zeile B) anhand von IHM-Modellspektren (Feststoffphase) sowie gemessenen Rotations-Raman-Signal aus der Gasphase (Luft bei 293 K)

Beim Vergleich der Rekonstruktionen der unterschiedlichen Aerosol-Spektren fällt auf, dass diese für die Aerosole der jeweils schwächer Raman-aktiven Modifikation (Zeile A) kaum Abweichungen aufweisen. Für ZrO_2 bleiben diese auch bei zunehmendem Anteil der stärker Raman-aktiven monoklinen Phase weitestgehend konstant, für TiO_2 und Fe_2O_3 nehmen die Abweichungen mit zunehmendem Anteil an Anatas bzw. Hämatit deutlich zu. Die Peaks dieser Phasen erscheinen im Aerosol schmalere als in den Pulvern.

Bei TiO_2 kann dieser Effekt darauf zurückgeführt werden, dass für die Erstellung der IHM-Spektrenmodelle das *Sigma Aldrich*-Partikelsystem, für die Aerosolerzeugung im Venturi-Dispergierer das *Kronos*-Partikelsystem verwendet wurde, die sich in den jeweiligen Primärpartikelgrößen unterscheiden (vgl. Tab. 4.1). Insbesondere die Primärpartikelgrößen der Anatas-Partikel unterscheiden sich deutlich (<25 nm für *Sigma Aldrich*, <200 nm für *Kronos*-Partikel). Somit sind die breiteren Peaks des Raman-Signals der *Sigma Aldrich*-Anatas-Partikeln auf *phonon-confinement*-Effekte (vgl. Kap. 2.2.3) zurückzuführen, die in den größeren *Kronos*-Partikeln nicht oder nur sehr viel schwächer auftreten. Die Partikelgrößen und damit die erwartbaren Kristallitgrößen der Rutil-Partikel liegen in beiden Ausgangspulvern oberhalb des Größenbereichs, in dem signifikante *phonon-confinement*-Effekte zu erwarten sind.

Im Gegensatz dazu basieren die Peakbreiten-Unterschiede zwischen Pulver- und Aerosolmessung beim Hämatit (Fe_2O_3) wahrscheinlich auf Temperaturunterschieden der Partikel zum jeweiligen Zeitpunkt der Messung. Während der Pulver-Kalibriermessungen kann die Absorption eines Teils der Laserenergie zu einem lokalen Erhitzen der Partikel im Probenvolumen führen, was wiederum Einfluss auf die Form- und Breite (Peak-Verbreiterung) der Raman-Spektren haben kann [168]. Einer solchen Erwärmung der Probe wurde zwar durch die Wahl einer geringen Laserleistung sowie dem ständigen Verfahren des Laserfokus auf der (glattgestrichenen) Pulverprobe versucht entgegenzuwirken, ein Effekt bleibt aber dennoch erkennbar. Im Aerosolstrom ist die Verweilzeit eines einzelnen Partikels deutlich geringer und damit auch die temperatur-induzierten Effekte.

Analog zur Auswerterroutine in Kap. 4.2.2 wurde deshalb ein zusätzlicher nicht-linearer IHM-Rekonstruktionsschritt eingefügt, bei dem sowohl die Peak-Positionen als auch die Peak-Breiten (innerhalb bestimmter Grenzen und unter Berücksichtigung des Vorwissens aus der linearen Aerosol-Spektrenauswertung sowie der Kalibriermessungen) variabel sind. Die daraus abgeleiteten IHM-Spektren der Kristallmorphologien werden anschließend in die lineare CLS-Rekonstruktion zurückgeführt, aus der die in Abb. 4.10 dargestellten Verläufe der polymorphen Anteile resultieren.

Für alle Materialsysteme zeigt sich in Abb. 4.10 ein weitestgehend linearer Verlauf (rote Linie), ähnlich zu Abb. 4.5. Für TiO_2 liegen die gemessenen Anteile von Anatas (Polym. 1) für die Aerosole mit hohem Rutil-Anteil ($w_{\text{Pulver 1}} \rightarrow 0$) systematisch zu hoch. Dies bestätigt die Beobachtung aus Kap. 4.2, dass die *Kronos*-Rutil-Partikel einen gewissen Anteil an Anatas beinhalten. Beim ZrO_2 -Partikelsystem wird im Bereich der Aerosole mit niedrigem und mittlerem monoklinen Anteil ein fast identischer linearer Verlauf wie bei den Pulverkalibriermessungen ermittelt. Bei Aerosolen mit hohem monoklinen Anteil, wird der tetragonale Anteil in Bezug auf die Kalibriermessungen überschätzt. Dieser Effekt (Anteil der Kristallmodifikation mit geringerem Raman-Streuequerschnitt bzw. breiteren Raman-Peaks/Banden (Polym. 2) wird bei hohem Anteil der stark streuenden/schmalbandigen Kristallmodifikation (Polym. 1) überschätzt) tritt hier in abgemilderter Form auch beim Fe_2O_3 -Partikelsystem auf. Ähnliches zeigt sich bei den Messungen an der Dispergier-Zelle mit TiO_2 (siehe [7]).

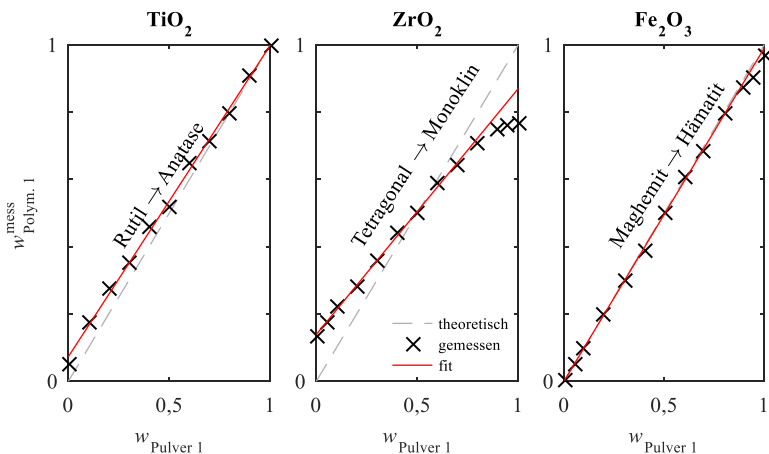


Abbildung 4.10: Aus Aerosolspektren-Rekonstruktion ermittelte polymorphe Massenanteile der jeweiligen Kristallmodifikation mit größerem Raman-Streuequerschnitt (Polym. 1) bezogen auf die Zusammensetzung des dispergierten Mischungspulvers; grau gestrichelte Linie zeigt theoretisch erwartbaren Verlauf bei vollständiger kristalliner Reinheit der Ausgangspulver

Der Grund für diese systematischen Fehler ist der geringe Einfluss der schwach Raman-aktiven Phase auf das Gesamtspektrum bzw. die Spektrenrekonstruktion. Das heißt, wird dessen Anteil überschätzt (z.B. zum Ausgleich von Hintergrundeinflüssen), wirkt es sich nur moderat auf die Rekonstruktion, allerdings gleichzeitig sehr stark auf die ermittelten polymorphen Anteile aus. Die Sensitivität der Auswertung ist somit im Bereich hoher Anteile mit geringem Streuequerschnitt deutlich höher als im Bereich hoher Anteile mit starken Raman-Intensitäten (vgl. [7]).

4.4 Partikelherstellung im Heißwandreaktor

In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg wurde der entwickelte Raman-Sensor an einen am LFG vorhandenen Heißwandreaktor adaptiert, um dort als *inline* Messtechnik für die Untersuchung der dort produzierten TiO₂-Aerosole zu dienen. Die bereits vorhandene Diagnostik (XRD, TEM und Raman-Spektroskopie) konnte bislang nur *ex-situ* auf an Filtern abgeschiedenen Pulverproben angewendet werden. Dies verlangsamt den Iterationsprozess zum Einstellen optimaler Betriebsparameter. Temperaturmessungen im Aerosolstrom wurden zuvor ebenfalls noch nicht durchgeführt.

4.4.1 Reaktorbedingungen und Sensoradaption

Der Heißwandreaktor (HWR) besteht aus einem Stahlrohr ($d_i = 25$ mm, $l = 1,15$ m), das von außen über drei einzeln ansteuerbare Heizelemente erwärmt werden kann (vgl. Abb. 4.11). Rohr und Heizung sind vertikal angeordnet und von einer Isolierschicht umgeben.

Am Reaktoreintritt ist eine beheizte Blasensäule (hier Bubbler genannt) installiert, die mit dem N₂-Trägergas durchströmt wird und zur kontrollierten Zuführung des *Precursor*-Dampfes in den HWR dient. Als *Precursor* wird der Ausgangsstoff, der zur Partikelherstellung im Reaktor umgesetzt wird, bezeichnet. Für die Herstellung von TiO₂-Nanopartikeln wird Tetraisopropyltitanat (TTIP, Summenformel Ti[OCH(CH₃)₂]₄) (*Arcos*, Reinheit > 98 %, Siedetemperatur 240 °C @ 1013,25 hPa[176]) verwendet. Die im Bubbler vorherrschende Temperatur beeinflusst den Dampfdruck des *Precursors* und somit dessen Zuführrate bzw. die Partikelproduktionsrate des Reaktors. Je höher die Bubbler-Temperatur eingestellt wird, desto höher ist der Massenanteil der Partikel im Aerosol.

Zur Verdünnung des *Precursor*-Dampfes bzw. zur Einstellung der Verweilzeit des Stoffsystems im Reaktor wird ein weiterer Gasstrom (hier Druckluft) zugeführt. Im Reaktor erfolgt eine schrittweise thermische Zersetzung des TTIP sowie die Bildung der TiO₂-Partikel.

Nach der Reaktionszone wird das Aerosol durch die Zugabe von kalter Luft mit Umgebungstemperatur gequenchet (Reaktionen werden abgebrochen) und die partikuläre Phase über einen Filter abgeschieden. Für Details bezüglich Funktion und Aufbau des Reaktors siehe [147, 157].

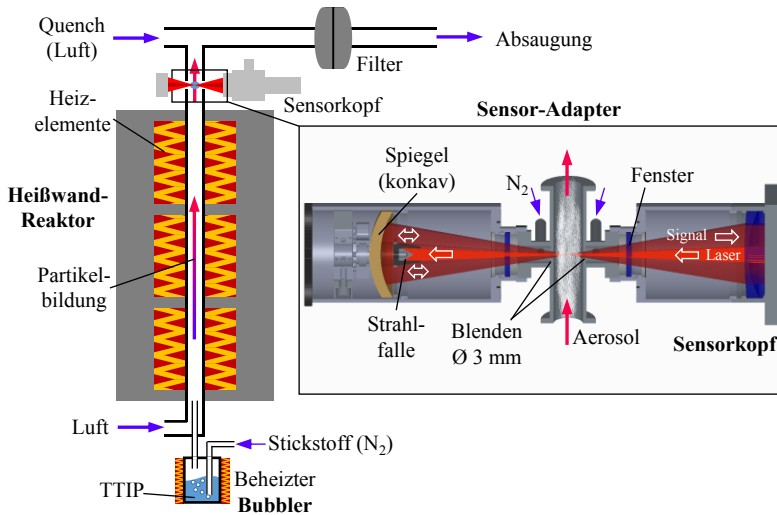


Abbildung 4.11: Schematischer Aufbau des Heißwandreaktors sowie des Raman-Sensor-Adapters inkl. zusätzlichem Signal-Spiegel zur Erhöhung des Detektionswinkels

Der Raman-Sensorkopf wurde mit Hilfe eines speziellen optisch zugänglichen Adapters zwischen Reaktions- und Quenchgaszuführung in den HWR integriert. Der Aufbau bzw. die Funktionsweise dieses Sensor-Adapters ist in Abb. 4.11 dargestellt. Er besteht aus einem kurzen Rohrstück ($d_1 = 16 \text{ mm}$), in das ähnlich zur Dispergierzelle zwei gegenüberliegende Bohrungen ($\text{Ø } 3 \text{ mm}$) eingebracht sind. Diese dienen als Laserzugang und Signalausgang. Daran sind vertikal zwei Rohre verschweißt. Zwei weiter außenliegende, abgedichtete Fenster trennen den Adapterinnenraum von der Umgebung ab. Ein Spülgasstrom (N_2), der von beiden Seiten zugeführt wird, soll den Austritt von Partikeln aus dem Innenrohr und das Zusetzen der Fenster mit einer Partikelschicht verhindern. Der Raman-Sensorkopf (vgl. Abb. 3.4), ausgestattet mit einer $f = 100 \text{ mm}$ Fokussierlinse, ist so am Adapter angebracht, dass das Probenvolumen horizontal mittig im Innenrohr liegt. Um möglichst viel vom gestreuten Raman-Signal zu detektieren, ist gegenüber dem eigentlichen Sensorkopf ein konkaver Spiegel ($f = 50 \text{ mm}$) im Abstand von $2f$ zum Laserfokus angebracht. Dieser reflektiert einen Teil des in Vorwärtsrichtung gestreuten Raman-Signals so zurück, sodass es durch das Probenvolumen hindurchtritt und vom Raman-Sensorkopf zusätzlich zum rückgestreuten Licht detektiert werden kann. Im Zentrum des Spiegels ist über dünne Stege eine Strahlfalle angebracht, die das Laserlicht absorbiert. Dies verhindert ein Rückkoppeln von Laserlicht in den Laser selbst (was diesen zerstören könnte) sowie das Einkoppeln von Teilen der Laserstrahlung in das Signalfaserbündel.

Die Standard-Betriebsbedingungen des Reaktors für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind:

- Bubbler-Temperatur: 393 K
- N₂-Spülgasstrom: 0,3 l_n/min
- N₂-Trägergasstrom: 2 l_n/min
- Luft-Quenchstrom: 4 l_n/min
- Luft-Verdünnungsstrom: 3 l_n/min

Die Bubbler-Temperatur lag somit deutlich über der Temperatur (ca. 373 K), mit der der Bubbler standardmäßig betrieben wird, was den Dampfdruck des TTIP deutlich von ca. 11 mbar auf ca. 30 mbar erhöht (berechnet nach [177]). Dies war notwendig, um die Partikelkonzentrationen im Aerosol so weit zu erhöhen, dass ein auswertbares Raman-Signal der Partikel detektiert werden konnte.

Es wurden zwei separate Messreihen durchgeführt. In Messreihe 1 wurde die Reaktortemperatur T_R (konstant über alle drei Heizzonen, gemessen mittels Thermoelementen an der Außenwand des Stahlrohrs) variiert bzw. schrittweise (jeweils 100 K) von 773 K auf 1373 K erhöht. In Messreihe 2 wurde bei $T_R = 1373$ K der Luft-Verdünnungsstrom schrittweise von $\dot{V}_{LV} = 3$ l_n/min auf $\dot{V}_{LV} = 0$ l_n/min reduziert.

Die Laserleistung (im Fokus) betrug stets 2200 mW (bei $\lambda_L = 785,0$ nm). Pro Messpunkt wurden 60 Spektren mit einer Integrationszeit von je 5 s aufgezeichnet.

4.4.2 Spektrenauswertung und Ergebnisse

In Abb. 4.12 sind die gemittelten Rohspektren von Messreihe 1 in Abhängigkeit der eingestellten Reaktortemperatur (alle drei Heizelemente jeweils auf gleicher Temperatur) dargestellt. Vor der Mittelung wurden jeweils einige Spektren mit sehr extremen (unerklärlichen) Hintergrundanteilen automatisiert herausgefiltert. Analog zu den gezeigten Spektren der Test-Aerosole (vgl. Abb. 4.8) sind die spektralen Bereiche der verschiedenen Aerosolbestandteile gekennzeichnet.

Die qualitative Spektrenanalyse zeigt, dass neben den TiO₂-Partikeln bei der Zersetzung des Precursors bei Vorhandensein von ausreichend Sauerstoff aus dem Verdünnungsstrom (vgl. Abb. 4.13) CO₂ entsteht. Dessen Anteil nimmt mit höheren Reaktortemperaturen zu (vgl. Abb. 4.12), was wiederum für eine gesteigerte Umsatzrate spricht.

Das Raman-Signal der Feststoffphase hebt sich trotz der durch die hohe Bubbler-Temperatur bedingten hohen Partikelproduktionsrate nur sehr schwach vom Hintergrund ab, d.h. die vorhandenen Konzentrationen befinden sich nahe des Detektionsminimums.

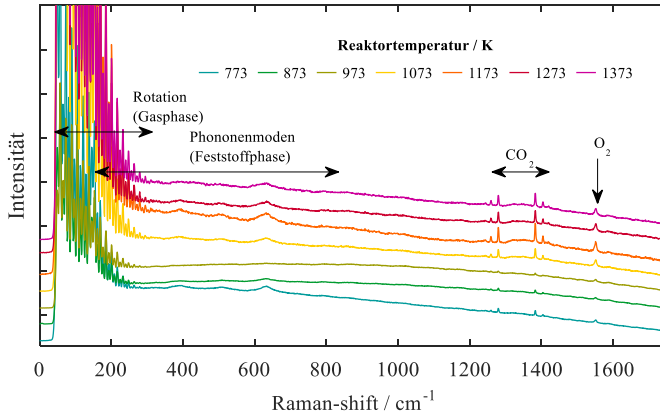


Abbildung 4.12: Gemittelte Raman-Spektren (einige der 60 aufgenommenen Rohspektren wurden jeweils aufgrund undefinierbaren Hintergrunds herausgefiltert) in Abhängigkeit von T_R ($\dot{V}_{LV} = 3 \text{ l}_n/\text{min}$) zeigen Raman-Signal sowohl aus der Gas- als auch aus der Feststoffphase

Abbildung 4.13 zeigt die entsprechenden Spektren von Messreihe 2. Mit abnehmendem Verdünnungsstrom \dot{V}_{LV} sinkt die Sauerstoffkonzentration im Reaktor, da nur im Verdünnungsstrom Sauerstoff enthalten ist. Gleichzeitig nimmt das Rotations-Vibrations-Raman-Signal von CO_2 ebenfalls sichtbar ab. Hinzu kommen dafür Rotations-Raman-Peaks, die anhand der Peak-Positionen (vgl. Kap. 2.1.2 und 0) eindeutig Wasserstoff (H_2) zugeordnet werden können.

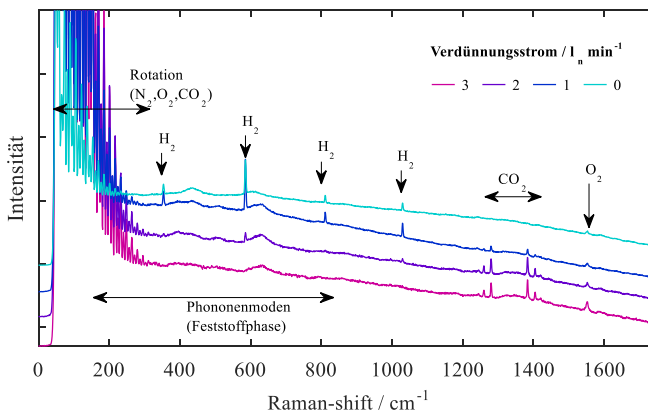


Abbildung 4.13: Gemittelte Raman-Spektren (gefiltert) in Abhängigkeit von \dot{V}_{LV} ($T_R = 1373 \text{ K}$) zeigen Veränderungen in der Gasphasenzusammensetzung

Die im Reaktor ablaufenden Reaktionen, wie die Oxidation des Kohlenstoffanteils im TTIP bis hin zu CO_2 sowie die Entstehung von Wasserdampf, werden durch den Sauerstoffmangel gehemmt. Stattdessen werden kurzkettige Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid gebildet, deren Vibrations-Raman-Peaks außerhalb des detektierten spektralen Bereichs liegen.

Die quantitative Auswertung der Spektren hinsichtlich der Kristallstruktur der produzierten TiO_2 -Partikel erfolgt analog zur IHM-Rekonstruktion der Raman-Spektren der Testaerosole (siehe Kap. 4.3.3 bzw. 4.2.2). Die Gastemperaturen T_G werden anhand des Rotations-Raman-Signals von N_2 , O_2 und CO_2 bestimmt (vgl. BGS-Methode in Kap. 5).

Die Ergebnisse beider Parameter sowie deren anhand der Bayes'schen Statistik berechneten Unsicherheiten sind in Abb. 4.14 zusammengefasst.

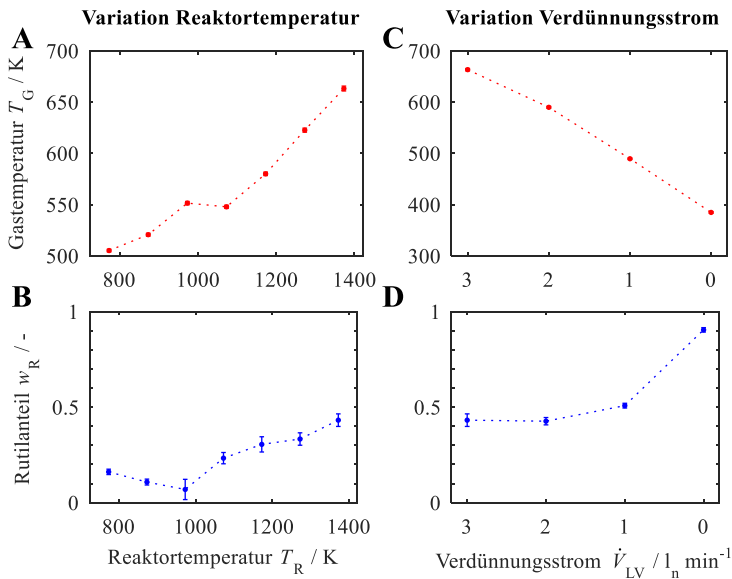


Abbildung 4.14: Gemessene Gastemperaturen und Rutilanteile w_R an der Feststoffphase in Abhängigkeit der Reaktortemperatur (mit konst. Verdünnungsstrom $\dot{V}_{LV} = 3 \text{ l}_n/\text{min}$) sowie abhängig vom Verdünnungsstrom (bei konst. Reaktortemperatur $T_R = 1373 \text{ K}$). Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen den mittels Bayes'scher Statistik berechneten Unsicherheiten.

Zu Bestimmung der Anteile der kristallinen Polymorphen wurde lediglich der Bereich von 300 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} der Raman-Spektren ausgewertet. Grund dafür ist der große Intensitätsunterschied zwischen dem Rotations- (N_2 , O_2 und CO_2) und dem Partikel-Raman-Signal. Die Auswertung erfolgt in zwei Schritten: zunächst werden die Spektren mittels einer linearen Kombination aus den vorhandenen IHM-Spektren-Modellen (aus Kap. 4.2.2) und berechneten H_2 -Rotations-Raman-Spektren (siehe Berechnungsgrundlagen und -Parameter in Kap. 2) grob nachgebildet. Dies dient als Startwert und Vorwissen für eine nichtlineare Rekonstruktion basierend auf dem Bayes'schen Ansatz (Gewichtung anhand des Rauschlevels, Berücksichtigung von Vorwissen etc.), die die hier dargestellten Ergebnisse liefert.

Wie zu erwarten, nimmt die gemessene Gastemperatur mit steigender Reaktortemperatur zu (Abb. 4.14 **A**). Allerdings liegen die absoluten Werte der Gastemperatur deutlich unterhalb der Temperaturen der Reaktorwände. Die ermittelten Unsicherheiten sind aufgrund des starken Rotations-Raman-Signal im Vergleich zum Untergrundsignal bzw. Partikelsignal sehr gering.

Ein Erklärungsansatz liegt in der Strecke, die das Gas zwischen beheiztem Bereich und Probenvolumen zurücklegen muss, bei dem das Rohr nur von außen thermisch isoliert ist, aber nicht extra beheizt wird. Des Weiteren wird dem Aerosol im Sensor-Adapter der kühle Spülgasstrom zugesetzt. Dieser beträgt zwar nur ca. 6 % vom Gesamtgasstrom, wird aber direkt auf der optischen Achse zugegeben und beeinflusst somit das Temperatureergebnis hin zu niedrigeren Werten.

Der ermittelte Anteil der Rutil-Phase $w_{\text{R}}(T_{\text{R}})$ nimmt, wie in Abb. 4.14 **B**) dargestellt, mit steigender Reaktortemperatur T_{R} zunächst leicht von $w_{\text{R}}(773\text{ K}) = 0,16$ auf $w_{\text{R}}(973\text{ K}) = 0,07$ ab. Bei $T_{\text{R}} = 973\text{ K}$ ist in den Raman-Spektren (Abb. 4.12) kaum Partikel-Signal erkennbar, was sich auch direkt in einer erhöhten ermittelten Unsicherheit $\sigma_{w_{\text{R}}} = 0,05$ niederschlägt.

Einen Erklärungsansatz liefert die von Nakaso *et al.* [178] stammende Erkenntnis, dass sich die Partikelgröße bei solchen Heißwandsyntheseprozessen in Abhängigkeit der Reaktortemperatur einstellt. Bei circa $T_{\text{R}} = 973\text{ K}$ entstehen in der Arbeit von Nakaso *et al.* [178] die kleinsten Partikel. Wie in Kap. 2.2.3 dargestellt, besteht zudem ein linearer Zusammenhang zwischen Kristallgröße und Raman-Streuintensität (vgl. Gl. 2.29). Somit muss bei den kleinsten Partikelgrößen auch mit dem geringsten Raman-Signal gerechnet werden.

Bei höheren Reaktortemperaturen ($T_{\text{R}} \geq 1073\text{ K}$) nimmt der Rutilmassenanteil w_{R} bis auf $w_{\text{R}}(1373\text{ K}) = 0,43$ wieder zu. Die Unsicherheiten liegen in diesem Bereich bei

durchschnittlich $\sigma_{w_R} = 0,03$. Die Zunahme lässt sich durch den bevorzugten Phasenübergang von Anatas zu Rutil bei höheren Temperaturen erklären [60, 148].

Die Variation von \dot{V}_{LV} (Messreihe 2) beginnt bei den identischen Bedingungen des letzten Messpunkts von Messreihe 1. Die Reduzierung von \dot{V}_{LV} führt zur Verringerung der Durchflussgeschwindigkeit und somit zur Erhöhung der Verweilzeit τ im beheizten Teil des Reaktors von $\tau = 6,7s$ auf $\tau = 17s$.

Die gemessenen Gastemperaturen nehmen bei der Verringerung von \dot{V}_{LV} deutlich ab (vgl. Abb. 4.14 C)). Dies kann auf eine höhere Verweilzeit des Aerosols im „kalten“ Teil des Reaktors (zwischen beheiztem Teil und Probenvolumen) sowie einen erhöhten Anteil des kalten N_2 -Spülgasstroms zurückgeführt werden. Gleichzeitig erhöht sich der Rutilanteil w_R auf bis zu $w_R(\dot{V}_{LV} = 0 \text{ l/min}) = 0,9$. Die damit verknüpfte Unsicherheit verringert sich bis auf $\sigma_{w_R} = 0,01$ (vgl. Abb. 4.14 D)). Die Erhöhung der Verweilzeit τ ermöglicht hier einen fast vollständigen Phasenübergang von Anatas zu Rutil. Zusätzlich kommt es verstärkt zu Agglomerations- und Versinterungsprozessen, was zu größeren Partikeln bzw. Partikelagglomeraten führt. Dies könnte wiederum das relativ intensive Partikel-Signal (vgl. Abb. 4.13) und die daraus folgenden geringen Unsicherheiten erklären.

Versuche bei geringeren Bubbler-Temperaturen (ca. 373 K), wie sie im Regelfall im Betrieb dieses Reaktors genutzt werden [147, 157], führten zu keinem auswertbaren Raman-Signal aus der partikulären Phase und werden deshalb hier nicht dargestellt. Die Partikelkonzentrationen im dabei erzeugten Aerosol war nicht ausreichend, um vom eingesetzten Raman-Sensor detektiert werden zu können.

5 Multi-Parameter-Analyse in Flammen

In Kap. 4 wurden nicht-reaktive Aerosole bzw. das im Heißwandreaktor produzierte Aerosol erst deutlich nach der Reaktionszone untersucht. In diesem Kapitel werden im Gegensatz dazu Messungen mit dem gleichen Sensor in bzw. sehr kurz nach der Reaktionszone einer reaktiven Flamme dargestellt. Hierbei wurden die Versuche ohne beabsichtigte Partikelproduktion durchgeführt.

Die größte Herausforderung bei dieser Anwendung stellt das Eigenleuchten der Flamme dar, welches das Raman-Signal überlagert und somit zu zusätzlichen Unsicherheiten in der Auswertung führt. Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt deshalb auf der Hintergrundkorrektur sowie der Bestimmung bzw. der Verringerung der Unsicherheiten.

5.1 Brenner- und Messbedingungen

Die Raman-Messungen wurden an einem Brenner vom Typ McKenna durchgeführt, der eine laminare Flachflamme mit einem (mit Ausnahme der Randzonen) nahezu konstanten radialen Temperaturprofil ausbildet [179, 180]. Aufgrund dessen wird diese Art von Brenner häufig als Kalibrier- und Verifizierungsstandard für laseroptische Messverfahren verwendet [23, 181]. Der Brenner wird mit einem vorgemischten Brennstoff/Luft-Gasgemisch betrieben, das durch die wassergekühlte, poröse Bronzematrix (\varnothing 60 mm) strömt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methan/Luft-Gemische als Brenngase verwendet, welche Äquivalenzverhältnissen von $\phi = 1$ und $\phi = 0,8$ entsprechen. Die Gesamtdurchflussrate betrug konstant jeweils $10 \text{ l}_n/\text{min}$ (Normliter pro Minute, bezogen auf 273,15 K). Zusätzlich wurde die Flamme mit Hilfe eines Stickstoff-Hüllgasstroms von $15 \text{ l}_n/\text{min}$ von der Umgebung abgeschirmt, um Sauerstoffdiffusion und Luft-Aufnahme (*air entrainment*) in die Flamme zu verhindern. Zur weiteren Stabilisierung der Flamme war der Brenner mit einer Stabilisierungsplatte (\varnothing 60 mm) 26 mm über der Bronzematrix (Brenneraustritt) ausgestattet. Dieser spezifische Brenneraufbau sowie die Betriebsparameter wurden aus der Arbeit von Werblinski *et al.* [23] übernommen, um eine möglichst hohe Vergleichbarkeit der jeweiligen Ergebnisse zu erzielen.

Abbildung 5.1 zeigt eine schematische Darstellung des Brenners, die Applikation des Raman-Sensorkopfs (Details siehe Kap. 3.2) sowie die Verteilung der Messpositionen innerhalb der Flamme.

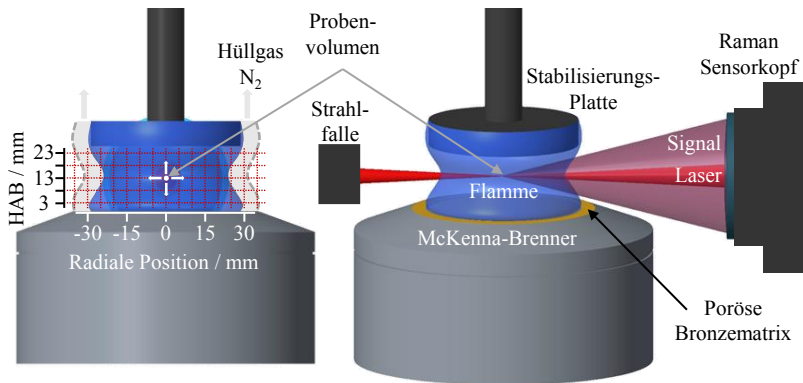


Abbildung 5.1: Versuchsaufbau; links: Frontansicht des Brenners mit Gitterindikatoren, die die Lage der Messpositionen innerhalb der Flamme zeigen (Gitternetzpunkte); rechts: Applikation des Raman-Sensorkopfs am Brenner (Seitenansicht)

Zum vertikalen und horizontalen Anfahren der Messposition innerhalb der Flamme war der Brenner auf einem motorisierten Linearverstärker montiert. Für beide Brennstoff/Luft-Äquivalenzverhältnisse wurden Raman-Punktmessungen jeweils an 75 gleichmäßig über den Flammenquerschnitt verteilten Messpositionen durchgeführt. Die Flamme wurde somit über ein Gitter mit einem vertikalen sowie horizontalen Abstand von jeweils 5 mm abgerastert. Wie in Abb. 5.1 (links) dargestellt, wurden die Messpositionen (axial bzw. vertikal in Flammenausbreitungsrichtung) bei 3 mm, 8 mm, 13 mm, 18 mm und 23 mm über dem Brenneraustritt (*height above burner* – HAB) platziert. In jeder Höhe wurden 15 radiale, horizontale Positionen (RP) von –35 mm bis +35 mm angefahren. Dabei entsprechen radiale Positionen von ± 35 mm (RP=35) Messpositionen außerhalb der Flamme, während die radialen Positionen von 0 mm (RP0) auf der Brennermittelachse liegen.

An jeder Messposition wurden für die drei Messkonfigurationen (1) Laseranregung bei 785,0 nm, (2) Laseranregung bei 785,25 nm und (3) reine Hintergrundspektrien (keine Laseranregung, nur Flammeneigenleuchten) jeweils 60 Spektren mit Integrationszeiten von 1 s pro Spektrum aufgenommen.

5.2 Rohspektren und Hintergrundkorrektur

Abbildung 5.2 **A**) zeigt gemittelte Rohspektren für $\phi=1$ an verschiedenen radialen Positionen (RP) in einer Höhe von 13 mm über dem Brennerauslass (HAB13), angeregt mit einer Wellenlänge von $\lambda_{L1} = 785,0$ nm. Der Spektralbereich, in dem das Rotations-Raman-Signal der Hauptspezies N_2 , O_2 und CO_2 für die bei diesem Brennertyp üblichen Verbrennungsbedingungen erwartet werden kann [23, 180] (vgl. Abb. 2.10), wird als ROI (*region of interest*) bezeichnet. Dieser ROI erstreckt sich hier von 787 nm bis 810 nm (bzw. 30 cm^{-1} bis 393 cm^{-1} bezogen auf Anregung bei 785,0 nm) und ist in Abb. 5.2 **A**) eingezeichnet. Abbildung 5.2 **B**) zeigt den ROI der gemittelten Rohspektren der drei Messkonfigurationen an der Messposition HAB13 und RP0. Der ROI gibt den für die Hauptauswertung verwendeten Spektralbereich an und umfasst eine Gesamtzahl von $k = 390$ Spektralpunkten (Pixel auf der CCD-Kamera), wobei ein Pixel einen Raman-shift-Bereich von etwa $0,93\text{ cm}^{-1}$ abdeckt.

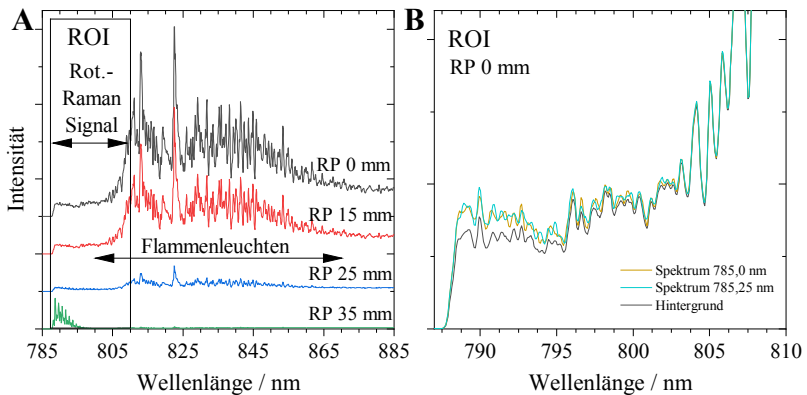


Abbildung 5.2: Gemittelte Rohspektren für HAB13 und $\phi = 1,0$: **A**) Spektren bei Laseranregung mit $\lambda_{L1} = 785,0$ nm für ausgewählte radiale Positionen (ROI gibt den Spektralbereich des Rotations-Raman-Signals an); **B**) ROI der Rohspektren für RP0 (mit und ohne Laseranregung)

In Abb. 5.2 **A**) ist der Einfluss der radialen Position auf die Rohspektren sichtbar. Außerhalb des Brenners (RP35) besteht das Spektrum hauptsächlich aus Rotations-Raman-Signal des kalten Hüllgases, während das detektierte Signal des Flammeneigenleuchtens mit zunehmender Nähe zum Zentrum des Brenners zunimmt. Bei RP15 und RP0 überwiegt das Flammeneigenleuchten deutlich im Vergleich zum Raman-Signal. Die stärksten Einflüsse, vor allem die intensitätsstarken Peaks, liegen dabei allerdings außerhalb des ROI. Innerhalb dessen ergibt sich nur ein vergleichsweise

flacher Hintergrund, der mit zunehmender Wellenlänge am oberen Rand des ROI ansteigt. Dies gilt auch für die anderen HABs und das zweite Äquivalenzverhältnis, wofür ähnliche Spektren aufgezeichnet wurden. Für HAB3 und HAB23 (in der Nähe der porösen Brennermatrix bzw. der Stabilisierungsplatte) wurde jedoch ein zusätzliches breitbandiges Hintergrundsignal vor allem im zentralen Bereich des Brenners beobachtet. Es wird angenommen, dass es sich dabei um Wärmestrahlung von heißen Teilen des Brennergehäuses bzw. der Stabilisierungsplatte handelt, da dieses breitbandige Hintergrundsignal bei allen Messkonfigurationen beobachtet wurde.

Wie aus diesen Beobachtungen ersichtlich ist, stellen das Flammenleuchten und das damit verbundene bzw. dadurch verursachte Rauschen, welche das eher schwache Raman-Signal überlagern, die Hauptherausforderung für die multivariate Spektralauswertung dar. Aus diesem Grund werden im Folgenden zwei Ansätze (BGS und SERDS) zur Untergrundunterdrückung bzw. –korrektur angewandt und verglichen. Die Grundlagen dieser zwei Methoden sind in Kap. 2.3.1 näher beschrieben.

Die folgenden zwei Gleichungen Gl. 5.1 und 5.2 verdeutlichen die Anpassung der in Abb. 2.7 graphisch dargestellten Prinzipien auf den hier betrachteten Anwendungsfall der Rotations-Raman-Messungen in einer laminaren, stöchiometrischen bzw. mageren Flachflamme.

Bei der einfachen Hintergrundsubtraktion (BGS) wird das korrigierte Raman-Spektrum $I_{\text{BGS}}^{\text{mess}}$ aus dem (bspw. mit 785,0 nm Laseranregung aufgenommenen) Raman-Spektrum $I_{\lambda_{L1}}^{\text{roh}}$ durch Subtraktion des gewichteten, reinen Hintergrundspektrums $I_{\text{BG}}^{\text{roh}}$ (ohne Laseranregung aufgenommen) berechnet:

$$I_{\text{BGS}}^{\text{mess}} = I_{\lambda_{L1}}^{\text{roh}} - I_{\text{BG}}^{\text{roh}} \cdot r_{\text{bi}} - p_2(\lambda, \mathbf{a}) \cdot \boldsymbol{\eta}_S \quad (5.1)$$

Der Gewichtungsfaktor r_{bi} (Hintergrundintensitätsverhältnis) berücksichtigt mögliche Abweichungen der Hintergrundintensität (z.B. durch das Flackern der Flamme). Zur zusätzlichen Hintergrundkorrektur wird für BGS eine Polynomfunktion 2. Ordnung $p_2(\lambda, \mathbf{a})$ mit den Polynomkoeffizienten $\mathbf{a} = a_0, \dots, a_2$, gewichtet mit dem Sensoreffizienzvektor $\boldsymbol{\eta}_S$ (siehe Kap. 2.3.2), verwendet.

Bei der SERDS-Methode wird anstelle eines reinen Hintergrundspektrums das Raman-Spektrum $I_{\lambda_{L2}}^{\text{roh}}$ (hier mit 785,25 nm Laseranregung aufgenommen) gewichtet von $I_{\lambda_{L1}}^{\text{roh}}$ abgezogen, um das SERDS-Spektrum $I_{\text{SERDS}}^{\text{mess}}$ zu erhalten:

$$I_{\text{SERDS}}^{\text{mess}} = I_{\lambda_{L1}}^{\text{roh}} - I_{\lambda_{L2}}^{\text{roh}} \cdot r_{\text{bi}} - p_4(\lambda, \mathbf{a}) \cdot \boldsymbol{\eta}_S \quad (5.2)$$

Analog zum BGS-Verfahren korrigiert r_{bi} Intensitätsänderungen des Flammenleuchtens, die während der Aufnahme von $I_{\lambda_{L1}}^{roh}$ oder $I_{\lambda_{L2}}^{roh}$ auftreten. Zur weiteren Korrektur wird eine Polynomfunktion 4. Ordnung $p_4(\lambda, \mathbf{a})$ mit $\mathbf{a} = a_0, \dots, a_4$ (gewichtet mit η_s) eingesetzt.

Die zusätzliche Polynomkorrektur wird, wie in Kap. 2.3.1 erläutert, im Allgemeinen bei BGS dann angewendet, wenn die Laseranregung zusätzlichen Hintergrund (d.h. breitbandige laserinduzierte Emissionen) erzeugt, der nicht in I_{BG}^{roh} vorhanden ist. Bei SERDS werden zusätzliche Polynomkorrekturen meist im Falle von Photobleichungseffekten notwendig. Im vorliegenden Fall der mageren/stöchiometrischen Verbrennung und der NIR-Anregung sind diese Effekte jedoch vernachlässigbar. In den Spektren der unterschiedlichen Messpositionen wird kein gemeinsamer zusätzlicher Hintergrund gefunden. Stattdessen ist in einigen, scheinbar zufälligen Spektren ein zusätzliches breitbandiges Hintergrundsignal vorhanden, unabhängig von der Laseranregung oder Messposition.

Dieser gelegentliche Hintergrund entsteht mutmaßlich durch die thermische Strahlung von Partikeln, die vereinzelt während des Verbrennungsprozesses auftreten (z.B. durch Gasverunreinigungen). Die verschiedenen Grade der Polynomkorrekturfunktionen wurden so gewählt, dass sie die beste Korrektur liefern und gleichzeitig den Auswertalgorithmus stabil halten. Dies ist besonders kritisch für die BGS-Methode, bei der Polynomkorrekturfunktionen höherer Ordnung oft zu einem abnormalen Abbruch des Minimierungsalgorithmus führten.

Im Gegensatz zu herkömmlichen SERDS-Anwendungen wird das Differenzspektrum I_{SERDS}^{mess} nicht wieder in ein "normales" Raman-Spektrum umgeformt. Stattdessen wird das Differenzspektrum direkt als Input für die Auswertung verwendet bzw. dieses durch Spektrensimulation nachgebildet.

Beispiele der beiden Hintergrundsubtraktionsmethoden sind in Abb. 5.3 (links: BGS; rechts: SERDS) für zwei verschiedene radiale Positionen in der Mitte (RP0) und außerhalb (RP35) des Brenners (HAB13; $\phi = 1$) dargestellt. Der Unterschied in der Form der beiden resultierenden Spektrentypen ist deutlich sichtbar: Während die Intensitäten der BGS-Spektren durchweg positiv sind (unter Vernachlässigung des Rauschens), schwingen die SERDS-Spektren um den Nullwert und ähneln den Ableitungen erster Ordnung der BGS-Spektren. Für die zentralen Messpositionen (RP0) nimmt der Rauschpegel σ_n zu größeren Wellenlängen hin erkennbar zu, was auf das dominante Hintergrund-Flammenleuchten zurückzuführen ist. Für niedrigere Wellenlängen ist das Rauschen bei RP0 nahezu konstant. Außerhalb der Flamme (RP35)

sind die detektierten Raman-Signale sehr stark bzw. der Hintergrund klein. Somit korreliert das Rauschen hier direkt mit der Signalintensität (vgl. Kap. 5.3.2).

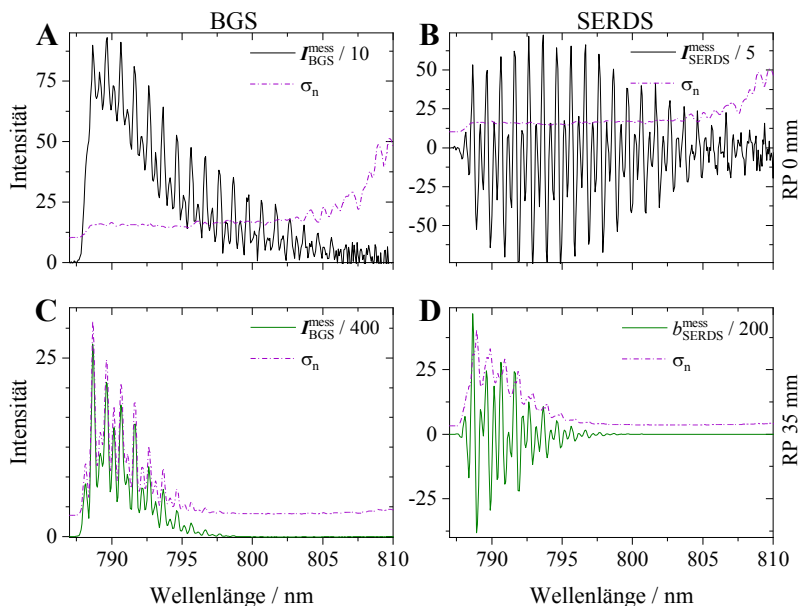


Abbildung 5.3: Hintergrundkorrigierte Rotations-Raman-Spektren (HAB13; $\phi = 1$) $I_{\text{BGS}}^{\text{mess}}$ (Spalte 1) und $I_{\text{SERDS}}^{\text{mess}}$ (Spalte 2) sowie deren jeweiliges berechnetes Rauschen σ_n an zwei ausgewählten radialen Positionen (RP0 Zeile 1, RP35 Zeile 2). Zur Darstellung von Signal und Rauschen auf der gleichen Achsenskala wurden die Raman-Spektren entsprechend den in den Legenden der Teilabbildungen angegebenen Faktoren (10,5, ...) skaliert.

5.3 Spektrenauswertung

Die Extraktion der relevanten Parameter aus den gemessenen Spektren erfolgt auch hier durch Rekonstruktion dieser gemessenen bzw. der hintergrundkorrigierten Spektren (BGS & SERDS). Zur Ermittlung der Parameterunsicherheiten und Parameterkorrelationen kommt die Bayes'sche Analyse (vgl. Kap. 2.3.3) zur Anwendung. Dazu werden folgende Komponenten benötigt: (1) die gemessenen Raman-Spektren I^{mess} , (2) ein Modell $A(\mathbf{x})$ zur Simulation theoretischer Raman-Spektren I^{sim} , (3) ein Rauschmodell zur Berechnung von σ_n , das verschiedene Rauschquellen einbezieht, sowie (4) möglichst umfangreiches Vorwissen bezüglich der Parameter \mathbf{x} .

Die Methoden zur Hintergrundkorrektur der gemessenen Spektren wurden bereits in Kap. 5.2 (Gl. 5.1 und 5.2) dargestellt. Wichtig im Kontext der Rekonstruktion der Spektren ist, dass die Hintergrundkorrektur dynamisch ist. Das heißt, in die Hauptrekonstruktion werden keine „fertigen“ hintergrundkorrigierten Spektren, sondern \mathbf{I}^{mess} als Funktion von r_{bi} und \mathbf{a} (also $\mathbf{I}_{\text{BGS}}^{\text{mess}}(r_{\text{bi}}, \mathbf{a})$ bzw. $\mathbf{I}_{\text{SERDS}}^{\text{mess}}(r_{\text{bi}}, \mathbf{a})$) übernommen.

5.3.1 Signalmodell

Das Modell $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ zielt darauf ab, so viele Faktoren wie möglich, die die spezifische Form und Intensitätsverteilung des Rotations-Raman-Spektrums beeinflussen, zu berücksichtigen. Dabei werden zunächst die molekülspezifischen Peak-Positionen und temperaturabhängigen Peak-Intensitäten anhand der in Kap. 2.2 angegebenen Gleichungen berechnet. Daraus werden Reinstoffspektren durch Integration der Peak-Breiten und -Formen sowie des Sensoreffizienzvektors η_S (nach Kap. 2.3.2) berechnet. Diese temperaturabhängigen Spektren $\mathbf{I}_{\text{N}_2}(T)$, $\mathbf{I}_{\text{O}_2}(T)$ und $\mathbf{I}_{\text{CO}_2}(T)$ werden, nach dem jeweiligen normierten Stoffmengenanteil x_i^n gewichtet, linear kombiniert, um ein Gemischspektrum \mathbf{I}_{mix} zu erhalten.

Der normierte Stoffmengenanteil x_i^n ist der Stoffmengenanteil einer Spezies in Bezug auf alle relevanten, signifikanten Rotations-Raman-aktiven Spezies:

$$x_i^n = \frac{x_i}{x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} + x_{\text{CO}_2}} \quad (5.3)$$

Der Grund für diese zusätzliche Definition ist, dass wie bereits in Kap. 2.2 und Kap. 3 dargelegt, einige gasförmige in der Flamme in geringen Konzentrationen enthaltene Verbindungen nicht (z.B. Methan) oder nur sehr schwach Rotations-Raman-aktiv (z.B. Wasserdampf) sind. Daneben werden im vorliegenden, für stöchiometrische/magere Flammen optimierten Signalmodell Signalbeiträge von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid vernachlässigt, können aber für die Untersuchung fetter Flammen einbezogen werden.

Die absolute Intensität des simulierten Gemisch-Raman-Spektrums muss auf die gemessene Intensität skaliert werden, was durch den Faktor r_{RSM} geschieht. Die exakte Anregungswellenlänge hat ebenfalls Einfluss auf die spektrale Lage der Peaks sowie auf den Einfluss des Sensoreffizienzvektors η_S (speziell durch die enthaltene Langpass-Filter-Kurve). Dies ist ebenfalls in die Modellfunktion eingearbeitet und die jeweilige Anregungswellenlänge λ_L Eingangsparameter von $\mathbf{A}(\mathbf{x})$.

Für die Simulation des SERDS-Signals werden zwei konventionelle Rotations-Raman-Spektren mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen berechnet und voneinander subtrahiert. Das zweite Spektrum wird dabei mit dem Hintergrundintensitätsverhältnis r_{bi} sowie dem Laserleistungsverhältnis r_{lp} skaliert.

Aufgrund von Flammenpulsation oder Flammenflackern (verursacht durch Umwelteinflüsse insbesondere in den Randzonen) und der relativ langen Signalintegrationszeit kann ein aufgenommenes Raman-Spektrum eine Überlagerung von Raman-Signalen von Molekülen mit sehr unterschiedlichen Temperaturen sein.

Voruntersuchungen auf der Basis von simulierten Raman-Spektren zeigen, dass sich das Rotations-SERDS-Spektrum bei einer fix definierten Temperatur T_m von einem Spektrum unterscheidet, welches auf einer normal verteilten Temperaturverteilung mit dem Mittelwert T_m und der Verteilungsbreite ΔT (entspricht einer Standardabweichung) basiert.

Abbildung 5.4 **A**) zeigt dies für den Fall von $T_m = 1000$ K und $\Delta T = 150$ K, berechnet für Luft mit für das verwendete Spektrometer üblichen Peak-Parametern. Das temperaturverteilte Spektrum ist eine Summe von Spektren innerhalb des Temperaturbereichs von $T_m \pm 2\Delta T$, gewichtet mit der Wahrscheinlichkeitsdichte der Normalverteilung und der Gasdichte für die jeweilige Temperatur. Im vorliegenden Beispiel beträgt die relative Abweichung 2,65 % (integrierte absolute Intensität der Differenz der beiden Spektren geteilt durch die integrierte absolute Intensität des Spektrums $\Delta T = 0$ K).

Abbildung 5.4 **B**) zeigt die zu erwartenden Abweichungen verallgemeinert in Abhängigkeit von T_m und ΔT . Wie zu sehen ist, nimmt die Abweichung mit größerem ΔT zu und mit höheren mittleren Temperaturen T_m ab. Zur besseren Abbildung der realen Bedingungen und zur Verringerung systematischer Modellfehler verwendet das Signalmodell folglich für die Berechnung der Raman-Spektren normal verteilte Temperaturverteilungen.

Außerdem ist ΔT ein wertvolles Maß für die Charakterisierung der Flamme und ihrer Stabilität und wird daher ebenfalls als relevante Größe (QoI) betrachtet. Für eine akurate Bestimmung von ΔT sind möglichst hohe Unterschiede zwischen temperaturverteiltem Spektrum und dem Spektrum mit $\Delta T = 0$ K vorteilhaft bzw. nötig. Ist der Einfluss von ΔT gering (blaue Bereiche in Abb. 5.4 **B**)) kann ΔT nicht bestimmt werden, bei wachsendem Einfluss von ΔT (grün, gelbe bis weiße Bereiche in Abb. 5.4 **B**)) wird die Bestimmung genauer.

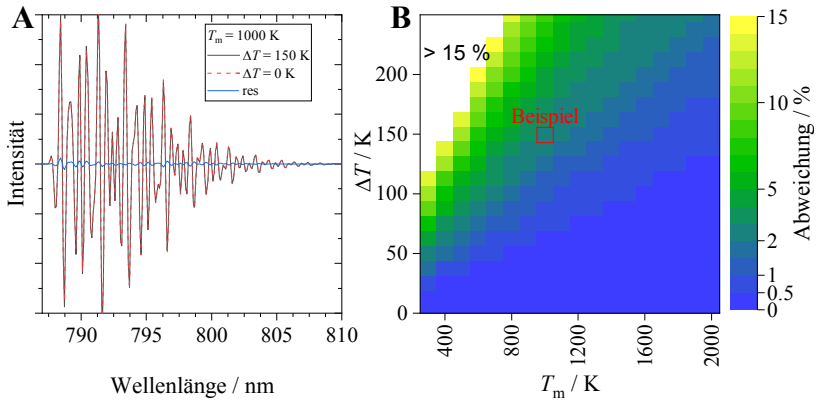


Abbildung 5.4: **A)** Simulierte SERDS-Spektren von Luft mit $T_m = 1000$ K: (schwarz) ohne Temperaturverteilung $\Delta T = 0$ K, (rot) mit Normalverteilung $\Delta T = 150$ K sowie (blau) das resultierende Differenzspektrum; **B)** Übersicht über die relative integrierte Spektralabweichung in Abhängigkeit von T_m und ΔT für Spektren mit und ohne Temperaturverteilung

Vorläufige Fit-Ergebnisse zeigten kleine Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen spektralen Positionen der Peaks. Die Korrektur möglicher Pixel-Wellenlängen-Kalibrierungsfehler des Spektrometers (impliziert durch seine quadratische Kalibrierungsfunktion) erfolgt durch eine zusätzliche Kalibrierungskorrekturfunktion entlang der spektralen Dimension mit der Form

$$\lambda_i' = c_0 + c_1 \cdot \lambda_i^2 \quad (5.4)$$

wobei c_0 , c_1 und c_2 somit zusätzliche Modellparameter darstellen (eine ideale Kalibrierung würde $c_0 = 0$ nm, $c_1 = c_2 = 1$ aufweisen).

Somit ergeben sich für die Parameter in \mathbf{x} insgesamt 5 QoI ($x_{N_2}^n$, $x_{O_2}^n$, $x_{CO_2}^n$, T_m , ΔT). Anzahl und Art der Störparameter werden nachfolgend beschrieben.

Alle anderen Modellparameter, wie z.B. die Molekülkonstanten aus Kap. 2.2 (inkl. Raman-Streuquerschnitten bzw. Polarisierbarkeitsanteilen) oder der Sensoreffizienzvektor η_s , werden als deterministisch betrachtet. Das heißt, sie sind im Model unveränderbar und spezifische Unsicherheiten werden vernachlässigt. Dafür wird ein genereller Modellfehler als zusätzliches Rauschen in das Rauschmodell einbezogen, das ebenfalls im folgenden Abschnitt erläutert wird.

5.3.2 Rauschmodell

Wie in Gl. 2.39 gezeigt, benötigt man für die Bayes'sche Analyse die Gewichtungsfaktoren $1/\sigma_n$. Damit wird das Residuum zwischen gemessenem und modelliertem Signal an jeder spektralen Position mit der dazugehörigen Unsicherheit gewichtet. Diese wird hauptsächlich durch Messrauschen, aber auch durch mögliche Modellfehler oder Fehler in den verwendeten Modellparametern verursacht. Das Rauschmodell ist somit genau genommen ein „Unsicherheitsmodell“.

Das Messrauschen ist eine Überlagerung aus thermischem Rauschen und Auslese-rauschen des CCD-Detektors, Schrotrauschen (*photon shot noise*) und anderem Rauschen wie z.B. Fluktuationen des Flammenleuchtens. Das Rauschen ist abhängig von der radialen Position, weshalb für jede RP ein eigenes Rauschmodell aufgesetzt wurde. Dazu wurde aus den je 60 Rohspektren für jede spektrale Position (Pixel) im ROI die Standardabweichung der Signalintensität berechnet. Dies ergibt einen gesonderten Rauschpegel $\sigma_{n,k}$ für jede spektrale Position k , wie in Abb. 5.3 dargestellt. Da Gl. 2.39 auf der Annahme von unabhängigem Messrauschen basiert, wurde die Kovarianzmatrix der Daten hinsichtlich des Rauschens analysiert. Die entsprechenden Korrelationen waren vernachlässigbar gering, weshalb das Rauschen (im Hinblick auf die spektrale Position) als unabhängig betrachtet werden kann.

Dagegen zeigt sich allerdings, wie in Abb. 5.5 zu sehen ist, eine deutliche Abhängigkeit des Rauschens σ_n sowohl von der mittleren Signalintensität (bezogen auf die 60 Rohspektren) als auch von der Messposition innerhalb der Flamme.

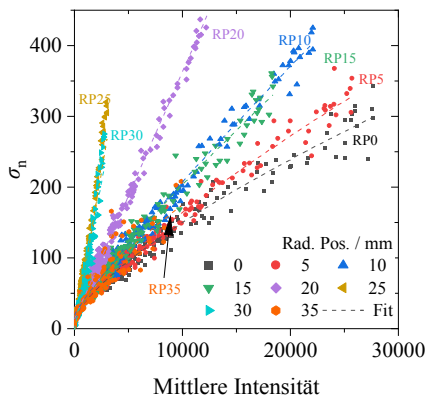


Abbildung 5.5: Verlauf des Rauschpegels σ_n einzelner spektraler Positionen (für HAB13) über der mittleren jeweiligen Signalintensität in Abhängigkeit von der radialen Position (RP)

Die resultierenden Kurven können über eine Potenzfunktion der Form $f(x) = a \cdot x^b + c$ nachgebildet werden, die für die robuste Berechnung des Anteils des Messrauschens innerhalb des Gesamtrauschmodells verwendet wird. Außerhalb des Brenners (RP35) und in der Mitte (RP0 und RP5) liegt der Exponent b der Kurven nahe bei 0,65. Dies weist darauf hin, dass das Schrotrauschen dort die Hauptrauschquelle ist, da reines Schrotrauschen eine Quadratwurzelfunktion ($b = 0,5$) ergeben würde. Abweichungen von der Quadratwurzelfunktion deuten darauf hin, dass das Schrotrauschen von anderen Rauschquellen, wie z.B. den Fluktuationen des Flammenleuchtens, überlagert wird. Von der Mitte zum Randbereich hin steigt der Exponent b bis zu einem Wert von ca. 1 (RP25 und RP30) an und zeigt eine steilere, lineare Abhängigkeit. Dieses Verhalten deutet insbesondere im Randbereich der Flamme auf das Flammenflackern als Hauptursache für das auftretende Rauschen hin.

Allgemeine Modellfehler und Modellunsicherheiten für die Modellierung von Rotations-Raman-Spektren auf der Grundlage der genannten Gleichungen wurden grob abgeschätzt. Dazu wurden unter bekannten Bedingungen Rotations-Raman-Spektren gemessenen, für diese spezifischen Bedingungen Spektren simuliert und die erhaltenen Spektren verglichen. Diese Analyse ergab einen durchschnittlichen Fehler von ca. 3 %, der zusätzlich zum Rauschmodell hinzugefügt wurde.

Im Bereich der Cut-On-Wellenlänge des Langpassfilters sind die Abweichungen noch zusätzlich erhöht, besonders im Bereich des größten Gradienten. Es zeigt sich eine Abhängigkeit von diesem Gradienten: je höher der Gradient, desto stärker die Abweichung des Modells in Bezug auf das gemessene Signal. Aus diesem Grund wurde dem Rauschmodell ein zusätzlicher Unsicherheitsanteil hinzugefügt, welcher vom Gradienten der Filterkurve abhängt und an der Stelle der höchsten Steigung sein Maximum von 5 % der modellierten Signalintensität aufweist.

5.3.3 Vorwissen

Wie in Kap. 2.3.3 beschrieben, wird Vorwissen je nach dessen Art unterschiedlich in die Analyse einbezogen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Kategorien von Vorwissen verwendet:

- (1) Streng definierte Limits für bestimmte Parameter (Wahrscheinlichkeitsverteilung innerhalb den Limits konstant, außerhalb 0)
- (2) Erwartungswert und Standardabweichung für bestimmte Parameter (Wahrscheinlichkeit normal verteilt)
- (3) Erwartungswert und Standardabweichung für eine mathematische Kombination bestimmter Parameter (Wahrscheinlichkeit normal verteilt)

Beispiele für Vorwissen nach Kategorie (1) sind die jeweiligen normierten Stoffmengenanteile von N_2 , O_2 und CO_2 . Diese können per Definition nur in einem Intervall zwischen 0 und 1 liegen. Für sie sind deshalb diese Werte als "harte Grenzen" uG (untere Grenze) und oG (obere Grenze) im Algorithmus gesetzt. Für T_m sind die harten Grenzen bei 293 K und 2000 K gesetzt. Die untere Grenze ist dabei die Umgebungstemperatur, unter die die Flammentemperatur niemals fallen kann, die obere Grenze eine Schätzung anhand von Literaturwerten. Die restlichen harten Grenzen in Tab. 5.1 basieren ebenfalls alle entweder auf Definitionen, physikalischen Gesetzen, Schätzungen oder Vorversuchen.

Vorwissen nach Kategorie (2) kann innerhalb der harten Grenzen ergänzt werden, aber auch für sich allein stehen. Beispiele hierfür sind die Laserwellenlängen λ_{L1} und λ_{L2} sowie das Laserleistungsverhältnis r_{lp} . Alle drei Parameter werden experimentell auf einen Erwartungswert eingestellt, allerdings ergeben sich hierfür vor allem bei der oftmaligen Wellenlängenveränderung Abweichungen. Diese Abweichungen können durch Vorversuche (z.B. mit *Wavelength-Meter* und *Power-Meter*) generell abgeschätzt werden, jedoch nicht während der Raman-Messung selbst.

Im Gegensatz dazu lassen sich für andere Parameter Vorwissen nach Kategorie (2) in Vorverarbeitungsschritten generieren, um die Stabilität der Hauptauswertung zu verbessern. Dazu wird bspw. eine vorläufige Hintergrundkorrektur nach Gl. 5.1 bzw. 5.2 (auf Grundlage des Spektralbereichs außerhalb des ROI) durchgeführt, aus der sich Vorwissen (Erwartungswert und Standardabweichung) bezüglich der Parameter r_{bi} und a ergeben. Aus den resultierenden untergrundkorrigierten vorläufigen Spektren wird auch das Vorwissen zum Raman-Intensitätsverhältnis r_{Rsm} gezogen. Vorwissen, das auf Vorverarbeitungsschritten basiert, ist in Tab. 5.1 mit dem Index "pre" gekennzeichnet.

Weiteres Vorwissen, z.B. zu den Parametern der Pseudo-Voigt-Profile ηv und w sowie den spektralen Kalibrationskorrekturkoeffizienten c wurden aus vorangegangenen Experimenten und Auswertungen entnommen.

Vorwissen nach Kategorie (3), d.h. Vorwissen über die Kombination verschiedener Parameter, wird analog zu Vorwissen nach Kategorie (2) eingebunden. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Ansatz für die Summe der normierten Stoffmengenanteile aller betrachteten Raman-aktiven Gase verwendet (CO wurde aufgrund der stöchiometrischen/mageren Verbrennung nicht berücksichtigt), für die mit einer sehr geringen Unsicherheit $x_{N_2}^n + x_{O_2}^n + x_{CO_2}^n = 1$ gilt. Somit ist der Erwartungswert für die Addition der Stoffmengenanteile $\mu_{pr,sumx} = 1$, die Unsicherheit dafür wird auf $\sigma_{pr,sumx} = 0,001$ gesetzt.

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Parameter x der Modellfunktion $A(x)$ und ihr jeweiliges Vorwissen.

Tabelle 5.1: Übersicht über Eingangsparameter der Modellfunktion $A(x)$ mit ihrem dazugehörigen Vorwissen: für Eingabeparameter mit normalverteiltem p_{pr} Erwartungswert μ_{pr} und Standardabweichung σ_{pr} sowie harte Grenzen uG und oG ; der Index "pre" markiert Vorwissen, das in Vorverarbeitungsschritten ermittelt wurde

x_i	Bezeichnung	μ_{pr}	σ_{pr}	uG	oG
$x_{N_2}^n$	Normierter Stoffmengenanteil N ₂			0	1
$x_{O_2}^n$	Normierter Stoffmengenanteil O ₂			0	1
$x_{CO_2}^n$	Normierter Stoffmengenanteil CO ₂			0	1
T_m	Mitteltemperatur			293 K	2000 K
ΔT	Temperaturverteilungsbreite	0 K	200 K	0 K	250 K
λ_{L1}	Erste Anregungswellenlänge	785,00 nm	0,02 nm		
r_{bi}	Hintergrundintensitäts- verhältnis	$r_{bi,pre}$	$\sigma_{r_{bi,pre}}$		
r_{Rsm}	Verhältnis Raman-Intensität Simulation/Messung	$r_{Rsm,pre}$	0,02 $r_{Rsm,pre}$	0,7 $r_{Rsm,pre}$	1,3 $r_{Rsm,pre}$
η_V	Pseudo-Voigt-Profil Gauß/Lo- rentz Gewichtungsfaktor	0,1	0,01	0	1
w	Pseudo-Voigt-Profile-Breite	2,3	0,02	2,2	2,4
c	Kalibrationskorrekturkoeffi- zienten	c_{pre}	$\sigma_{c,pre}$		
a	Polynomkoeffizienten zusätzli- che Hintergrundkorrektur	a_{pre}	$\sigma_{a,pre}$		
Zusätzlich für SERDS					
λ_{L2}	Zweite Anregungswellenlänge	785,25 nm	0,02 nm		
r_{lp}	Laserleistungsverhältnis	1	0,05	0,7	1,3

5.4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die unabhängigen Ergebnisse der Spektrenauswertung mit Hilfe der Hintergrundkorrekturmethode BGS und SERDS vorgestellt. Darauf baut die kombinierte BGS & SERDS Strategie auf, deren Ergebnisse abschließend mit experimentellen und simulierten Referenzdaten verglichen werden.

5.4.1 Spektrenrekonstruktion

Abbildung 5.6 zeigt gemessene Rotations-Raman-Spektren (farbige Linien) an ausgewählten radialen Positionen (HAB13, $\phi = 1$) für die beiden Methoden BGS und SERDS. Die schwarzen Diamanten stellen die simulierten Spektren am MAP dar.

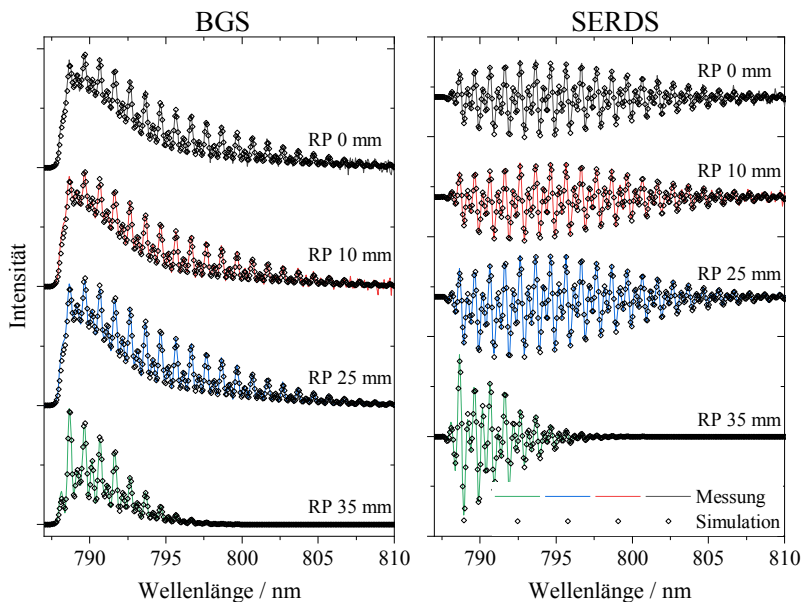


Abbildung 5.6: Hintergrundkorrigierte, gemessene Spektren (farbige Linien) und simulierte Spektren (Diamanten) für ausgewählte radiale Positionen (HAB13 und $\phi = 1$) in Abhängigkeit der Hintergrundkorrekturmethode (links: BGS, rechts: SERDS)

Unabhängig von der radialen Position bzw. der Methode ergibt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Spektren.

5.4.2 Gastemperaturen und –stoffmengenanteile

BGS & SERDS individuell

In Abb. 5.7 sind radiale Mitteltemperaturprofile T_m für verschiedene HABs bei $\phi = 1$ unter Verwendung der BGS- bzw. der SERDS-Methode angegeben. Die Fehlerbalken markieren die marginalisierte Unsicherheit (vgl. Kap. 2.3.3) von T_m an jeder Messposition.

Beide Methoden liefern qualitativ ähnliche Temperaturprofile, d.h. sie zeigen für RPs zwischen -20 mm und +20 mm flache Temperaturplateaus, die zu den Flammenrändern hin steil abfallen und bei RP-35 und RP+35 fast die Umgebungstemperatur erreichen. Darüber hinaus sind in Abb. 5.7 an den Flammenrändern die Flammentaille sowie die Verbreiterungswirkung der Stabilisierungsplatte sichtbar. Die mittleren Temperaturwerte der zentralen Plateaus zeigen eine deutliche Tendenz: Während sie in der unteren Flammenzone nahe der Brennermatrix am höchsten sind, nehmen sie mit der Höhe aufgrund von Strahlungswärmeverlust, Diffusion und *entrainment* kühlerer Gase ab. Die Abnahmerate nimmt im Nahbereich der Stabilisierungsplatte deutlich zu, da diese als Wärmesenke dient.

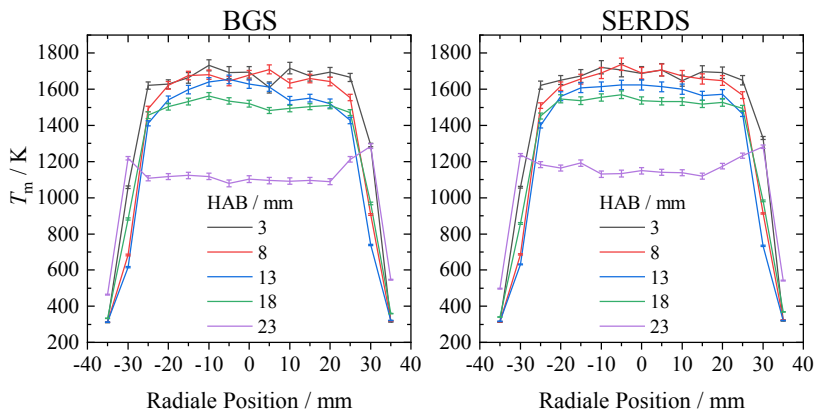


Abbildung 5.7: Gemessene Mitteltemperaturprofile T_m für $\phi = 1$ (links: BGS, rechts: SERDS). Die Fehlerbalken zeigen die marginalisierte Unsicherheit von T_m

Vergleicht man die Temperaturmittelwerte der beiden in Abb. 5.7 dargestellten Methoden, so ergibt die SERDS-Methode etwas homogenere und konstantere Temperaturprofile innerhalb des zentralen Plateaus als die BGS-Methode. Erstere entsprechen

den aus früheren Untersuchungen [23, 180] und theoretischen Überlegungen resultierenden Erwartungen besser. Die mittlere relative Unsicherheit von T_m in Abb. 5.7 ist für beide Methoden vergleichbar: 1,5 % für BGS (entspricht Unsicherheiten zwischen 18 K und 30 K für die verschiedenen HABs) und 1,6 % für SERDS (entspricht 17 K bis 34 K). In der Randzone (RP±30) und außerhalb der Flamme (RP±35) sind die berechneten Werte für die mittlere relative Unsicherheit von T_m bei beiden Auswertemethoden auf 0,6 % und 0,3 % gesunken. Das Flammenflackern in der Randzone beeinflusst daher nicht die Unsicherheit der mittleren Temperaturwerte T_m , sondern führt zu einer erhöhten Temperaturverteilungsbreite ΔT (siehe Abb. 5.10).

Analog zu den Temperaturkurven sind in Abb. 5.8 für $\phi = 1$ die Profile der normierten Stoffmengenanteile der Hauptgasbestandteile dargestellt. Auch hier ermitteln beide Methoden spezifische Plateaus für die einzelnen Fraktionen im mittleren Bereich der Flamme (RP-20 bis RP+20). Aufgrund der Stöchiometrie der Verbrennung ist der normierte Sauerstoffanteil $x_{\text{O}_2}^n$ nahe Null und steigt an den Rändern an (Einfluss der Umgebungsluft). Für diesen Anteil ergibt die SERDS-Methode eine mittlere Unsicherheit von 0,002. Die Unsicherheit von $x_{\text{O}_2}^n$ für BGS ist um etwa 50 % größer (0,003). Für den normierten Stickstoffanteil $x_{\text{N}_2}^n$ und den normierten Kohlenstoffdioxidanteil $x_{\text{CO}_2}^n$ gilt das Gegenteil. Hier berechnet die BGS-Methode plausible und genauere Werte, wobei zwei durch den Hüllgasstrom verursachte Peaks in den Stickstoffprofilen deutlich aufgelöst werden (RP-30 und RP30). Die mittleren BGS-Unsicherheiten des normierten Stickstoffanteils und des normierten Kohlendioxidanteils betragen 0,003 bzw. 0,002.

Im Gegensatz dazu erscheinen die mit SERDS berechneten Werte für diese beiden Fraktionen hoch korreliert, instabil und unsicher (SERDS-Mittelwert der Unsicherheiten für beide Fraktionen: 0,013). Die Hauptfehlerquelle in der SERDS-Methode liegt höchstwahrscheinlich in der Bestimmung des normierten CO_2 -Anteils. Dieses Phänomen lässt sich durch die SERDS-Signalsignatur von CO_2 erklären. Aufgrund der relativ kleinen Rotationskonstante von CO_2 (vgl. Tab. 2.1) liegen dessen Rotations-Raman-Linien (im Vergleich zu denen von Stickstoff und Sauerstoff) sehr dicht beieinander und erzeugen – in Kombination mit der Auflösung des verwendeten Spektrometers – auf der CCD-Kamera eine einzige Raman-Bande statt einzelner, unterscheidbarer Peaks (siehe Abb. 2.10 bzw. Abb. 3.6). Folglich übersteigt die Breite dieser Bande die Anregungsverschiebung von ca. 4 cm^{-1} bei weitem, was zu einem sehr geringen Signalanteil innerhalb des SERDS-Spektrums führt [113].

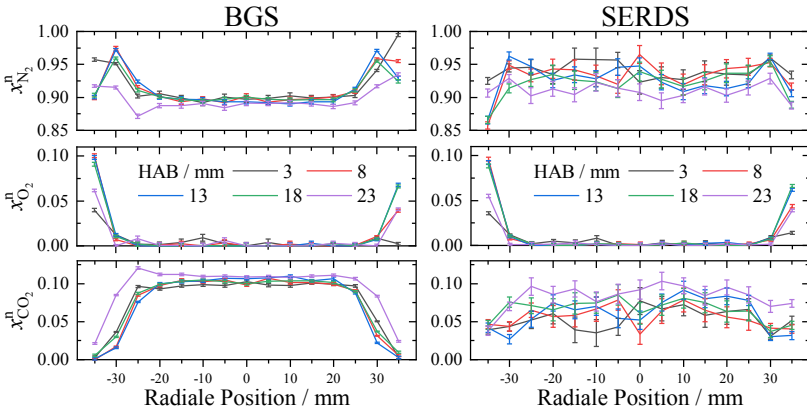


Abbildung 5.8: Normierte Stoffmengenanteilprofile der drei untersuchten Gasspezies für $\phi = 1$ (links: BGS, rechts: SERDS)

Für eine umfassendere Untersuchung dieser Ergebnisse liefern die Korrelationsmatrizen (vgl. Kap. 2.3.3) der beiden Methoden BGS und SERDS nützliche Informationen. Abbildung 5.9 zeigt die berechneten Korrelationsmatrizen für zwei ausgewählte radiale Positionen (RP-35 und RP0, beide bei HAB13), die interparametrische Abhängigkeiten innerhalb der jeweiligen Auswerteverfahren anzeigen und quantifizieren. Zur besseren Vergleichbarkeit der Korrelationsstärke werden in Abb. 5.9 lediglich die absoluten Korrelationswerte dargestellt.

Für die BGS-Methode zeigt Abb. 5.9 eine relativ starke Korrelation zwischen $x_{N_2}^n$ und $x_{O_2}^n$, sowie eine mittelstarke Korrelation dieser beiden Größen bezüglich $x_{CO_2}^n$. Im Gegensatz dazu sind bei Verwendung der SERDS-Methode $x_{N_2}^n$ und $x_{CO_2}^n$ stark korreliert, während $x_{O_2}^n$ mit den anderen Stoffmengenanteilen nahezu unkorreliert ist. Dies steht in Einklang mit den in Abb. 5.8 dargestellten Ergebnissen. Für BGS ist die mittlere Temperatur T_m mit allen normierten Stoffmengenanteilen korreliert, insbesondere mit $x_{CO_2}^n$, und zu einem recht großen Teil auch mit den Parametern (a_0, a_1, a_2) der zusätzlichen Polynom-Hintergrundkorrekturfunktion. Hier zeigt SERDS einen signifikanten Vorteil, da die Temperatur T_m mit Ausnahme von r_{Rsm} nahezu unkorreliert ist. Außerdem ist in der Randzone (z.B. RP30) die Korrelationsstärke zwischen T_m und ΔT erhöht.

Zusammenfassend zeigt die SERDS-Auswertemethode im Vergleich zu BGS eine höhere Eignung für die Bestimmung der mittleren Temperatur T_m , der Temperaturverbreitung ΔT und des normierten Sauerstoff-Anteils $x_{O_2}^n$. Für die Bestimmung

von $x_{\text{CO}_2}^n$ zeigt sich SERDS jedoch eher ungeeignet, was aufgrund der starken Korrelation der beiden Parameter auch die Bestimmung von $x_{\text{N}_2}^n$ beeinträchtigt. Vorteilhaft ist, dass dieser Nachteil der SERDS-Methode bei BGS nicht vorhanden ist. Hier wird $x_{\text{CO}_2}^n$ mit Ausnahme von T_m relativ unkorreliert bestimmt.

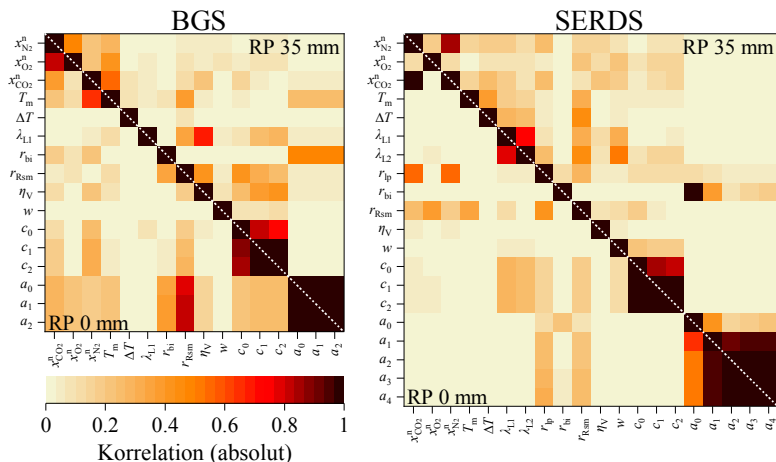


Abbildung 5.9: Korrelationsmatrizen für ausgewählte radiale Positionen bei HAB13 und $\phi = 1$ (links: BGS, rechts: SERDS). Obere rechte Dreiecke \blacktriangledown : außerhalb der Flamme (RP35); untere linke Dreiecke \blacktriangleleft : radiale Mittelposition (RP0)

BGS & SERDS kombiniert

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde ein kombiniertes BGS & SERDS-Verfahren entwickelt, das darauf abzielt, die Stärken der jeweiligen Methoden auszunutzen. Beide Methoden werden abwechselnd auf die Spektren einer Messposition angewendet. Dabei werden bestimmte Ausgangsparameter und deren Unsicherheiten von einer Methode auf die folgende übertragen und dort als Vorwissen eingebunden. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Ergebnisse konvergieren. Es werden nur QoI übertragen, keine Störparameter.

Die Abfolge beginnt mit der SERDS-Methode. Die durch SERDS ermittelten Parameter T_m und $x_{\text{O}_2}^n$ (einschließlich ihrer berechneten Unsicherheiten) werden an die BGS-Methode übergeben. Im Gegenzug wird der normierte CO_2 -Anteil $x_{\text{CO}_2}^n$ in das SERDS-Verfahren zurückgeführt. In der vorliegenden Auswertung wurde die Abfolge im Regelfall nach dem dritten SERDS-Schritt gestoppt, da dann das Abbruch-

kriterium erfüllt war: Die durchschnittliche Änderung der Werte der vier QoI (Stoffmengenanteile und Mitteltemperatur) lag unter 50 % der Unsicherheit der jeweiligen Größe. Das Ergebnis des letzten SERDS-Schritts stellt das Endergebnis des kombinierten BGS & SERDS-Verfahrens dar.

Die Ergebnisse des kombinierten BGS & SERDS-Verfahrens sind in Abb. 5.10 für die beiden Äquivalenzverhältnisse $\phi = 1$ (links) und $\phi = 0,8$ (rechts) zusammengefasst, ähnlich wie in Abb. 5.7 und Abb. 5.8.

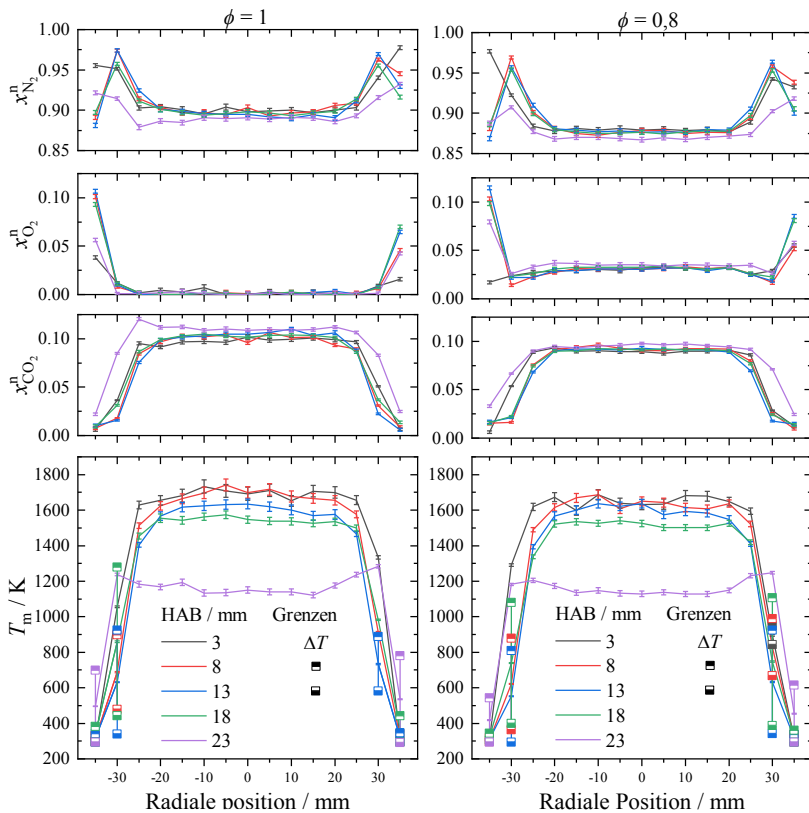


Abbildung 5.10: Normierte Profile der Stoffmengenanteile von N_2 , O_2 und CO_2 (oben) und gemessene Temperaturprofile (unten) T_m inkl. ΔT Grenzen im Randbereich der Flamme (links: $\phi = 1$, rechts: $\phi = 0,8$), ermittelt durch die kombinierte BGS & SERDS-Methode

Zusätzlich sind in den unteren Temperatur-Teilabbildungen die Grenzen der Temperaturverteilungsbreite ΔT durch die Balken markiert, die mit den kleinen Kästchen enden. Die dünnen Fehlerbalken stellen hingegen die (marginalisierten) Unsicherheit der mittleren Temperatur T_m dar. Die Temperaturverteilungsbreite ist nur an Stellen aufgetragen, an denen deren berechnete Unsicherheit von ΔT (siehe Tab. 9 und 10 im Zusatzmaterial von [9]) unter 100 K und damit deutlich unter der angenommenen Unsicherheit des Vorwissens von 200 K liegt (siehe Tab. 5.1). Dies ist nur in den Randzonen der Flamme der Fall, während im Flammenzentrum die erfassten Daten keine Informationen enthalten, die das Vorhandensein einer Temperaturverteilung unterstützen (vgl. Abb. 5.4 B)).

Der Vergleich der beiden Äquivalenzverhältnisse bezüglich der normierten Stoffmengenanteile zeigt deutlich den Sauerstoffüberschuss in der Flamme für das magere Äquivalenzverhältnis von $\phi = 0,8$. Entsprechend liegen die beiden übrigen Fraktionen $x_{N_2}^n$ und $x_{CO_2}^n$ etwas niedriger.

Bei HAB23 sind für $\phi = 0,8$ die zentralen Werte von $x_{O_2}^n$ gegenüber den anderen Höhen in gewissem Umfang erhöht (0,002-0,003). Ein ähnlicher Trend ist für die HAB23-Mittel- und Randwerte von $x_{CO_2}^n$ für $\phi = 1$ sichtbar (Erhöhung von 0,005-0,02). Die dazugehörigen HAB23-Werte ($x_{CO_2}^n$ für $\phi = 0,8$ und $x_{O_2}^n$ für $\phi = 1$) unterscheiden sich nicht signifikant von den Werten in anderen Höhen. Dies kann ein Hinweis auf Lufteintrag (*entrainment*) sein, was im mageren Fall von $\phi = 0,8$ zu höheren $x_{O_2}^n$ führt. Im stöchiometrischen Fall von $\phi = 1$ kann der Überschuss an Sauerstoff, der von einem möglichen Lufteintrag herrührt, zu einer erhöhten Oxidation von nicht vollständig oxidierten Spezies wie CO zu CO₂ führen, wodurch $x_{CO_2}^n$ erhöht wird.

Wie erwartet, sind die Temperaturen der mageren Flamme etwas niedriger (für den zentralen Bereich ca. 40 K) als die der stöchiometrischen Flamme. Dies ist besonders bei den unteren HABs sichtbar, während im oberen Bereich der Flamme die Abkühlung durch die Stabilisierungsplatte eine Konvergenz der jeweiligen Temperaturen bewirkt.

Die mittlere Unsicherheit einer bestimmten Größe für das kombinierte Verfahren ist nahezu gleich der Unsicherheit, die durch das jeweils "beste" Einzelverfahren erreicht wird (z.B. SERDS für T_m und $x_{O_2}^n$; BGS für $x_{N_2}^n$ und $x_{CO_2}^n$). Die mittleren Unsicherheiten für $\phi = 0,8$ sind etwa 15 % geringer als die von $\phi = 1$.

5.4.3 Vergleich mit Simulation und Literatur

In Tab. 5.2 ist ein Vergleich zwischen normierten Stoffmengenanteilen für beide Äquivalenzverhältnisse gegeben, einmal gemessen und einmal simuliert [182]. Die gemessenen normierten Stoffmengenanteile sind der Mittelwert der x_{MAP} -Werte an den zentralen Positionen (RP–20 bis RP+20) und deren Unsicherheit bei HAB13, die durch den kombinierten BGS & SERDS-Ansatz bestimmt wurden.

Für die Simulation der Stoffmengenanteile wurde das chemischen Gleichgewichtsprogramm Gaseq [182] eingesetzt. Es wurden für jedes Äquivalenzverhältnis je zwei Berechnungen durchgeführt: (1) unter adiabaten Bedingungen mit T_{ad} (von Gaseq bestimmt: $T_{\text{ad}} = 2226$ K für $\phi = 1$; $T_{\text{ad}} = 1997$ K für $\phi = 0,8$) und (2) unter den experimentell bestimmten Temperaturbedingungen T_{eq} (ebenfalls Mittelwerte der zentralen Positionen RP–20 bis RP+20 bei HAB13: $T_{\text{eq}} = 1660$ K für $\phi = 1$; $T_{\text{eq}} = 1630$ K für $\phi = 0,8$). Aus den berechneten Daten wurden anschließend die normierten Stoffmengenanteile mit Hilfe von Gl. 5.3 gebildet.

Tabelle 5.2: Vergleich von gemessenen (zentrale Mittelwerte bei HAB13 durch BGS & SERDS Methode) und berechneten normierten Stoffmengenanteilen (berechnet mit Gaseq [182] für adiabate Bedingungen T_{ad} und experimentell bestimmte Gleichgewichtsbedingungen T_{eq})

Spezies	$\phi = 1$				$\phi = 0,8$			
	gemessen		berechnet*		gemessen		berechnet*	
	$x_{i,\text{MAP}}$	$\sigma_{i,\text{MAP}}$	$x_{i,T_{\text{ad}}}$	$x_{i,T_{\text{eq}}}$	$x_{i,\text{MAP}}$	$\sigma_{i,\text{MAP}}$	$x_{i,T_{\text{ad}}}$	$x_{i,T_{\text{eq}}}$
$x_{\text{N}_2}^{\text{n}}$	0,896	0,0030	0,887	0,883	0,879	0,0026	0,865	0,863
$x_{\text{O}_2}^{\text{n}}$	0,001	0,0021	0,006	0,000	0,031	0,0020	0,044	0,045
$x_{\text{CO}_2}^{\text{n}}$	0,104	0,0018	0,107	0,117	0,091	0,0014	0,091	0,092

*Für $\phi = 1$: $T_{\text{ad}} = 2226$ K, $T_{\text{eq}} = 1660$ K; Für $\phi = 0,8$: $T_{\text{ad}} = 1997$ K, $T_{\text{eq}} = 1630$ K

Für die Interpretation der gemessenen Stoffmengenanteile ist wichtig zu berücksichtigen, dass (wie bereits unter 5.3.1 vermerkt) die molekülspezifischen Raman-Streuquerschnitte als statische Variablen unter Vernachlässigung ihrer Unsicherheiten in das Signal-Modell einfließen. Die Ergebnisse von Vorversuchen an vorgemischten Gasgemischen bei Umgebungstemperatur ($T = 293$ K) stehen in guter Übereinstimmung mit deren bekannten Stoffmengenanteilen. Dennoch muss mit Unsicherheiten in den Raman-Streuquerschnittswerten von 5 % – 10 % gerechnet werden [93], insbesondere weil die Streuquerschnittswerte unter verschiedenen Anregungs- und Umgebungsbedingungen ermittelt wurden. Die Streuquerschnittsunsicherheiten führen

direkt zu systematischen Unsicherheiten in den ausgewerteten Stoffmengenanteilen in der gleichen Größenordnung. Diese Unsicherheiten übersteigen die systematischen Unsicherheiten anderer spontaner Raman-Setups (z.B. [41]), die für N_2 auf 3 % und für CO_2 auf 4 % geschätzt werden. Aufgrund der Vernachlässigung der Querschnittunsicherheiten sollten die berechneten Stoffmengenanteilunsicherheiten als Präzision der Messmethode betrachtet werden. Im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Präzisionsniveaus (z.B. [41] 1 % für N_2 und 6 % für CO_2) sind die Stoffmengenanteilunsicherheiten für die kombinierte BGS & SERDS-Methode (0,4 % für N_2 und 1,7 % für CO_2 berechnet aus Tab. 5.2) relativ gering.

In Abb. 5.11 sind die mit der kombinierten BGS & SERDS-Methode ermittelten Gas-temperaturen Referenztemperaturwerten aus Werblinski *et al.* [23] gegenübergestellt. Letztere wurden durch N_2 -basierte kohärente anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (CARS) an einem baugleichen Brenner mit identischen Betriebsbedingungen ermittelt. Zur Bestimmung der mittleren Temperaturwerte und der jeweiligen Standardabweichung wurden für jede Position 50 Einzelschuss-CARS-Spektren ausgewertet.

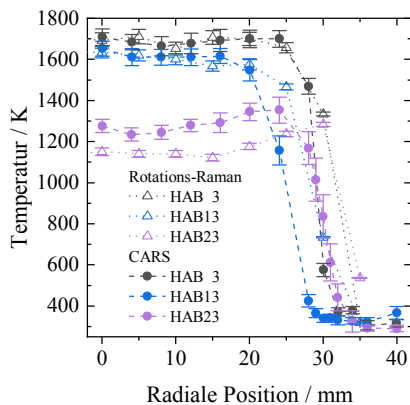


Abbildung 5.11: Vergleich der Temperaturprofile ($\phi = 1$) der Rotations-Raman-Methode BGS & SERDS und CARS-Messungen am baugleichen Brenner [23]

Bei HAB3 und HAB13 stimmen beide Methoden sowohl beim Vergleich des zentralen Flammenbereichs als auch des Randbereichs der Flamme sehr gut überein. Hier liegen die Werte der Rotations-Raman-Temperatur innerhalb der kombinierten Unsicherheiten beider Verfahren. Die Unsicherheiten des Rotations-Raman-Verfahrens (mittlere relative Unsicherheit der Temperatur $\sigma_{T_m} = 1,6\%$ im Flammenzentrum)

sind kleiner als die jeweiligen Standardabweichungen (ermittelt aus 50 Einzelschüssen) des CARS-Verfahrens (mittlere Standardabweichung im Flammenzentrum beträgt 2,7 %), die jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Definitionen nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Bei HAB23 ist im Zentralbereich ein relativ konstanter Versatz der Temperaturen der zwei Messtechniken zu beobachten, wobei die Rotations-Raman-Methode um etwa 100 – 150 K niedrigere Temperaturen ergibt. Zwei mögliche Erklärungen für diesen Unterschied könnten (1) leicht unterschiedliche Messpositionen im HAB sein, die aufgrund des hohen Temperaturgradienten nahe der Stabilisierungsplatte zu recht großen Temperaturdifferenzen führen würden, oder (2) eine ungleiche Montage der Stabilisierungsplatte, die unterschiedliche Wärmeströme und damit unterschiedliche Temperaturen nahe der Plattenoberfläche verursacht.

Weitere Abweichungen zwischen den Messungen sind für die Randbereiche zu finden: Die qualitative Temperaturverläufe sind sehr ähnlich, unterscheiden sich aber in ihrer radialen Lage. Die für diese Studie verwendete Flamme scheint eine breitere Form als die von Werblinski *et al.* verwendete Flamme zu haben, trotz der Verwendung gleicher Gasströme. Außerdem war die (in dieser Arbeit verwendete) Flamme nicht vollständig radialsymmetrisch (wie in Abb. 5.10 zu sehen). Gründe dafür könnten unterschiedliche Umgebungsbedingungen sein, wie z.B. die durch unterschiedliche Abgassysteme induzierten Gasströme oder unterschiedliche poröse Matrizen, die für das jeweilige Brennersystem verwendet wurden.

6 Temperaturmessung im Vergasungsreaktor

Im Rahmen des Kooperationsprojektes „Biomassevergasung in Mitteltemperaturplasma“ zwischen der Siemens AG, dem Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik (EVT) sowie dem Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT) der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg wurde die Raman-Spektroskopie zu Temperaturmessungen in einem mit Wasserdampf betriebenen Fallrohrreaktor zur Biomasse-Vergasung angewendet. Im Reaktor befindet sich ein Mitteltemperatur-Plasmabrenner, der die Umsatzrate der Biomassevergasung steigern soll. Dies konnte bereits durch unterschiedliche Studien bestätigt werden. Ziel der Gastemperaturmessung war es, den Wirkmechanismus, der zu den ermittelten Umsatzratensteigerungen führt, besser beschreiben und verstehen zu können. Die dahinterstehende Hauptfrage war, ob die Umsatzsteigerung auf der reinen Erhöhung der Gastemperaturen durch den Energieeintrag des Plasmas oder auf nicht-thermischen Plasma-Effekten (z.B. einer erhöhten Radikalbildung) basiert.

Zur Temperaturbestimmung im Reaktor werden an viele Stellen Standard-Messverfahren (Thermoelemente) eingesetzt, bspw. in den Dampfzuführungen oder an der Außenwand des Fallrohrs. An einigen entscheidenden Stellen im Gasstrom des Reaktors können diese allerdings nicht eingesetzt werden. Vor allem im Bereich des Plasmas besteht die Gefahr von elektrischen Übersprüngen. Dies würde die Messinstrumente beschädigen bzw. zerstören und die ablaufenden Prozesse im Reaktor beeinflussen. Auch in plasmafernen Bereichen wären die Messwerte aufgrund der Wärmestrahlung der Reaktorwände (vgl. Figure 4 in [19]) stark fehlerbehaftet, was nur schwer zu korrigieren wäre. Deshalb wurde auf optische Messtechniken (Raman- und Superkontinuum-Absorptionsspektroskopie) zurückgegriffen, die die genannten Nachteile nicht oder nur in geringem Maße aufweisen. Ein Teil des Reaktors ist optisch zugänglich (siehe Abb. 6.1). Die Messungen erfolgten ohne Beeinträchtigung der Prozesse im Reaktor. Insbesondere der Raman-Messaufbau wurde dabei so optimiert, dass sowohl die optischen Emissionen des Plasmas als auch die Wärmestrahlung der Reaktorwände einen möglichst geringen Einfluss auf die Messungen haben. Deshalb kam anstatt des in Kap. 3 dargestellten Raman-Aufbaus mit NIR-Laser-Anregung ein Raman-Messsystem mit Anregung im sichtbaren Bereich ($\lambda_L = 532 \text{ nm}$) zum Einsatz, dessen grundsätzlicher Aufbau aber nahezu identisch ist (vgl. Kap. 6.2). Informationen zum verwendeten IR-Absorptionsspektroskopieaufbau sind in den Veröffentlichungen von Werblinski *et al.* [23, 183] und Bahr *et al.* [8] gegeben.

6.1 Fallrohrreaktor und Betriebsbedingungen

Den Hauptbestandteil des Prüfstandes zur Biomassevergasung bildet der in Abb. 6.1 dargestellte Fallrohrreaktor. Dieser wird vertikal in eine Vorwärmzone, eine Fensterzone, eine Reaktionszone sowie eine (in Abb. 6.1 nicht gezeigte) Abbruchzone (*Quench-Zone*) eingeteilt. Um das gesamte Fallrohr (mit Ausnahme der Fenster) sind elektrische Heizelemente und eine Wärmeisolierung angebracht. Dies ermöglicht das Aufheizen des Reaktors auf bis zu $T_R = 1273$ K und stellt eine gleichmäßige Temperaturverteilung sicher. Das vorgeheizte Arbeitsmedium des Reaktors (Wasserdampf) wird am oberen Ende des Reaktors, aufgetrennt in einen Hauptdampfstrom (HD) sowie einen Nebendampfstrom (ND), in das Fallrohr geleitet. Beide Ströme durchlaufen die Vorwärmzone durch eine zusätzliche Rohrwand getrennt. Der Nebendampfstrom verläuft dabei direkt an den Heizelementen entlang und wird dementsprechend auf die Reaktortemperatur T_R gebracht. Der Hauptdampfstrom wird zentral durch das zusätzliche Rohr geleitet, in dem auch die Elektroden verlaufen und an dessen unterem Ende das Plasma gezündet wird (mittlere maximale Leistung $P_{Pl} = 1$ kW).

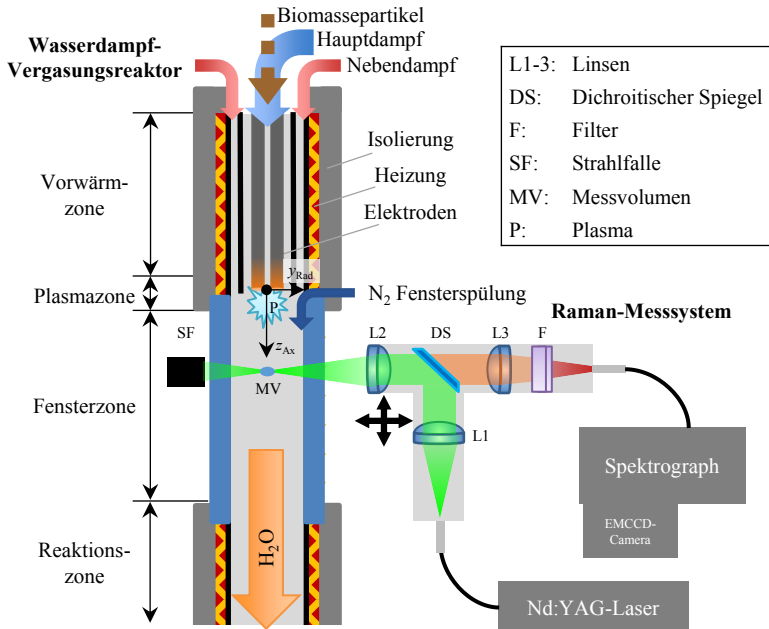


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des untersuchten Fallrohrreaktors zur Biomassevergasung mit integriertem Raman-Messsystem

In dieser Plasmazone werden beide Dampfströme zusammengeführt und bei Vergasungsbetrieb die Biomassepartikel zugegeben. Die optischen Temperaturmessungen fanden allerdings ohne die Zugabe von Biomasse statt. Unterhalb der Plasmazone schließt sich unmittelbar die Fensterzone an, die mit Hilfe zweier rechteckiger Quarzglasscheiben (Länge 500 mm, Breite 50 mm) den optischen Zugang zum Reaktor ermöglicht. Um bei Vergasungsbetrieb Ablagerungen an den Fenstern zu verhindern, wird eine Stickstoff-Fensterpülung eingesetzt (5-10 l_m/min), die auch bei den Temperaturmessungen aktiviert wurde, um möglichst gleichbleibende Bedingungen sicherzustellen. Für weitere Informationen zum Reaktor siehe Pang *et al.* [19].

Im Rahmen der optischen Temperaturmessungen wurden verschiedene Messreihen mit der Variation unterschiedlicher Parameter durchgeführt, die in Tab. 6.1 angegeben sind. Zunächst wurde eine einfache Temperaturrampe in 50 K Schritten gefahren, die als Kalibrierung bzw. als Verifikation der Spektrenauswertemethoden (siehe Kap. 6.3) genutzt wurde. Das Plasma sowie der Hauptdampfstrom waren dabei abgeschaltet. Der Nebendampfstrom (ND) wurde auf 2 kg/h eingestellt. Die Messposition bzw. die Lage des Messvolumens im Reaktor wurde konstant gehalten: Radial im Zentrum des Fallrohrs ($y_{\text{Rad}} = 0$ cm) und axial 15 cm unterhalb der Spitzen der Plasma-Elektroden ($z_{\text{Ax}} = -15$ cm). Diese Messposition wird im Folgenden als Referenzmessposition bezeichnet. Anschließend wurden zwei weitere Temperatur-Variations-Messreihen jeweils mit bzw. ohne Plasma bei angeschaltetem Hauptdampfstrom (HD) von 6 kg/h durchgeführt. Dessen Eingangstemperatur T_{HD} ist durch die an der Zuführung eingesetzten Materialien auf 658 K begrenzt. Des Weiteren wurden Variationen der Messposition (bei konstanter Reaktortemperatur) sowohl axial als auch radial ausgeführt. Auch hier wurde der Einfluss des Plasmas durch Zu- und Abschalten des Plasmas analysiert.

Tabelle 6.1: Versuchsbedingungen der unterschiedlichen Messreihen zur Temperaturbestimmung (wo keine Temperatur angegeben ist, war der betreffende Dampfstrom abgeschaltet)

Versuchsreihe	Plasmaleistung P_{Pl} / W	Dampftemperatur		Messposition	
		$T_{\text{R}} \approx T_{\text{ND}} / \text{K}$	T_{HD} / K	$z_{\text{Ax}} / \text{cm}$	$y_{\text{Rad}} / \text{cm}$
1) Kalibrierung	0	573 ... 1123 ¹	-	-15	0
2) Reaktortemperatur-Variation	0 880	773 ... 1123 ¹	658	-15	0
3) Axiale Variation der Messposition	0 880	1073	658	-15 ... -55 ²	0
4) Radiale Variation der Messposition	0 880	1073	658	-5	0 ... 8 ³

Schrittweite: ¹ 50 K, ² 5 cm, ³ 2 cm

6.2 Raman-Messsystem

Wie bei dem für die übrigen Untersuchungen dieser Arbeit eingesetzten NIR-Raman-Messsystem, erfolgt die Signalanregung und -sammmlung mit Hilfe eines kompakten Sensorkopfs (siehe Abb. 6.1), der mit dem Laser und dem Spektrograph jeweils über eine optische Faser verbunden ist. Als Laser kommt ein Dauerstrich-Nd:YAG Laser mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm und einer optischen Maximalleistung von 8 W zum Einsatz.

Die Fokussier- bzw. Sammellinse besitzt eine Brennweite von $f = 250$ mm. Da das zu detektierende Raman-Signal (symmetrische OH-Streckschwingung ν_1) spektral deutlich entfernt vom Rayleigh-Signal bzw. der Anregungswellenlänge liegt (zwischen 3580 cm^{-1} und 3670 cm^{-1} bzw. $657,2\text{ nm}$ und $661,1\text{ nm}$), kann in diesem Aufbau ein dichroitischer Spiegel zum Einkoppeln des Anregungslichts auf die optische Signalachse des Sensorkopfes verwendet werden. Dieser blockiert zusammen mit einem zusätzlichen Langpass-Filter das rückgestreute Rayleigh-Signal sowie Laserreflexionen am Reaktorfenster.

Zur Signalerfassung wird ein Shamrock i303 Spektrograph mit einem 2400 Linien/mm-Gitter, einem $50\text{ }\mu\text{m}$ Spalt und einer Newton EMCCD-Kamera verwendet. Um das thermische Detektorrauschen zu reduzieren, wird der CCD-Chip auf 213 K heruntergekühlt. Die spektrale Auflösung des Spektrographen betrug 5 cm^{-1} . Vor dem Spektrographeneingang ist ein zusätzlicher Bandpassfilter $650\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ (entspricht Transmission im Bereich von ca. 2925 cm^{-1} bis 3870 cm^{-1}) zur Unterdrückung von Wärmestrahlung angebracht. Für weitere Informationen zum des Raman-Messsystem siehe [8].

Die Integrationszeit eines einzelnen Spektrums betrug 10 s , wobei für jeden Messpunkt 30 Raman-Spektren aufgenommen wurden. Zusätzlich wurde an jedem Messpunkt vor der Raman-Messung ein Hintergrund-Spektrum ohne Laser-Anregung aufgezeichnet.

6.3 Spektrenauswertung

Wie bereits angedeutet, basiert die Temperaturbestimmung in diesem Anwendungsfall auf der ν_1 -Rotations-Vibrationsbande (RoVib-Bande), die das stärkste Raman-Signal von gasförmigem Wasser darstellt. Die Form der RoVib-Bande ist temperaturabhängig, wie Abb. 6.2 **B**) anhand simulierter Spektren (nach [85]) zeigt. Der dazugehörige spektrale Bereich von 3580 cm^{-1} bis 3670 cm^{-1} markiert die ROI.

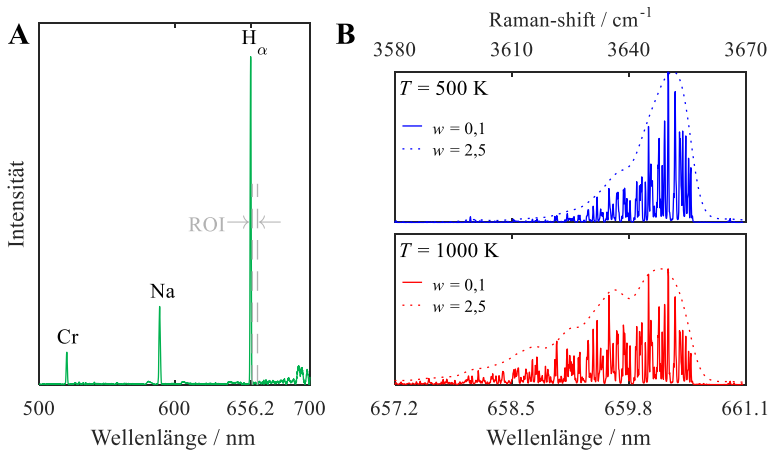


Abbildung 6.2: **A)** Plasma-Emissionsspektrum im Reaktor bei Wasserdampfbetrieb inkl. Raman-ROI; **B)** Simulierte Wasserdampfspektren im spektralen Bereich der H $_2$ O-RoVib-Bande für unterschiedliche Temperaturen und Pseudo-Voigt Halbwidths w

Um einen Einfluss des Plasmabetriebs auf die Raman-Messungen zu untersuchen bzw. auszuschließen, wurde mit dem Spektrographen das Emissionsspektrum des Plasmas bei Wasserdampfbetrieb aufgezeichnet ($T_R = 773$ K). Dabei zeigten sich im Bereich von 500 nm bis 700 nm drei signifikante Peaks (siehe Abb. 6.2 A)), die Chrom (Legierungselement des Plasmaelektrodenstahls 1.4841), Natrium (Herkunft unbekannt) und dem Wasserdampf (H_α) selbst zugeordnet werden können. Die Emissionslinie H_α liegt bei 656,2 nm und damit knapp unterhalb des ROI. Somit erfolgt die Auswertung unabhängig von der Plasma-Emission.

Da die Messungen nicht unter abgedunkelten Laborbedingungen, sondern direkt am Reaktor in einer offenen Versuchshalle durchgeführt wurden, konnten variierende Licht-Einflüsse (Sonnenlicht, Lampen, Reaktorstrahlung) am Detektor beobachtet werden. Die Hintergrund-Korrektur erfolgt anhand der BGS-Methode (vgl. Kap. 2.3.1). Anstelle von zusätzlichen Polynom-Korrekturen kommt hier eine kubische Spline-Korrektur zum Einsatz, die auf der Vorgabe von spektralen Positionen „vor“ und „hinter“ dem ROI basiert, an denen die Raman-Intensität wissentlich 0 ist und an denen die gemessene Intensität nicht stark von der Sensoreffizienz beeinflusst wird. Diese Methode ist im Vergleich zu Polynom-Korrekturen meist stabiler. Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel kommt hier kein Bayes'scher Ansatz zur Anwendung und die Hintergrund-Korrektur ist als Vorverarbeitungsschritt implementiert, welcher korrigierte Spektren liefert, die anschließend weiterverarbeitet

werden. Der Fokus hinsichtlich der Auswertung liegt dabei auf dem Vergleich verschiedener Methoden zur Extraktion der Gastemperatur aus den gemessenen Raman-Spektren unabhängig von der Hintergrundkorrektur-Methode. Diese Methoden beinhalten die Bildung von einfachen Signal-Verhältnissen bzw. geometrischen Banden-Charakteristika und deren Kalibrierung hinsichtlich der Temperatur sowie die Rekonstruktion der RoVib-Bande anhand von temperaturabhängigen Intensitätsgleichungen und Peak-Positionen aus Datenbanken (ohne Kalibrierung).

Aus den 30 Raman-Spektren, die für jede Messposition erfasst wurden, wurden jeweils 6 gemittelt und die daraus erhaltenen 5 Mittelwertspektren einzeln analysiert. Zur Abschätzung der Präzision der Messtechnik bzw. der einzelnen Spektrenauswertemethoden wird die einfache Standardabweichung der aus den 5 Spektren ermittelten Temperaturwerte herangezogen. Für Reaktortemperaturen von bis zu 1123 K besaßen die Spektren ausreichend hohe Signal-Rausch-Verhältnisse zur Bestimmung der Gastemperaturen. Für höhere Reaktortemperaturen überlagert insbesondere die Wärmestrahlung das Raman-Signal so stark, dass die Auswertemethoden keine vernünftigen Ergebnisse mehr liefern.

6.3.1 Methoden mit Kalibrierung

Bei diesen Auswerteverfahren werden die bei bekannten Dampftemperaturen (vgl. Kalibrier-Versuchsreihe Tab. 6.1) aufgezeichneten Raman-Spektren hinsichtlich einer charakteristischen Größe ausgewertet. Diese werden hier als spektrale „Position gleicher Intensität“ (SPGI) sowie Flächenverhältnis am „pseudo-isosbestischen Punkt“ (FPIP) bezeichnet (siehe Abb. 6.3 **A**). Aus deren Werten lässt sich über die bekannten Temperaturen eine Kalibrierkurve errechnen (siehe Abb. 6.3 **B**). Anhand der Spektren mit unbekanntem Temperaturen kann über deren charakteristische Größe und die invertierte Kalibrierkurve die Temperatur berechnet werden.

Spektrale Position gleicher Intensität (SPGI)

Vereinfacht gesprochen „verliert“ die Dampf-Raman-Bande, wie in Abb. 6.3 **A**) deutlich erkennbar, mit steigender Temperatur auf der rechten Seite an Intensität, „gewinnt“ aber auf der linken Seite Intensität hinzu (genau gegensätzlich zum Temperaturverhalten der Raman-Bande von flüssigem Wasser). Die spektrale Position, die die Fläche der Raman-Bande zu gleichen Teilen aufteilt, nimmt somit mit steigender Temperatur ab. Diese spektralen „Positionen gleicher Intensität“, in Abb. 6.3 **A**) durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet, stellen somit eine temperatursensitive charakteristische Größe dar und können über die Kalibrierung (Abb. 6.3 **B**) grüne Dreiecks-Datenpunkte) zur Extraktion der Temperaturinformation aus den Raman-Spektren genutzt werden.

Flächenverhältnis am pseudo-isosbestischen Punkt (FPIP)

Im Temperaturbereich zwischen 528 K und 587 K identifizierten Walraffen *et al.* für die (flächennormierten) Raman-Spektren von Wasserdampf bei $3648,5 \text{ cm}^{-1}$ einen isosbestischen Punkt, an dem sich alle Spektren (unabhängig von der Temperatur) schneiden [184].

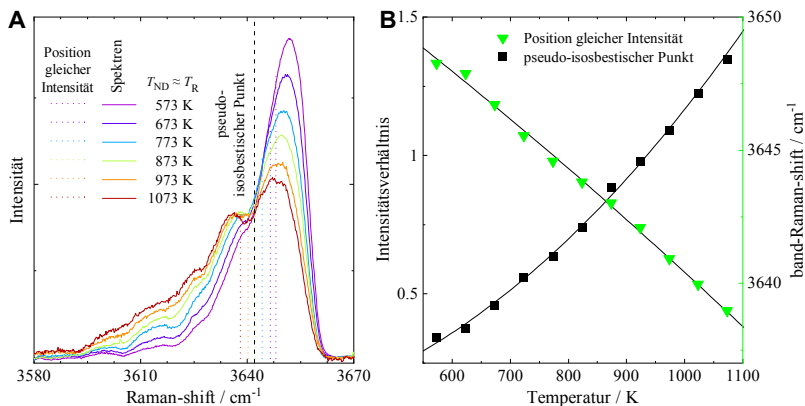


Abbildung 6.3: **A)** Gemessene, hintergrund-korrigierte und flächennormierte Raman-Spektren im Bereich der ν_1 -RoVib-Bande von Wasserdampf bei unterschiedlichen $T_{ND} \approx T_R$ inkl. jeweiliger spektraler Position des Punktes gleicher Intensität und pseudo-isosbestischer Punkt (für alle Spektren); **B)** Kalibrierwerte für beide Methoden in Abhängigkeit der Temperatur $T_{ND} \approx T_R$ und quadratische Kalibrierkurven

Die in Abb. 6.3 **A)** dargestellten flächennormierten Raman Spektren, die einen wesentlich breiteren Temperaturbereich abdecken, zeigen keinen eindeutigen Schnittpunkt, sondern einen Bereich von 3640 cm^{-1} bis 3644 cm^{-1} , in dem sich die flächennormierten Spektren schneiden bzw. sehr ähnliche Intensität aufweisen. Das Zentrum dieses Bereichs (3642 cm^{-1}) wird deshalb hier als pseudo-isosbestischer Punkt definiert. Da sich die integrierten Intensitäten links und rechts des pseudo-isosbestischen Punktes bei steigenden Temperaturen gegenläufig verhalten, ist ihr Verhältnis temperaturempfindlich und kann zur Temperaturbestimmung genutzt werden, wie in Abb. 6.3 **B)** als schwarze Quadrat-Datenpunkte gezeigt.

6.3.2 Spektrenrekonstruktion (ohne Kalibrierung)

Ähnlich wie in dieser Arbeit bereits für die reinen Rotations-Raman-Spektren gezeigt und angewendet, kann auch die ν_1 -RoVib-Raman-Bande des Wasserdampfes auf Grundlage quantenmechanischer Überlegungen analytisch in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Somit ist die Rekonstruktion der gemessenen Spektren durch Spektren-Simulation eine weitere Methode zur Temperaturbestimmung des Wasserdampfes, die im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten auch ohne explizite Temperatur-Kalibrierung funktioniert.

Die Vorgehensweise der Spektren-Simulation erfolgt analog zu den in Kap. 2 beschriebenen Schritten: Die spektralen Positionen der Einzelpeaks, die die gesamte ν_1 -RoVib-Raman-Bande bilden, werden aus den im Molekül vorhandenen Energiezuständen und den jeweiligen Übergangsregeln abgeleitet (vgl. Kap. 2.1.2 und 0). Die dazugehörigen Intensitäten hängen u.a. von der Besetzung des jeweiligen Ausgangsenergieniveaus sowie den Polarisierbarkeitseigenschaften ab (vgl. Kap. 2.2.2). Zur Berechnung des finalen simulierten Raman-Spektrums werden noch Peak-Verbreiterungsmechanismen sowie die spektrale Sensoreffizienz einbezogen (vgl. Kap. 2.3.2).

Da das Wassermolekül im Gegensatz zu den bisher betrachteten linearen Molekülen (insbesondere N_2 , O_2 und CO_2) einen gewinkelten Aufbau (symmetrischer Kreisell) besitzt, ist die Berechnung der Energiezustände bzw. der spektralen Positionen deutlich komplexer. Die ν_1 -RoVib-Raman-Bande setzt sich aus mehreren tausend Peaks zusammen, wie man ansatzweise anhand von Abb. 6.2 **B**) (für $w = 0,1$) erkennen kann. Aufgrund dessen basiert die Spektren-Simulation in dieser Arbeit auf einer von Avila *et al.* [85, 185] entwickelten Datenbank, die Informationen zu den Energiezuständen, deren temperaturabhängigen Zustandssumme (siehe Gl. 2.12) sowie die Übergangsstärken der einzelnen Raman-Übergänge beinhaltet. Die Methode wird hier deshalb als Avila-Datenbank-Simulation (ADS) bezeichnet.

Die Breite ($w = 2,5 \text{ cm}^{-1}$) und der Formfaktor ($\eta_V = 0,2$) der zur Peak-Verbreiterung eingesetzten Pseudo-Voigt-Profile wurde für alle Peaks als konstant angenommen, da bei atmosphärischem Druck die Profildbreite überwiegend von der spektralen Auflösung des verwendeten Spektrometers abhängt (Doppler-Verbreiterung wurde vernachlässigt). Da zudem die gemessenen sowie die simulierten Spektren flächennormiert in den Least-Square-Algorithmus eingehen, ist kein zusätzlicher Skalierungsfaktor nötig und somit die Temperatur T als die einzige QoI auch die einzige Variable in der Spektrenrekonstruktion. Für weitere Informationen bezüglich der Auswertemethode siehe [8], die auch ein Rekonstruktionsbeispiel enthält.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind die Temperaturmessergebnisse der unterschiedlichen Mess- bzw. Auswertemethoden für die in Tab. 6.1 aufgelisteten Versuchsreihen dargestellt.

6.4.1 Variation der Reaktortemperatur

In Abb. 6.4 sind die ermittelten Temperaturverläufe für die Versuchsreihen 1 und 2, d.h. bei Variation der Reaktortemperatur dargestellt. Die Messposition des Raman-Sensors betrug konstant $y_{\text{Rad}} = 0$ cm und $z_{\text{Ax}} = -15$ cm (Referenzmessposition), die SC-Absorptionsmessung wurde an der gleichen axialen Position durchgeführt.

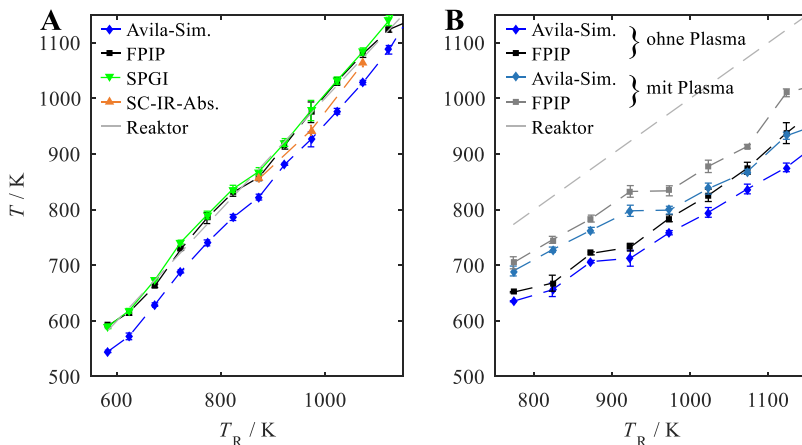


Abbildung 6.4: Gastemperaturen an der Referenzmessposition $y_{\text{Rad}} = 0$ cm und $z_{\text{Ax}} = -15$ cm in Abhängigkeit der Reaktortemperatur T_R : **A)** Vergleich der unterschiedlichen Raman-Auswertemethoden mit SC-Absorptionsmessung (Versuchsreihe 1): nur ND, kein Plasma); **B)** Einfluss des Plasmas auf Gastemperaturen (Versuchsreihe 2): ND und HD angeschaltet)

Abbildung 6.4 **A)** zeigt die Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertemethoden für Versuchsbedingungen, die den Kalibrierbedingungen entsprechen, d.h. Betrieb lediglich mit zugeschaltetem Nebendampfstrom ND. Generell ist dabei die hohe Präzision des Raman-Messverfahrens hervorzuheben, da die Standardabweichungen für fast alle Messpunkte 10 K nicht überschreiten. Wie erwartet, liegen die Temperaturen, die mit den gegen die Reaktortemperatur (Annahme $T_{\text{ND}} \approx T_R$) kalibrierten Methoden (SPGI und FPIP) ermittelt wurden, sehr nahe an den jeweiligen Reaktortemperaturen.

Die mit der kalibrationsfreien ADS ermittelten Temperaturen liegen relativ konstant ca. 40 – 50 K unterhalb derer der kalibrationsbasierten Verfahren. Dieser Effekt könnte auf Unsicherheiten im theoretischen Modell zurückzuführen sein. Da stets eine sehr akkurate Rekonstruktion der gemessenen Spektren erreicht werden konnte, ist diese Möglichkeit weniger wahrscheinlich. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass die für die Kalibrierung getroffene Annahme gleicher Wand- und Wasserdampf-temperatur $T_{ND} \approx T_R$ nicht zutreffend ist. Die tatsächliche Gastemperatur am Messpunkt lag höchstwahrscheinlich etwas niedriger als die Wandtemperatur, was auf Wärmeverluste an den Fenstern sowie auf die Fensterspülung zurückzuführen ist. Das eingeleitete Gas wird nicht vorgeheizt und besitzt eine vergleichsweise geringe Temperatur. Das genaue Ausmaß dieser Einflüsse ist jedoch unbekannt. Die mit der kalibrationsfreien Superkontinuum-Absorptionstechnik ermittelten Temperaturen unterstützen diese Erklärungsversuche, da sie ebenfalls niedrigere Werte ergeben.

In Abb. 6.4 **B)** ist der Einfluss des Hauptdampfstroms HD sowie des Plasmabetriebs auf die zentralen Gastemperaturen unterhalb der Elektrodenspitzen dargestellt. Aufgrund der relativ geringen Eingangstemperatur des HD werden die Gastemperaturen durch das Zuschalten des HD signifikant reduziert. Dies zeigt sich sowohl für die kalibrationsfreie ADS-Methode als auch für das FPIP-Verfahren. Dabei besteht unabhängig vom Plasmabetrieb ein Offset, welches von ca. 20 K bei geringen T_R auf ca. 30 K bei höheren T_R anwächst. Die durch den Energieeintrag des Plasmas hervorgerufene Temperaturerhöhung ist von T_R abhängig: Für T_R bis zu ca. 950 K liegt die Erhöhung bei ca. 70 K, darüber bei nur noch ca. 40 K. Dies lässt darauf schließen, dass die Reaktor- sowie die Elektrodentemperatur Einfluss auf den Plasmabetrieb haben. Die Erhöhungen liegen stets unterhalb des Wertes von 180 K, der zu erwarten wäre, wenn die eingebrachte elektrische Plasmaleistung von $P_{PI} = 880$ W vollständig in thermische Leistung umgewandelt werden würde. Dies bedeutet, nur 20 – 40 % der eingebrachten Energie wird direkt in thermische Energie umgewandelt.

6.4.2 Variation der Messposition

Durch Verschieben des Raman-Sensors wurden radiale und axiale Temperaturprofile bei konstanten Reaktorbedingungen (siehe Tab. 6.1 Versuchsreihen 3 und 4) aufgenommen und sind in Abb. 6.5 dargestellt. Auch hier liefert die FPIP-Methode stets systematisch höhere Temperaturen als ADS. Die radialen wie die axialen Temperaturprofile besitzen unabhängig vom Plasmabetrieb ihr Minimum jeweils an der Referenzmessposition (zentral mit dem geringsten Abstand zu den Plasma-Elektroden). Dies ist, wie bereits erwähnt, auf den relativ kalten Hauptdampfstrom sowie den maximalen Abstand von den heißen Reaktorwänden zurückzuführen. Mit steigendem radialen sowie axialen Abstand steigen die Temperaturen jeweils zunächst an.

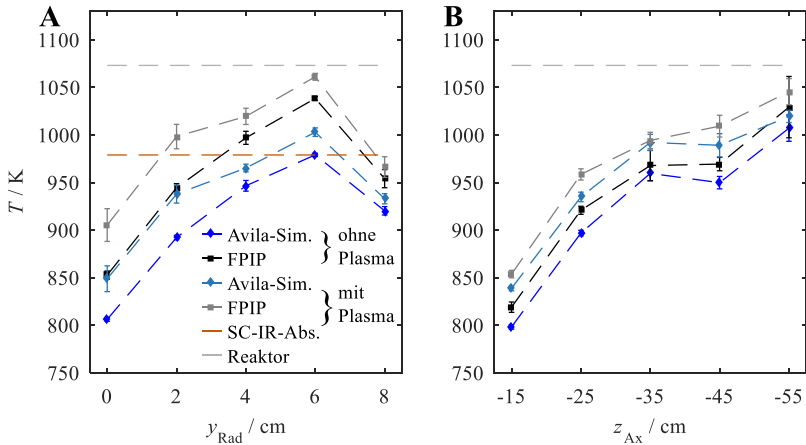


Abbildung 6.5: Gastemperaturprofile bei $T_R = 1073$ K, HD und ND angeschaltet: **A)** radial mit $y_{\text{Rad}} = 0 \dots 8$ cm und $z_{\text{Ax}} = -15$ cm; **B)** axial $y_{\text{Rad}} = 0$ cm und $z_{\text{Ax}} = -15 \dots -55$ cm

Die in Abb. 6.5 **A)** dargestellten radialen Temperaturprofile zeigen einen Anstieg bis zu $y_{\text{Rad}} = 6$ cm, gefolgt von einem leichten Abfall bei $y_{\text{Rad}} = 8$ cm. Der Anstieg kann dadurch erklärt werden, dass der Einfluss des heißen ND an radial weiter außenliegenden Messpositionen zunimmt. Der Abfall resultiert wahrscheinlich aus dem Einfluss des kalten N_2 -Spülgases in der Nähe des Fensters. Die SC-Absorptionsmessung liefert aufgrund des pfadintegrierenden Messprinzips eine Durchschnittstemperatur, die gut mit dem radialen Mittelwert der der FPIP-Methode übereinstimmt.

Der Vergleich der Temperaturwerte mit und ohne Plasma zeigt den lokalen Energieeintrag (erhöhte Gastemperatur) des Plasmas im Zentrum des Reaktors. Dort sind sowohl die Temperaturdifferenz als auch die Streuung der Messwerte maximal und nehmen zum Reaktorfenster hin ab. Die Streuung kann durch Instabilitäten im Plasmatrieb (schwankender Energieeintrag in das Gas) verursacht werden.

Die in Abb. 6.5 **B)** dargestellten axialen Temperaturprofile zeigen ein Annähern der Gastemperaturen an die Reaktortemperatur. Der Temperaturanstieg kann mit der steigenden Verweilzeit im Reaktor erklärt werden, während der sich das Gas kontinuierlich konvektiv und über Strahlungsenergieübertragung aufwärmt. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass der Durchmischungsgrad über die Strecke zunimmt. Da im Zentrum aufgrund des größten Einflusses des kühlen Hauptdampfstromes jeweils die niedrigste Temperatur herrscht, führt eine stärkere Durchmischung dort zu höheren Temperaturen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden innovative *inline* bzw. *in situ* Messverfahren für die multivariate Analyse von Gasphasenprozessen auf Basis der spontanen Raman-Spektroskopie entwickelt und deren Einsatz an exemplarischen Prozessen gezeigt. Die eingesetzten Messmethoden ermöglichen die punktweise, nicht-invasive Bestimmung von Gastemperaturen und -zusammensetzungen sowie die Quantifizierung von polymorphen, kristallinen Anteilen von Partikeln in Aerosolen.

Zur Ermittlung der relevanten Messgrößen (QoI) werden die aufgezeichneten Spektren anhand von mathematischen Spektren-Modellen rekonstruiert. Letztere besitzen als Eingangsvariablen die QoI, sowie weitere Variablen, welche lediglich der möglichst genauen Spektrennachbildung dienen. Die Extraktion der QoI aus den gemessenen Rohdaten anhand einer Spektrenrekonstruktion (inverse Analyse) wurde durch Ansätze aus der Bayes'schen Statistik weiterentwickelt. Die Bayes'schen Statistik erlaubt die Einbeziehung von Vorwissen bezüglich bestimmter Parameter (z.B. aus Vorversuchen oder Vorauswertungen) sowie Parameterrelationen. Dieser Ansatz verbessert die Robustheit und Genauigkeit der Auswertung. Des Weiteren können so direkt Informationen zu den Unsicherheiten der Ergebnisse sowie zu Parameterkorrelationen innerhalb der multivariaten Analyse gewonnen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen zwei fasergekoppelte Dauerstrich-(cw)-Raman-Sensorsysteme mit zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (532 nm und 785 nm) zum Einsatz. Das bereits vorhandene 532 nm-Raman-System (VIS-RS) musste lediglich anwendungsspezifisch angepasst werden (Einbau zusätzlicher Filter/Abschirmungen, etc.). Das 785 nm-Raman-System (NIR-RS) wurde von Grund auf für die Applikation an Gasphasenprozessen (insb. für die Aufnahme von Rotations-Raman-Signal) entwickelt und aufgebaut. Dies beinhaltete das konzeptionelle Design, den Aufbau, die Kalibrierung sowie die Charakterisierung eines neuartigen Spektrometers basierend auf holographischen Transmissionsgittern. Der neuentwickelte Sensorkopf bietet erstmals die Möglichkeit Raman-Signal bei sehr niedrigen Wellenzahlen (bis unterhalb von 60 cm^{-1}) mittels eines fasergekoppelten flexiblen Raman-Systems zu detektieren und erlaubt zusätzlich sehr hohe Anregungsleistungen sowie die Anwendung der *shifted-excitation-Raman-difference-spectroscopy* (SERDS)-Methodik.

Der modulare Aufbau des Gesamtsensorsystems weist viele Vorteile auf, wie z.B. die einfache Integration des robusten und mobilen Sensorkopfes in den zu untersuchenden Prozess, an dem nur ein einziger optischer Zugangspunkt benötigt wird. Gleichzeitig können die empfindlichen Geräte (Laser und Spektrometer) an einem sicheren Ort (z.B. von Wärmestrahlung abgeschirmt) betrieben werden. Außerdem sind für die Implementierung dieser Technik weder ein *Tracer* innerhalb der Gasphase noch eine anlagenspezifische Kalibrierung hinsichtlich Temperaturen oder Zusammensetzungen erforderlich.

Ausgehend von Messungen (NIR-RS) an Partikelpulvern der unterschiedlichen polymorphen Modifikation der Partikelsysteme TiO_2 , ZrO_2 und Fe_2O_3 wurden adaptive Raman-Signalmodelle der jeweiligen Modifikationen erstellt. Durch iterative Anpassung der relativen Raman-Streuquerschnitte der Kristallmodifikationen wurde für jedes Partikelsystem eine Kalibrierung durchgeführt. Die Bestimmbarkeit der polymorphen Anteile in Mischungen ist abhängig von der Spezifität (Unterscheidbarkeit) der Spektren sowie dem Verhältnis der einzelnen Raman-Streuquerschnitte.

Anhand zweier selbst-entwickelter Trockendispergiersysteme wurden Test-Aerosole generiert. So wurden Pulvergemische mit unterschiedlichen polymorphen Anteilen zunächst in einer abgeschlossenen Zelle mit Hilfe eines Ultraschall-Dispergierers in variierenden Gasphasen (Luft bzw. CO_2) dispergiert. Zur Erzeugung eines kontinuierlichen Aerosolstroms wurde ein Banddispergiersystem basierend auf einem Venturi-Ejektor eingesetzt. Die Ergebnisse der Raman-Messungen (polymorphe kristalline Anteile) standen in guter Übereinkunft mit den zu erwartenden Werten. Lediglich in den Randbereichen (insb. bei hohem Anteil der stark Raman-aktiven kristallinen Modifikation) kommt es zu systematischen Abweichungen.

Mit Hilfe eines speziellen Sensor-Adapters wurde das NIR-RS in ein Heißwandreaktorsystem für die Synthese von TiO_2 -Nanopartikeln basierend auf der Umsetzung des *Precursors* TTIP (Tetraisopropyltitanat) integriert. Hier wurden simultan die Gastemperatur sowie Kristallmorphologie der Partikel des erzeugten Aerosolstroms detektiert. Die mit Hilfe der Bayes'schen Analyse ermittelten Unsicherheiten der ermittelten Morphologieanteile betragen im Mittel ca. 3 %. Es zeigte sich deutlich der direkte (erwartbare) Zusammenhang zwischen Signalstärke und Unsicherheit. Für Betriebsparameter, die nicht für eine möglichst hohe Partikelproduktionsrate optimiert waren, lieferte der NIR-RS keine ausreichenden Partikelsignale. Eine Messung der Partikelmorphologie im Bereich der Standard-Betriebsparameter war somit nicht möglich.

Die minimale Nachweisgrenze des Sensors wurde bislang noch nicht explizit quantifiziert. Hier sind weiterführende Messungen mit sehr genau definierten bzw. charakterisierten Aerosolen (insb. bezüglich der Partikelkonzentration) notwendig. Eine Kombination mit Messtechniken, die Partikelkonzentrationen und -größen bestimmen (z.B. der scannende Mobilitätsgrößenanalysator SMPS), könnte hier zusätzliches Wissen bezüglich des Zusammenhangs zwischen Partikelgrößen und Raman-Signalintensitäten ermöglichen.

Daneben sind Verbesserungen am Raman-Sensor zur Erhöhung der Sensitivität möglich, wie der Einsatz von kürzerwelligen Lasern sowie Detektionsschemata mit größeren Detektionswinkeln. Die Entwicklung eines Sensor-Adapters mit Spülgas als *Co-Flow* um den Aerosolstrom würde eine Temperaturerfassung ohne den Einfluss der Vermischung ermöglichen.

Neben dem Einsatz in „kalten“ Aerosolen bzw. im Heißwandreaktor deutlich nach der Reaktionszone wurde das NIR-RS zur Analyse einer laminaren, nicht rußenden Flamme eingesetzt. Diese wurde zweidimensional abgerastert, d.h. die Messpunkte lagen in bzw. sehr nahe an der Reaktionszone. Der verwendete McKenna-Porenbrenner wurde ohne *Precursor* zur Partikelsynthese betrieben, kann dafür aber prinzipiell eingesetzt werden.

Die größte Herausforderung an dieses System stellt das Flammeneigenleuchten dar, das das Rotations-Raman-Signal überlagert. Der Hintergrundkorrektur kommt hierbei somit eine besondere Bedeutung zu, von der zwei unterschiedliche Arten angewendet und verglichen wurden: BGS (Hintergrundsubtraktion) und SERDS (Raman-Differenzspektroskopie mit verschobener Anregung). Die Vergleichsgrundlage bilden berechnete sowie aus der Literatur entnommene Referenzwerte sowie die Unsicherheiten und Korrelationen der Parameter aus der Bayes'schen Analyse. Darauf basierend wurde ein kombiniertes BGS & SERDS-Verfahren entwickelt, das die jeweils beste Evaluierungsmethode den jeweiligen QoI zuordnet.

Für die Gastemperaturen ergeben sich daraus eine geringe mittlere Unsicherheit von $\sigma_{T_m} = 1,6\%$ im Flammzentrum, was unterhalb der Standardabweichung für Messungen mit kohärenter anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (CARS) bei vergleichbaren Bedingungen liegt. Daneben lassen sich mit der Auswertemethode Temperaturverteilungen im Randbereich der Flamme bestimmen, die durch umweltbedingtes Flammenflackern bzw. -bewegung verursacht werden. Die Breite der Temperaturverteilung ΔT ist somit ein Maß für die Stabilität der laminaren Flamme. Des Weiteren bietet der Ansatz Chancen für eine Temperaturbestimmung in turbulenten Flammen um trotz der relativ langen Messzeiten Informationen über die Verteilung der vorherrschenden Temperaturen zu erhalten.

Die Unsicherheiten der Gasphasenspezieskonzentrationen sind ebenfalls sehr gering, allerdings im Vergleich zu simulierten Werten mit systematischen Fehlern behaftet, welche wahrscheinlich auf Unsicherheiten bzw. Fehler in der Bestimmung der Raman-Streuquerschnitte (aus Literatur entnommen) zurückzuführen sind. Daher ist zur Verbesserung der Genauigkeit der Bestimmung der Stoffmengenanteile für zukünftige Messungen eine genaue Bestimmung der spezifischen Rotations-Raman-Querschnitte unter Berücksichtigung möglicher Anregungswellenlängen- oder Temperaturabhängigkeiten notwendig.

Während in dieser Arbeit nur Messungen bei mageren und stöchiometrischen Verbrennungsbedingungen durchgeführt wurden, können das Messsystem und der allgemeine Ansatz grundsätzlich auch auf fette Bedingungen angewendet werden. Einschränkungen bezüglich des maximalen Äquivalenzverhältnisses für das hier verwendete Messsystem und mögliche Modifikationen hinsichtlich der Untergrundkorrektur müssen jedoch im Rahmen weiterer Experimente im Detail bewertet werden.

Mit Hilfe des VIS-RS wurde eine orts aufgelöste Temperaturbestimmung in einem dampfdurchströmten Fallrohrreaktor mit bis zu 1123 K Wandtemperatur durchgeführt. Parallel dazu kam ein IR-Absorptionsspektrometer zur Bereitstellung von Referenzwerten zum Einsatz. Das Ziel war die Bewertung bzw. das Erlangen eines genaueren Verständnisses des Einsatzes von Plasmen bei der Vergasung von Biomasse.

Es zeigte sich ein systematischer Offset zwischen Raman-Spektrenauswertemethoden basierend auf einer vorhergehenden Kalibrierung (FPIP und SPGI) und einer kalibrierfreien Spektren-Simulation (ADS). Mögliche Gründe hierfür wurden in Kap. 6 diskutiert. Für eine umfassende Bewertung der Genauigkeit der Raman-Messmethode bzw. der verschiedenen Auswertemethoden sind allerdings weitere Kalibrier- bzw. Referenzmessungen unter genau bekannten Bedingungen notwendig.

Die Raman-Messergebnisse zeigen eine hohe Präzision, was valide Aussagen über relative Temperaturänderungen und räumliche Temperaturverteilungen ermöglicht. Insbesondere der Vergleich der Gastemperaturen zwischen dem vollständig thermischen Betrieb (ohne Plasma) und dem Betrieb mit Plasma stellt bei der Bewertung der Vergasungsprozessbedingungen eine entscheidende Datengrundlage dar [19]. Zum einen zeigen die Messungen, dass sich die Gastemperatur in der Reaktionszone (unterhalb der Fensterzone) unabhängig vom Plasmabetrieb einstellt, d.h. die rein thermischen Bedingungen sind sehr ähnlich. Zum anderen spricht die Erkenntnis, dass nur ca. 20 – 40 % der eingebrachten Energie des Plasmas direkt in thermische Energie umgewandelt wird, deutlich für das Vorhandensein von nicht-thermischen Plasma-Effekten, die für die Umsatzsteigerung der Biomassevergasung verantwortlich sind.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Anwendbarkeit der gezeigten Sensor-Systeme aufgrund der - im Vergleich zu vielen anderen optischen Messsystemen - langen Integrationszeiten von einer Sekunde und mehr (pro Spektrum) auf relativ stationäre Prozesse beschränkt ist. Messungen an vergleichsweise trägen Reaktorsystemen wie den gezeigten Heißwandreaktoren sind möglich und sinnvoll. Für turbulente Systemen, wie sie z.B. in der Flammenspraypyrolyse zum Einsatz kommen, eignen sich die Sensoren weniger. Aufgrund der einfachen Integration, der direkten Einsetzbarkeit ohne die Zugabe von *Tracern* sowie der kalibrierfreien Anwendung bieten die Sensoren ein großes Potenzial für die Bereitstellung von Referenz- und Kalibrierdaten für komplexere Messsysteme (z.B. 2D-Messverfahren).

Darüber hinaus lassen sich die in dieser Arbeit gezeigten Datenanalyseverfahren (mit Ausnahme des SERDS-Verfahrens) auf optische Messsysteme mit unterschiedlichen Hardwarekomponenten, wie z.B. gepulsten Lasern, übertragen. Dies würde auf Kosten einer komplexeren Gestaltung des Sensoraufbaus die multivariate Untersuchung auch instationärer oder turbulenter reaktiver Gasphasenprozesse ermöglichen.

Somit kann diese Arbeit als Basis für erfolgreiche und verstärkte Nutzung der spontanen Raman-Spektroskopie als hilfreiches und zuverlässiges Werkzeug zur Analyse und Überwachung von Gasphasenprozessen dienen und allgemein zu einem umfassenderen Verständnis dieser Prozesse beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Heidenreich, H. Büttner, F. Ebert, Aerosole und ihre technische Bedeutung, *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003), 1787-1809.
- [2] A. Gutsch, M. Krämer, G. Michael, H. Mühlenweg, M. Pridöhl, G. Zimmermann, Gas-Phase Production of Nanoparticles, *KONA Powder and Particle Journal* 20 (2002), 24-37.
- [3] S. Li, Y. Ren, P. Biswas, S. D. Tse, Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics, *Progress in Energy and Combustion Science* 55 (2016), 1-59.
- [4] H. G. Wagner, Soot formation in combustion, *Symposium (International) on Combustion* 17 (1979), 3-19.
- [5] R. W. Kessler, Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis, John Wiley & Sons (2012).
- [6] M. Matzopoulos, Dynamic Process Modeling: Combining Models and Experimental Data to Solve Industrial Problems, in: Process Systems Engineering, M. Georgiadis; J. Banga; E. Pistikopoulos (Hrsg.) (2010), 1-33.
- [7] L. A. Bahr, T. Dousset, S. Will, A. S. Braeuer, *In situ* analysis of aerosols by Raman spectroscopy – Crystalline particle polymorphism and gas-phase temperature, *Journal of Aerosol Science* 126 (2018), 143-151.
- [8] L. A. Bahr, P. Fendt, Y. Pang, J. Karl, T. Hammer, A. S. Braeuer, S. Will, Temperature determination of superheated water vapor by rotational-vibrational Raman spectroscopy, *Optics letters* 43 (2018), 4477-4480.
- [9] L. A. Bahr, F. J. T. Huber, S. Will, A. S. Braeuer, Shifted-excitation rotational Raman spectroscopy and Bayesian inference for *in situ* temperature and composition determination in laminar flames, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (2020), 106996.
- [10] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Wiley (2006).
- [11] K. K. Akurati, Synthesis of TiO₂ Based Nanoparticles for Photocatalytic Applications, Cuvillier (2008).

- [12] A. N. Zolotko, N. I. Poletaev, J. I. Vovchuk, A. V. Florko, Nanoparticle Formation by Combustion Techniques, in: Gas Phase Nanoparticle Synthesis, C. Granqvist; L. Kish; W. Marlow (Hrsg.) Springer Netherlands Dordrecht (2004), 123-156.
- [13] S. E. Pratsinis, S. Vemury, Particle formation in gases: A review, *Powder Technology* 88 (1996), 267-273.
- [14] W. Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler, Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication, *Nanoscale* 2 (2010), 1324-1347.
- [15] H. Hahn, Gas phase synthesis of nanocrystalline materials, *Nanostructured Materials* 9 (1997), 3-12.
- [16] F. E. Kruis, H. Fissan, A. Peled, Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review, *Journal of Aerosol Science* 29 (1998), 511-535.
- [17] B. Buesser, S. E. Pratsinis, Design of nanomaterial synthesis by aerosol processes, *Annual review of chemical and biomolecular engineering* 3 (2012), 103-127.
- [18] A. Trubetskaya. Fast pyrolysis of biomass at high temperatures. Danmarks Tekniske Universitet, DTU, (2016).
- [19] Y. Pang, L. Bahr, P. Fendt, L. Zigan, S. Will, T. Hammer, M. Baldauf, R. Fleck, D. Müller, J. Karl, Plasma-Assisted Biomass Gasification in a Drop Tube Reactor at Atmospheric Pressure, *Energies* (2018).
- [20] P. Childs, J. Greenwood, C. Long, Review of temperature measurement, *Review of Scientific Instruments* 71 (2000), 2959-2978.
- [21] T. Seeger, Moderne Aspekte der linearen und nichtlinearen Raman-Streuung zur Bestimmung thermodynamischer Zustandsgrößen in der Gasphase, ESYTEC, Energie-und Systemtechnik GmbH (2006).
- [22] A. Farooq, J. Jeffries, R. Hanson, Sensitive detection of temperature behind reflected shock waves using wavelength modulation spectroscopy of CO₂ near 2.7 μm, *Applied Physics B* 96 (2009), 161-173.
- [23] T. Werblinski, F. Mittmann, M. Altenhoff, T. Seeger, L. Zigan, S. Will, Temperature and water mole fraction measurements by time-domain-based supercontinuum absorption spectroscopy in a flame, *Applied Physics B* 118 (2015), 153-158.
- [24] B. D. Stojkovic, T. D. Fansler, M. C. Drake, V. Sick, High-speed imaging of OH* and soot temperature and concentration in a stratified-charge direct-injection gasoline engine, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), 2657-2665.

-
- [25] H. Zhao, N. Ladommatos, Optical diagnostics for soot and temperature measurement in diesel engines, *Progress in Energy and Combustion Science* 24 (1998), 221-255.
- [26] H. Kronmayer, P. Ifeacho, C. Hecht, T. Dreier, H. Wiggers, C. Schulz, Gas-temperature imaging in a low-pressure flame reactor for nano-particle synthesis with multi-line NO-LIF thermometry, *Applied Physics B* 88 (2007), 373-377.
- [27] C. Schulz, V. Sick, Tracer-LIF diagnostics: quantitative measurement of fuel concentration, temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005), 75-121.
- [28] M. Aldén, A. Omrane, M. Richter, G. Särner, Thermographic phosphors for thermometry: A survey of combustion applications, *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011), 422-461.
- [29] E. Hertle, S. Will, L. Zigan, Characterization of YAG: Dy, Er for thermographic particle image velocimetry in a calibration cell, *Measurement Science and Technology* 28 (2017), 025013.
- [30] S. P. Kearney, R. W. Schefer, S. J. Beresh, T. W. Grasser, Temperature imaging in nonpremixed flames by joint filtered Rayleigh and Raman scattering, *Applied Optics* 44 (2005), 1548-1558.
- [31] D. Müller, R. Pagel, A. Burkert, V. Wagner, W. Paa, Two-dimensional temperature measurements in particle loaded technical flames by filtered Rayleigh scattering, *Applied Optics* 53 (2014), 1750-1758.
- [32] M. C. Drake, G. M. Rosenblatt, Rotational Raman scattering from premixed and diffusion flames, *Combustion and Flame* 33 (1978), 179-196.
- [33] J. Kojima, Q.-V. Nguyen, Single-shot rotational Raman thermometry for turbulent flames using a low-resolution bandwidth technique, *Measurement Science and Technology* 19 (2007), 015406.
- [34] A. Lo, G. Cléon, P. Vervisch, A. Cessou, Spontaneous Raman scattering: a useful tool for investigating the afterglow of nanosecond scale discharges in air, *Applied Physics B* 107 (2012), 229-242.
- [35] A. Sepman, V. Toro, A. Mokhov, H. Levinsky, Determination of temperature and concentrations of main components in flames by fitting measured Raman spectra, *Applied Physics B* 112 (2013), 35-47.
- [36] G. Tejada, B. Maté, J. M. Fernández-Sánchez, S. Montero, Temperature and density mapping of supersonic jet expansions using linear Raman spectroscopy, *Physical review letters* 76 (1996), 34.

- [37] A. Hosseinnia, E. Nordström, H. Fatehi, J. Bood, P. E. Bengtsson, Rotational CARS thermometry and concentration measurements in ethane-nitrogen mixtures using Fourier analysis, *Journal of Raman spectroscopy* 49 (2018), 1096-1108.
- [38] M. P. Thariyan, A. H. Bhuiyan, S. E. Meyer, S. V. Naik, J. P. Gore, R. P. Lucht, Dual-pump coherent anti-Stokes Raman scattering system for temperature and species measurements in an optically accessible high-pressure gas turbine combustor facility, *Measurement Science and Technology* 22 (2010), 015301.
- [39] M. Lachner, F. Winter, A. K. Agarwal, (Hrsg.), Combustion Diagnostics and Pollutants, *Handbook of combustion*, Wiley-VCH (2010), Bd. 2.
- [40] C. Wei, D. I. Pineda, C. S. Goldenstein, R. M. Spearrin, Tomographic laser absorption imaging of combustion species and temperature in the mid-wave infrared, *Optics Express* 26 (2018), 20944-20951.
- [41] W. Meier, R. S. Barlow, Y. L. Chen, J. Y. Chen, Raman/Rayleigh/LIF measurements in a turbulent CH₄/H₂/N₂ jet diffusion flame: experimental techniques and turbulence-chemistry interaction, *Combustion and Flame* 123 (2000), 326-343.
- [42] J. Engström, J. Nygren, M. Aldén, C. Kaminski, Two-line atomic fluorescence as a temperature probe for highly sooting flames, *Optics letters* 25 (2000), 1469-1471.
- [43] D. Geyer, A. Dreizler, J. Janicka, A. Permana, J. Chen, Finite-rate chemistry effects in turbulent opposed flows: comparison of Raman/Rayleigh measurements and Monte Carlo PDF simulations, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005), 711-718.
- [44] D. W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Applied Spectroscopy* 66 (2012), 347-419.
- [45] Y. Zhang, G. Xiong, S. Li, Z. Dong, S. G. Buckley, D. T. Stephen, Novel low-intensity phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy of TiO₂ nanoparticle aerosols during flame synthesis, *Combustion and Flame* 160 (2013), 725-733.
- [46] Partikelgrößenanalyse mit klassischen Technologien. Sympatec GmbH, <https://www.sympatec.com/de/> (Abrufdatum 31.07.2020),
- [47] B. Ofner, Phase doppler anemometry (PDA), in: *Optical Measurements*, (Hrsg.) Springer (2001), 139-152.
- [48] C. Sioutas, Evaluation of the measurement performance of the scanning mobility particle sizer and aerodynamic particle sizer, *Aerosol Science & Technology* 30 (1999), 84-92.

-
- [49] Z. L. Wang, Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), 1153-1175.
- [50] M. Hofmann, B. F. Kock, T. Dreier, H. Jander, C. Schulz, Laser-induced incandescence for soot-particle sizing at elevated pressure, *Applied Physics B* 90 (2008), 629-639.
- [51] F. J. T. Huber, S. Will, K. J. Daun, Sizing aerosolized fractal nanoparticle aggregates through Bayesian analysis of wide-angle light scattering (WALS) data, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 184 (2016), 27-39.
- [52] F. Babick, L. Hillemann, M. Stintz, T. Dillenburger, M. Pitz, A. Hellmann, S. Antonyuk, S. Ripperger, F. J. T. Huber, S. Will, R. Wernet, M. Seipenbusch, M. Gensch, A. Weber, D. Kiesler, E. Kruis, R. Friehmelt, B. Sachweh, Multiparameter Characterization of Aerosols, *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018), 923-936.
- [53] B. Ingham, X-ray scattering characterisation of nanoparticles, *Crystallography Reviews* 21 (2015), 229-303.
- [54] R. Djenadic, G. Akgül, K. Attenkofer, M. Winterer, Chemical Vapor Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0-0.50$) Particles by X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), 9207-9215.
- [55] M. H. Chiu, E. J. Prenner, Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions, *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences* 3 (2011), 39-59.
- [56] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 16 (1996), 161-221.
- [57] L. E. Marbella, J. E. Millstone, NMR techniques for noble metal nanoparticles, *Chemistry of materials* 27 (2015), 2721-2739.
- [58] X. Guo, M. Wagner, A. Gutsche, J. Meyer, M. Seipenbusch, H. Nirschl, Laboratory SWAXS combined with a low-pressure impactor for quasi-online analysis of nanoparticles generated by spark discharge, *Journal of Aerosol Science* 85 (2015), 17-29.
- [59] L. Hsu, C. She, Real-time monitoring of crystallization and structural transformation of titania films with Raman spectroscopy, *Optics letters* 10 (1985), 638-640.
- [60] W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 66 (1998), 621-627.

- [61] W. Zhang, Y. He, M. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals, *Journal of Physics D: Applied Physics* 33 (2000), 912.
- [62] X. Liu, M. Smith, S. Tse, In situ Raman characterization of nanoparticle aerosols during flame synthesis, *Applied Physics B* 100 (2010), 643-653.
- [63] E. Kemsley, Discriminant analysis of high-dimensional data: a comparison of principal components analysis and partial least squares data reduction methods, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 33 (1996), 47-61.
- [64] L. Pan, P. Pipitsunthonsan, C. Daengngam, S. Channumsin, S. Sreesawet, M. Chongcheawchamnan, Method for classifying a noisy Raman spectrum based on a wavelet transform and a deep neural network, *IEEE Access* 8 (2020), 202716-202727.
- [65] L. Nørsgaard, A. Saudland, J. Wagner, J. P. Nielsen, L. Munck, S. B. Engelsen, Interval partial least-squares regression (i PLS): A comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy, *Applied Spectroscopy* 54 (2000), 413-419.
- [66] C. Penido, L. Silveira Jr, M. Pacheco, Quantification of binary mixtures of cocaine and adulterants using dispersive Raman and FT-IR spectroscopy and principal component regression, *Instrumentation Science & Technology* 40 (2012), 441-456.
- [67] O. R. Scepanovic, K. L. Bechtel, A. S. Haka, W.-C. Shih, T.-W. Koo, A. J. Berger, M. S. Feld, Determination of uncertainty in parameters extracted from single spectroscopic measurements, *Journal of Biomedical Optics* 12 (2007), 064012.
- [68] F. Alsmeyer, H.-J. Koß, W. Marquardt, Indirect spectral hard modeling for the analysis of reactive and interacting mixtures, *Applied Spectroscopy* 58 (2004), 975-985.
- [69] A. Echtermeyer, C. Marks, A. Mitsos, J. Viell, Inline Raman Spectroscopy and Indirect Hard Modeling for Concentration Monitoring of Dissociated Acid Species, *Applied Spectroscopy* (2020), 0003702820973275.
- [70] H. Bian, J. Gao, Error analysis of the spectral shift for partial least squares models in Raman spectroscopy, *Optics Express* 26 (2018), 8016-8027.
- [71] S. Kern, S. Liehr, L. Wander, M. Bornemann-Pfeiffer, S. Müller, M. Maiwald, S. Kowarik, Artificial neural networks for quantitative online NMR spectroscopy, *Analytical and bioanalytical chemistry* 412 (2020), 4447-4459.
- [72] C. Cui, T. Fearn, Comparison of partial least squares regression, least squares support vector machines, and Gaussian process regression for

- a near infrared calibration, *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 25 (2017), 5-14.
- [73] X. Fan, W. Ming, H. Zeng, Z. Zhang, H. Lu, Deep learning-based component identification for the Raman spectra of mixtures, *Analyst* 144 (2019), 1789-1798.
- [74] V. Venkatasubramanian, The promise of artificial intelligence in chemical engineering: Is it here, finally?, *AIChE Journal* 65 (2019), 466-478.
- [75] T. H. Edwards, S. Stoll, A Bayesian approach to quantifying uncertainty from experimental noise in DEER spectroscopy, *Journal of magnetic resonance* 270 (2016), 87-97.
- [76] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules.*, John Wiley & Sons (2002).
- [77] V. Ntziachristos, A. Leroy-Willig, B. Tavitian, *Textbook of in vivo Imaging in Vertebrates*, John Wiley & Sons (2007).
- [78] M. Bass, E. W. V. Stryland, D. R. Williams, W. L. Wolfe, *Handbook of Optics Volume I Fundamentals, Techniques, and Design*, McGraw-Hill (1995).
- [79] A. McClelland, M. Mankin, *Optical Measurements for Scientists and Engineers: A Practical Guide*, Cambridge University Press Cambridge (2018).
- [80] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, Elsevier (2011).
- [81] Dave3457, in: *Inkscape*, 1 ed.; C. P. C. P. L. And.Linearly.Polarized.Light.Comparison.svg, (Ed.) Wikipedia, 2010.
- [82] A. Braeuer, *In situ spectroscopic techniques at high pressure, Supercritical Fluid Science and Technology*, Elsevier (2015).
- [83] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Band I. Spectra of Diatomic Molecules*, R.E. Krieger Publishing Company (1989).
- [84] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Band II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, R.E. Krieger Publishing Company (1989).
- [85] G. Avila, J. Fernández, G. Tejada, S. Montero, The Raman spectra and cross-sections of H₂O, D₂O, and HDO in the OH/OD stretching regions, *Journal of molecular spectroscopy* 228 (2004), 38-65.
- [86] G. Avila, G. Tejada, J. M. Fernández, S. Montero, The rotational Raman spectra and cross sections of H₂O, D₂O, and HDO, *Journal of molecular spectroscopy* 220 (2003), 259-275.
- [87] D. R. Gaskell, *An Introduction to Transport Phenomena In Materials Engineering*, Momentum Press (2012), Bd. 2.

- [88] M. F. Modest, Radiative Heat Transfer, Elsevier (2003).
- [89] M. R. W. Lauer. Determination of the heat release distribution in turbulent flames by chemiluminescence imaging. Technische Universität München, (2011).
- [90] U. Fantz, Basics of plasma spectroscopy, *Plasma sources science and technology* 15 (2006), 137.
- [91] J. R. Ferraro, Introductory Raman spectroscopy, Elsevier (2003).
- [92] N. M. Laurendeau, Temperature measurements by light-scattering methods, *Progress in Energy and Combustion Science* 14 (1988), 147-170.
- [93] C. M. Penney, R. L. St. Peters, M. Lapp, Absolute rotational Raman cross sections for N₂, O₂, and CO₂, *Journal of the Optical Society of America* 64 (1974), 712-716.
- [94] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, S. B. Cronin, A. G. Souza Filho, Solid State Properties, Springer (2018).
- [95] S. S. Mitra, Infrared and Raman spectra due to lattice vibrations, in: Optical Properties of Solids, (Hrsg.) Springer (1969), 333-451.
- [96] R. Loudon, The Raman effect in crystals, *Advances in Physics* 13 (1964), 423-482.
- [97] J. D. Gale, A. L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Molecular Simulation* 29 (2003), 291-341.
- [98] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties, *Computer Physics Communications* 180 (2009), 2582-2615.
- [99] G. Kresse, J. Furthmüller, Software VASP, *Physical Review B* 54 (1996), 169.
- [100] T. Lan, X. Tang, B. Fultz, Phonon anharmonicity of rutile TiO₂ studied by Raman spectrometry and molecular dynamics simulations, *Physical Review B* 85 (2012), 094305.
- [101] I. Lukačević, S. K. Gupta, P. K. Jha, D. Kirin, Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO₂: The role of soft phonon modes in pressure induced phase transition, *Materials Chemistry and Physics* 137 (2012), 282-289.
- [102] O. Frank, M. Zikalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, L. Kavan, Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18), *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), 14567-14572.
- [103] D. Bersani, P. Lottici, X.-Z. Ding, Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals, *Applied Physics Letters* 72 (1998), 73-75.

-
- [104] A. Leipertz, S. Pfadler, R. Schießl, An overview of combustion diagnostics, *Handbook of Combustion*, Wiley-VCH (2010), 1-50.
- [105] R. Adami, J. Kiefer, Light-emitting diode based shifted-excitation Raman difference spectroscopy (LED-SERDS), *Analyst* 138 (2013), 6258-6261.
- [106] A. De Luca, K. Dholakia, M. Mazilu, Modulated Raman spectroscopy for enhanced cancer diagnosis at the cellular level, *Sensors* 15 (2015), 13680-13704.
- [107] F. Knorr, Z. J. Smith, S. Wachsmann-Hogiu, Development of a time-gated system for Raman spectroscopy of biological samples, *Optics Express* 18 (2010), 20049-20058.
- [108] M. Knapp, A. Luczak, V. Beushausen, W. Hentschel, P. Manz, P. Andresen, Polarization separated spatially resolved single laser shot multispecies analysis in the combustion chamber of a realistic SI engine with a tunable KrF excimer laser, Symposium (International) on Combustion, (1996), 2589-2596.
- [109] M. T. Gebrekidan, C. Knipfer, F. Stelzle, J. Popp, S. Will, A. Braeuer, A shifted-excitation Raman difference spectroscopy (SERDS) evaluation strategy for the efficient isolation of Raman spectra from extreme fluorescence interference, *Journal of Raman spectroscopy* 47 (2016), 198-209.
- [110] G. Schulze, A. Jirasek, M. Marcia, A. Lim, R. F. Turner, M. W. Blades, Investigation of selected baseline removal techniques as candidates for automated implementation, *Applied Spectroscopy* 59 (2005), 545-574.
- [111] M. Kasha, Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Discussions of the Faraday society* 9 (1950), 14-19.
- [112] A. P. Shreve, N. J. Cherepy, R. A. Mathies, Effective rejection of fluorescence interference in Raman spectroscopy using a shifted excitation difference technique, *Applied Spectroscopy* 46 (1992), 707-711.
- [113] J. Zhao, M. M. Carrabba, F. S. Allen, Automated fluorescence rejection using shifted excitation Raman difference spectroscopy, *Applied Spectroscopy* 56 (2002), 834-845.
- [114] P. Beumers, D. Engel, T. Brands, H.-J. Koß, A. Bardow, Robust analysis of spectra with strong background signals by First-Derivative Indirect Hard Modeling (FD-IHM), *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 172 (2018), 1-9.
- [115] P. M. Ramos, I. Ruisánchez, Noise and background removal in Raman spectra of ancient pigments using wavelet transform, *Journal of Raman spectroscopy* 36 (2005), 848-856.

- [116] A. Cao, A. K. Pandya, G. K. Serhatkulu, R. E. Weber, H. Dai, J. S. Thakur, V. M. Naik, R. Naik, G. W. Auner, R. Rabah, A robust method for automated background subtraction of tissue fluorescence, *Journal of Raman spectroscopy* 38 (2007), 1199-1205.
- [117] C. A. Lieber, A. Mahadevan-Jansen, Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra, *Applied Spectroscopy* 57 (2003), 1363-1367.
- [118] P. Cadusch, M. Hlaing, S. Wade, S. McArthur, P. Stoddart, Improved methods for fluorescence background subtraction from Raman spectra, *Journal of Raman spectroscopy* 44 (2013), 1587-1595.
- [119] P. Eilers, H. Boelens, Baseline correction with asymmetric least squares smoothing., *Leiden University Medical Centre Report* (2005).
- [120] R. W. Freund, R. W. Hoppe, Stoer/Bulirsch: Numerische Mathematik I, Springer-Verlag (2007).
- [121] E. Kriesten, F. Alsmeyer, A. Bardow, W. Marquardt, Fully automated indirect hard modeling of mixture spectra, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 91 (2008), 181-193.
- [122] A. C. Eckbreth, Laser diagnostics for combustion temperature and species, CRC Press (1996), Bd. 3.
- [123] X. Yuan, R. A. Mayanovic, An empirical study on Raman peak fitting and its application to Raman quantitative research, *Applied Spectroscopy* 71 (2017), 2325-2338.
- [124] V. I. Korepanov, D. M. Sedlovets, An asymmetric fitting function for condensed-phase Raman spectroscopy, *Analyst* 143 (2018), 2674-2679.
- [125] M. Gil, J. Simon, Aberrations in plane grating spectrometers, *Optica Acta: International Journal of Optics* 30 (1983), 777-806.
- [126] A. Scheeline, How to design a spectrometer, *Applied Spectroscopy* 71 (2017), 2237-2252.
- [127] A. L. Stancik, E. B. Brauns, A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra, *Vibrational Spectroscopy* 47 (2008), 66-69.
- [128] Andor, iDus 416: Specifications. Andor Technology, <https://andor.oxinst.com/products/idus-spectroscopy-cameras/idus-416#> (Abrufdatum 31.07.2020),
- [129] J. Kaipio, E. Somersalo, Statistical inverse problems: Discretization, model reduction and inverse crimes, *Journal of Computational and Applied Mathematics* 198 (2007), 493-504.
- [130] L. A. Bahr, F. J. Huber, S. Will, A. S. Braeuer, Rotational Raman spectroscopy for in situ temperature and composition determination

- in reactive flows, *Optical Measurement Systems for Industrial Inspection XI*, (2019), 110561U.
- [131] U. Von Toussaint, Bayesian inference in physics, *Reviews of Modern Physics* 83 (2011), 943.
- [132] A. Caticha, R. Preuss, Maximum entropy and Bayesian data analysis: Entropic prior distributions, *Physical Review E* 70 (2004), 046127.
- [133] J. Kaipio, E. Somersalo, *Statistical and computational inverse problems*, Springer Science & Business Media (2006), Bd. 160.
- [134] N. Dobigeon, S. Moussaoui, J.-Y. Tournet, C. Carteret, Bayesian separation of spectral sources under non-negativity and full additivity constraints, *Signal Processing* 89 (2009), 2657-2669.
- [135] C. Penney, M. Lapp, Raman-scattering cross sections for water vapor, *Journal of the Optical Society of America* 66 (1976), 422-425.
- [136] M. G. Littman, H. J. Metcalf, Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander, *Applied Optics* 17 (1978), 2224-2227.
- [137] L. Hildebrandt, R. Knispel, J. R. Sacher, Diodenlaser mit externem Resonator und entspiegelter 'blauer' Laserdiode, *Photonik 2* (2002), 2-4.
- [138] Sacher Lasertechnik GmbH, ServalPlus - Master Laser Power Amplifier System, *Produktinformationsbroschüre* (2011).
- [139] M. C. Tobin, T. Baak, Raman Spectra of Some Low-Expansion Glasses, *Journal of the Optical Society of America* 58 (1968), 1459-1461.
- [140] J. Toporski, T. Dieing, O. Hollricher, *Confocal Raman Microscopy*, *Springer Series in Surface Science*, Springer (2018), Bd. 66.
- [141] S. Wilhelm, B. Grobler, M. Gluch, H. Heinz, *Confocal Laser Scanning Microscopy. Principles*, *Microscopy from Carl Zeiss* (2003).
- [142] T. Rasmussen, White paper: The benefits of transmission grating based spectroscopy, Ibsen Photonics A/S (2010), Bd. 1.
- [143] T. Rasmussen, Overview of high-efficiency transmission gratings for molecular spectroscopy, *Spectroscopy* 29 (2014), 32-39.
- [144] T. Rasmussen, *Spectrometer Design Guide*. IbsenPhotonics. (2013).
- [145] S. C. Barden, J. A. Arns, W. S. Colburn, Volume-phase holographic gratings and their potential for astronomical applications, *Optical Astronomical Instrumentation*, (1998), 866-876.
- [146] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmidt, *Optik für Ingenieure*, Springer (2002).
- [147] M. Domaschke, L. Strunz, W. Peukert, Single-step aerosol synthesis of oxygen-deficient blue titania, *Chemical Engineering Science* 206 (2019), 327-334.

- [148] D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation, *Journal of materials science* 46 (2011), 855-874.
- [149] A. P. Popov, A. V. Priezhev, J. Lademann, R. Myllylä, TiO₂ nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005), 2564.
- [150] A. Jaroenworoluck, W. Sunsaneeyametha, N. Kosachan, R. Stevens, Characteristics of silica-coated TiO₂ and its UV absorption for sunscreen cosmetic applications, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), 473-477.
- [151] H. Yaghoubi, N. Taghavinia, E. K. Alamdari, Self cleaning TiO₂ coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties, *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), 1562-1568.
- [152] A. Mills, A. Lepre, N. Elliott, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst?, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160 (2003), 213-224.
- [153] X. Chen, S. S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chemical Reviews* 107 (2007), 2891-2959.
- [154] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *nature* 238 (1972), 37-38.
- [155] L. Liu, H. Zhao, J. M. Andino, Y. Li, Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry, *ACS Catalysis* 2 (2012), 1817-1828.
- [156] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nature Materials* 12 (2013), 798-801.
- [157] M. Domaschke, X. Zhou, L. Wergen, S. Romeis, M. E. Miehlich, K. Meyer, W. Peukert, P. Schmuki, Magnéli-Phases in Anatase Strongly Promote Cocatalyst-Free Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Catalysis* 9 (2019), 3627-3632.
- [158] M. H. Bocanegra-Bernal, S. D. de la Torre, Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics, *Journal of materials science* 37 (2002), 4947-4971.

-
- [159] V. R. Reddy, D. W. Hwang, J. S. Lee, Photocatalytic water splitting over ZrO_2 prepared by precipitation method, *Korean Journal of Chemical Engineering* 20 (2003), 1026-1029.
- [160] S. N. Basahel, T. T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao, Influence of crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange, *Nanoscale research letters* 10 (2015), 73.
- [161] M. Bocanegra-Bernal, S. D. De La Torre, Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics, *Journal of materials science* 37 (2002), 4947-4971.
- [162] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J.-F. Fouquenot, S. Cohen-Jonathan, M. Soucé, H. Marchais, P. Dubois, Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy, *Analyst* 130 (2005), 1395-1403.
- [163] F. Hasany, H. Abdurahman, R. Sunarti, R. Jose, Magnetic iron oxide nanoparticles: chemical synthesis and applications review, *Current nanoscience* 9 (2013), 561-575.
- [164] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (2003), R167.
- [165] V. G. Keramidias, W. B. White, Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO_2 , *Journal of the American Ceramic Society* 57 (1974), 22-24.
- [166] B.-K. Kim, J.-W. Hahn, K. R. Han, Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy, *Journal of materials science letters* 16 (1997), 669-671.
- [167] I. Chamritski, G. Burns, Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), 4965-4968.
- [168] D. De Faria, S. Venâncio Silva, M. De Oliveira, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman spectroscopy* 28 (1997), 873-878.
- [169] A. Rohatgi, WebPlotDigitizer, 4.3 4.3 (2020).
- [170] I. V. Chernyshova, M. F. Hochella Jr, A. S. Madden, Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007), 1736-1750.
- [171] L. Pokharel, P. Parajuli, L. Li, E. J. Chng, R. Gopalakrishnan, An ultrasonic feeding mechanism for continuous aerosol generation from

- cohesive powders, *Aerosol Science and Technology* 53 (2019), 321-331.
- [172] S. Beaudoin, P. Jaiswal, A. Harrison, J. Laster, K. Smith, M. Sweat, M. Thomas, Fundamental forces in particle adhesion, *Particle adhesion and removal* (2015), 3-79.
- [173] G. Calvert, M. Ghadiri, R. Tweedie, Aerodynamic dispersion of cohesive powders: A review of understanding and technology, *Advanced Powder Technology* 20 (2009), 4-16.
- [174] B. T. Chen, R. A. Fletcher, Y.-S. Cheng, Calibration of Aerosol Instruments, in: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, P. Kulkarni; P. A. Baron; K. Willeke (Hrsg.) 3rd. Aufl., (2011), 449-478.
- [175] J. Xu, X. Liu, M. Pang, Numerical and experimental studies on transport properties of powder ejector based on double venturi effect, *Vacuum* 134 (2016), 92-98.
- [176] ThermoFisherScientific, Safety data sheet: Titanium(IV) isopropoxide.
<https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC194700050&productDescription=TITANIUM%28IV%29ISOPROPOXIDE+5ML&vendorId=VN00032119&countryCode=US&language=en>
(Abrufdatum 07.02.2021),
- [177] A. Keller, I. Wlokas, M. Kohns, H. Hasse, Thermophysical Properties of Mixtures of Titanium (IV) Isopropoxide (TTIP) and p-Xylene, *Journal of Chemical & Engineering Data* 65 (2020), 869-876.
- [178] K. Nakaso, K. Okuyama, M. Shimada, S. E. Pratsinis, Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter, *Chemical Engineering Science* 58 (2003), 3327-3335.
- [179] P. M. Rao, I. S. Cho, X. Zheng, Flame synthesis of WO₃ nanotubes and nanowires for efficient photoelectrochemical water-splitting, *Proceedings of the Combustion Institute* 34 (2013), 2187-2195.
- [180] F. Migliorini, S. De Iuliis, F. Cignoli, G. Zizak, How “flat” is the rich premixed flame produced by your McKenna burner?, *Combustion and Flame* 153 (2008), 384-393.
- [181] G. Sutton, A. Levick, G. Edwards, D. Greenhalgh, A combustion temperature and species standard for the calibration of laser diagnostic techniques, *Combustion and Flame* 147 (2006), 39-48.
- [182] C. Morley, Gaseq - A Chemical Equilibrium Program for Windows, *0.79 0.79* (2005).
- [183] T. Werblinski, S. Kleindienst, R. Engelbrecht, L. Zigan, S. Will, Supercontinuum based absorption spectrometer for cycle-resolved multiparameter measurements in a rapid compression machine, *Applied Optics* 55 (2016), 4564-4574.

- [184] G. Walrafen, W.-H. Yang, Y. Chu, Raman spectra from saturated water vapor to the supercritical fluid, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), 1332-1338.
- [185] G. Avila, J. Fernandez, B. Maté, G. Tejada, S. Montero, Rovibrational Raman cross sections of water vapor in the OH stretching region, *Journal of molecular spectroscopy* 196 (1999), 77-92.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr-Ing. habil. Andreas Bräuer

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.