
Ein Quantenkaskadenlaser-Spektrometer zur in-situ Bestimmung von CO, NO, N₂O und CO₂ Konzentrationen in Hochtemperatur-Umgebungen

A Quantum Cascade Laser-Spectrometer for in-situ Determination of CO, NO, N₂O and CO₂ Concentrations in High-Temperature Environments

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von M.Sc. Florian Michel aus Offenbach am Main

November 2016 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Angewandte Physik
Halbleiteroptik

Ein Quantenkaskadenlaser-Spektrometer zur in-situ Bestimmung von CO, NO, N₂O und CO₂ Konzentrationen in Hochtemperatur-Umgebungen

A Quantum Cascade Laser-Spectrometer for in-situ Determination of CO, NO, N₂O and CO₂ Concentrations in High-Temperature Environments

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Florian Michel aus Offenbach am Main

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Elsäßer

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Dreizler

Tag der Einreichung: 13.10.2015

Tag der Prüfung: 25.11.2015

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-57541

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5754>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt

tuprints.ulb.tu-darmstadt.de

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Institut für Angewandte Physik
Technische Universität Darmstadt



Ein Quantenkaskadenlaser-Spektrometer zur in-situ
Bestimmung von CO, NO, N₂O und CO₂
Konzentrationen in Hochtemperatur-Umgebungen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

Dissertation

von

M.Sc. Florian Michel
aus Offenbach am Main

Darmstadt 2016

D 17

Ein Problem ist halb gelöst, wenn es klar formuliert ist.

John Dewey (1859 - 1952)

Für Sarah

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Quantenkaskadenlaser (QCL) | 5 |
| 2.1.1 | Quantenfilme und Intersubbandübergänge | 7 |
| 2.1.2 | Kaskadierung und technologische Realisierung | 8 |
| 2.1.3 | Distributed Feedback QCL | 10 |
| 2.2 | Molekülspektroskopie | 11 |
| 2.2.1 | Lambert-Beer-Absorptionsgesetz | 12 |
| 2.2.2 | Molekülphysik | 13 |
| 2.2.3 | Linienform und -breite | 18 |
| 2.2.4 | Linienstärke | 21 |
| 2.3 | Theorie der verwendeten experimentellen Methoden | 22 |
| 2.3.1 | Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy (QCLAS) | 22 |
| 2.3.2 | Zwei-Linien-Thermometrie | 24 |
| 3 | Das QCL-Spektrometer | 27 |
| 3.1 | Experimenteller Aufbau | 27 |
| 3.2 | Datenerfassung und -auswertung | 28 |
| 3.3 | Die verwendeten Quantenkaskadenlaser | 31 |
| 3.3.1 | QCL1 zum Nachweis von N ₂ O und CO | 31 |
| 3.3.2 | QCL2 zum Nachweis von CO ₂ | 36 |
| 3.3.3 | QCL3 zum Nachweis von NO und H ₂ O | 39 |
| 3.3.4 | Linienbreiten | 40 |
| 3.4 | Voruntersuchungen | 44 |
| 3.4.1 | Stabilität des Spektrometers mittels Allan-Varianz | 45 |
| 3.4.2 | Vergleich der experimentell erzielbaren Nachweisgrenzen von zwei absorptionspektroskopischen Methoden | 47 |
| 4 | In-situ-Messungen an laminaren, zwei-dimensionalen Methan/Luft Diffusionsflammen | 53 |
| 4.1 | Beschreibung des Brenners und experimentelle Details | 53 |
| 4.2 | Ortsaufgelöste Bestimmung des CO-Konzentrations- und Temperaturprofils | 56 |
| 4.2.1 | Linienselektion | 56 |
| 4.2.2 | Ergebnisse und Diskussion | 60 |
| 4.3 | Ortsaufgelöste Bestimmung des CO ₂ -Konzentrationsprofils | 68 |
| 4.3.1 | Linienselektion | 69 |
| 4.3.2 | Ergebnisse und Diskussion | 70 |
| 4.4 | Schlussfolgerungen | 73 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5 | In-situ-Messungen an einem Selbstzündungsprüfstand | 75 |
| 5.1 | Beschreibung des Prüfstands | 75 |
| 5.2 | NO-Nachweis im vorgeheizten Luftstrom | 76 |
| 5.2.1 | Linienselektion | 77 |
| 5.2.2 | Experimentelle Details | 78 |
| 5.2.3 | Ergebnisse und Diskussion | 81 |
| 5.3 | N ₂ O-Nachweis im vorgeheizten Luftstrom | 82 |
| 5.3.1 | Linienselektion | 83 |
| 5.3.2 | Experimentelle Details | 85 |
| 5.3.3 | Ergebnisse und Diskussion | 85 |
| 5.4 | CO-Nachweis und Temperaturbestimmung in der selbstentzündeten Flamme | 88 |
| 5.4.1 | Linienselektion | 89 |
| 5.4.2 | Experimentelle Details | 89 |
| 5.4.3 | Ergebnisse und Diskussion | 90 |
| 5.5 | Schlussfolgerungen | 95 |
| 6 | Neuartiger Ansatz zur Verbesserung der Detektivität von QCLAS | 97 |
| 6.1 | Reduzierung des Relativen Intensitätsrauschens nach dem Konzept des <i>detuned loading</i> | 97 |
| 6.2 | Anwendung in der direkten Absorptionsspektroskopie | 101 |
| 6.3 | Schlussfolgerungen | 107 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 109 |
| | Summary | 113 |
| | Literaturverzeichnis | 115 |
| | Publikationen | 131 |
| | Lebenslauf | 133 |
| | Danksagung | 135 |

1 Einleitung

Vor nicht ganz 200 Jahren beobachtete Sir David Brewster, dass das Sonnenlicht schwächer wurde, wenn es auf dem Weg zum Auge NO_2 -Dampf passieren musste [1]. Eine spektrale Zerlegung mit einem Prisma zeigte, neben den schon bekannten Fraunhofer-Linien [2], hunderte von Absorptionslinien. Die Molekül- bzw. Absorptionsspektroskopie war geboren. Unter Verwendung der von Joseph von Fraunhofer entwickelten optischen Methoden [3], gelang es Gustav Kirchhoff und Robert Bunsen 1859 eine Verknüpfung zwischen chemischen Elementen und ihrem charakteristischen Lichtspektrum herzustellen [4]. Kirchhoff formulierte danach die drei Gesetze der Spektroskopie, von welcher das letzte lautet: „Betrachtet man eine Lichtquelle mit einem kontinuierlichen Spektrum durch ein kaltes Gas niedriger Dichte, entstehen Lücken im Spektrum bei diskreten und für das Gas charakteristischen Wellenlängen“ [5]. Diese Erkenntnis war Kirchhoff nicht möglich ohne die von Bunsen verbesserte Lichtquelle - dem Bunsenbrenner. Bis dato standen als Lichtquellen vor allem die Sonne, Kerzenflammen und Sterne zur Verfügung, mit denen schon Newton seine optischen Experimente durchführte (1672) [6]. Die Entwicklung der Spektroskopie war daher schon immer verknüpft mit der Verfügbarkeit innovativer Lichtquellen.

Der wohl größte technologische Sprung in der Geschichte der Spektroskopie kam mit der Erfindung des Lasers 1960 [7]. Diese monochromatische, durchstimmbare Lichtquelle hoher Intensität führte nicht nur zu einer Verbesserung der Auflösung vieler bestehender Anwendungen um mehrere Größenordnungen, sondern ermöglichte auch gänzlich neue spektroskopische Messtechniken. Hier seien beispielsweise die Laserinduzierte Fluoreszenz, die Nichtlineare Spektroskopie und selbsterklärend die Kohärente Spektroskopie genannt [8, 9]. Die nur zwei Jahre später entwickelten Halbleiterlaser [10–12] sind dabei fester Bestandteil der Spektroskopie geworden. Sie sind kompakte, kostengünstige Lichtquellen, die sich durch eine hohe Effizienz und große Modulationsbandbreite auszeichnen. Im Verlaufe der Jahre haben sie ihren Weg in vielfältige Anwendungen wie der Verbrennungsdiagnostik gefunden und sind speziell in der Absorptionsspektroskopie nicht mehr wegzudenken [13–21].

Im Jahr 1994 wurde die Realisierung des bislang jüngsten Halbleiterlasers demonstriert - des Quantenkaskadenlasers (QCL) [22]. Der QCL stellt einen gänzlich neuen Halbleiterlaser dar, da er nicht auf Übergängen zwischen Leitungs- und Valenzband, sondern auf Intersubbandübergängen im Leitungsband beruht. Der optische Übergang findet dabei zwischen zwei quantisierten

Zuständen statt, die durch gekoppelte Quantentöpfe im Leitungsband entstehen. Durch Ändern der Schichtdicke der jeweiligen Halbleiterverbindung lässt sich der Energieabstand der Energieniveaus nahezu beliebig verändern, so dass maßgeschneiderte Wellenlängen vom mittelinfraroten (MIR) über den ferninfraroten bis in den Terahertz-Spektralbereich erzeugt werden können. Vor allem im MIR befinden sich die fundamentalen Rotations-Schwingungsübergänge fast aller Moleküle, so dass hier die niedrigsten Nachweisgrenzen mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie gemessen werden können.

Spätestens seit der Demonstration eines QCLs im Dauerstrichbetrieb bei Raumtemperatur [23] haben sie sich mehr und mehr in der Spektroskopie etabliert. Es wurden mit QCL-Spektrometern unter Laborbedingungen Nachweisgrenzen niedriger als *parts-per-billion*¹ erreicht [24,25]. Auch wurden verschiedene Messtechniken wie die *cavity enhanced spectroscopy* [26] oder die *quartz enhanced photoacoustic spectroscopy* [27] für den mittelinfraroten Spektralbereich adaptiert. Zahlreiche Anwendungen fanden QCL-Sensoren in der Überwachung von atmosphärischen Spurengasen wie CO [28] und NO [29]. Trotz des hohen Potentials der QCL finden sie dennoch kaum Einsatz in herausfordernden Umgebungen wie z.B. bei Verbrennungsprozessen [30–36].

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines auf QCL-basierten Spektrometers² zum Nachweis von verschiedenen Spezies in Hochtemperaturumgebungen und damit die weitere Etablierung der QCL-Spektroskopie in anspruchsvollen, herausfordernden Anwendungen. Die Hochtemperaturumgebungen waren dabei gegeben durch zwei Prüfstände am Fachbereich Maschinenbau. Beim ersten handelte es sich um einen sogenannten Wolfhard-Parker Brenner, welcher zwei Flammenblätter von 40 mm Länge erzeugt und an dem sich besonders gut laminare Methan/Luft Diffusionsflammen untersuchen lassen. Der QCL-Sensor sollte hierbei orts aufgelöste Konzentrationsprofile von Verbrennungsprodukten wie CO₂ vermessen. Am zweiten Prüfstand wurden Selbstzündungsprozesse untersucht. Hierfür wurde Luft mittels eines Plasmas auf bis zu 1050 °C erhitzt. Zwingend notwendig für weitere Untersuchungen war die genaue Kenntnis der nun veränderten Zusammensetzung der erhitzten Luft. Im Fokus standen vor allem Stickoxide (NO_x), da diese Selbstzündungsprozesse von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen enorm beeinflussen [37]. Hier sollte der QCL-Sensor zum Einsatz kommen und die Konzentration von NO und N₂O ermitteln. Dazu wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst drei QCLs ausführlich untersucht und charakterisiert, welche die Basis des MIR-Sensors bildeten. Dieser wurde unter Laborbedingungen aufgebaut und anhand von Referenzgasen getestet und optimiert. Damit ging die Überprüfung der dafür entwickelten Software zur Simulation von Absorptionsspektren, zur Erfassung und Aufbereitung der Messdaten, sowie zur Auswertung der Spektren einher. Am Wolfhard-Parker Brenner wurden orts aufgelöste, kalibrationsfreie *in situ* Messungen von CO und CO₂ durchgeführt. Die Temperatur als sehr kritischer Parameter bei der Konzentrationsbestimmung in Flammen wurde dabei über Zwei-Linien-Thermometrie für jede Einzelmessung mitbestimmt. Im heißen Luftstrom

¹D.h. unter einer Milliarden Molekülen kann ein spezifisches Molekül detektiert werden.

²In dieser Arbeit werden die Begriffe 'Spektrometer' und 'Sensor' synonym verwendet.

des Selbst-Zündungsbrenners wurden Messungen von NO und N₂O durchgeführt. Hierbei gab es zahlreiche Störeinflüsse die u.a. durch eine hohe Modulationsfrequenz der QCLs umgangen werden konnten. Außerdem wurde CO in der selbstentzündeten Methanflamme nachgewiesen, bei der auch wiederum die Zwei-Linien-Thermometrie zum Einsatz kam. Als Erweiterung konnte mit dem QCL-Sensor eine Methode auf die Absorptionsspektroskopie umgesetzt werden, die es erlaubte ausgehend von der Reduzierung des Intensitätsrauschens eine Verbesserung der Detektivität zu erzielen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in sieben Kapitel. Nach einleitenden Worten in Kapitel 1, werden in Kapitel 2 die zum Verständnis dieser Arbeit benötigten Grundlagen vermittelt. Dabei wird die Funktionsweise der auf Intersubbandübergängen basierenden Quantenkaskadenlaser und deren technologische Realisierung erläutert, sowie auf die verwendeten QCLs mit *distributed feedback* (DFB) eingegangen. Weiterhin werden die Grundlagen der Molekülspektroskopie und die Theorie der umgesetzten experimentellen Methoden dargelegt. In Kapitel 3 wird der Aufbau des entwickelten Spektrometers beschrieben. Als sein wesentlicher Bestandteil, wird eine ausführliche Charakterisierung der drei eingesetzten DFB-QCLs gegeben. Das Kapitel beinhaltet außerdem eine Erläuterung der Routine zur Datenerfassung- und Auswertung, sowie ein Unterkapitel zu Voruntersuchungen hinsichtlich der Stabilität des Spektrometers und zweier verwendeter Messmethoden. Kapitel 4 befasst sich mit den Messungen in der Methan/Luft-Flamme des Wolfhard-Parker Brenners. Neben der Beschreibung des Brenners werden die experimentellen Details zur orts aufgelösten Messung der Konzentrationsprofile von CO und CO₂ erläutert. Auch auf die Methode der Zwei-Linien-Thermometrie zur Bestimmung der Flammentemperatur wird hier ausführlicher eingegangen. Die Messungen und Ergebnisse zu den Untersuchungen am Selbst-Zündungsbrenner werden in Kapitel 5 präsentiert. Nach der genauen Beschreibung des Prüfstands folgt das Unterkapitel mit den Messungen von NO im Luftstrom. In diesem werden Vorüberlegungen und Simulationen zur Linienselektion gezeigt, dann experimentelle Details zur hoch aufgelösten Messung erklärt und anschließend die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Die nächsten beiden Unterkapitel folgen derselben Struktur und behandeln die Messungen an N₂O im Luftstrom und an CO in der Flamme. In Kapitel 6 wird ein neuartiger Ansatz zur Verbesserung der Detektivität von QCL-Spektroskopie vorgestellt, der sich aus einer betreuten Masterthesis und den Laboruntersuchungen am QCL-Sensor ergab. Hierbei wird ein Aufbau zur Reduzierung des Intensitätsrauschens gezeigt und anschließend die direkte Umsetzung dieser Technik in der Absorptionsspektroskopie diskutiert. Die vorliegende Arbeit endet mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 7.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen Grundlagen vermittelt. Als wesentlichste Komponente des entwickelten Spektrometers wird zunächst der QCL vorgestellt und dessen Funktionsweise erläutert. In dieser Arbeit wurden QCLs verwendet, die eine wellenlängenselektive Gitterstruktur auf ihrem Wellenleiter besitzen. Auf die Besonderheiten dieser QCLs mit *distributed feedback* wird ebenfalls eingegangen. Im anschließenden Unterkapitel wird die Wechselwirkung von Licht mit Molekülen behandelt. Es wird das Lambert-Beer-Gesetz vorgestellt, welches die exponentielle Abschwächung von Licht beim Durchgang durch Materie beschreibt, und erklärt wie es zu Rotationsschwingungsspektren von Molekülen kommt. Außerdem wird die theoretische Beschreibung eines molekularen Absorptionsprofils mit Linienform, -breite und -stärke nähergebracht. Das letzte Unterkapitel beschäftigt sich mit der Theorie der beiden verwendeten experimentellen Methoden - der *Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy* zur Bestimmung von Molekülanteilen in Gasen und der Zwei-Linien-Thermometrie zur optischen Temperaturbestimmung anhand von Absorptionslinien.

2.1 Quantenkaskadenlaser (QCL)

Im Jahr 1971 stellten die beiden Wissenschaftler Kazarinov und Suris eine theoretische Abhandlung über die stimulierte Emission von Photonen mittels Elektronen-Übergängen im Leitungsband vor und schufen damit die Grundlage für den Quantenkaskadenlaser (QCL) [38]. Doch es dauerte noch über 20 Jahre bis dieser erstmals realisiert wurde. Entscheidend hierbei war die technologische Errungenschaft der Molekularstrahlepitaxie (MBE), die Cho und Arthur in den späten Sechzigern erfand [39, 40]. Deren kontinuierliche Weiterentwicklung in Kombination mit Bandstruktur Engineering [41] mündete 1994 schließlich in der Demonstration eines QCLs durch Faist et al. [22]. Zunächst nur im gepulsten Betrieb bei Temperaturen unter 88 K emittierend, ging es mit der Entwicklung von QCLs rasch vorwärts. Der erste Dauerstrichbetrieb bei kryogenen Temperaturen wurde ein Jahr später [42] vorgestellt und schon 1996 konnte ein gepulster QCL bei Raumtemperatur betrieben werden [43]. Im Jahr 2002 wurde schließlich der erste Dauerstrichbetrieb eines QCL bei Temperaturen bis 312 K vorgestellt [23]. Ein weiterer Meilenstein war 2001 die Demonstration eines im Terahertz Bereich emittierenden QCLs [44]. Nicht zuletzt wegen der

herausragenden Strahlungsemission vom mittelinfraroten bis in den ferninfraroten Spektralbereich bzw. Terahertz-Bereich (3 - 250 μm) [45] war damit auch der letzte Schritt getan, um QCLs sowohl in der Forschung als auch in der Anwendung zu etablieren.

Der optische Übergang bei einem QCL findet durch Elektronenübergänge zwischen quantisierten Subbändern im Leitungsband statt, welche durch Quantenfilme realisiert werden. Dieser unipolare oder auch Intersubbandübergang ist charakteristisch für den QCL und unterscheidet ihn auf fundamentale Weise von konventionellen Halbleiter-Kantenemittern, bei welchen Photonen durch Rekombination von Elektronen und Löchern erzeugt werden (Interbandübergang). Auf diese Besonderheit zurückführend, weist der QCL einige herausragende Eigenschaften auf:

- Im Gegensatz zu herkömmlichen Halbleiterlasern mit pn-Übergang, ist die Wellenlänge eines QCLs nicht von der Wahl der Halbleiterverbindungen abhängig, sondern (im Prinzip) einzig von deren Dicke. Da der optische Übergang zwischen diskreten Elektronenzuständen im Leitungsband stattfindet, kann die Wellenlänge über einen großen Spektralbereich maßgeschneidert werden, indem die Schichtdicken in der aktiven Zone geeignet gewählt werden. So lässt sich der enorm große Spektralbereich erklären, den QCLs abdecken können.
- Aufgrund der quantenmechanischen Auswahlregeln für Intersubbandübergänge ist das emittierte Licht eines QCL streng transversal-magnetisch (TM) polarisiert. Übergänge bei denen der elektrische Feldvektor nicht senkrecht zur Ebene der Quantenfilme steht, sind verboten [45, 46].
- Der Alphaparameter oder auch Linienverbreiterungsfaktor ist für QCLs aufgrund des symmetrischen Gewinnspektrums theoretisch Null [22, 47]. Er beschreibt das Verhältnis der Änderungen von Gewinn und Brechungsindex in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte und ist gerade bei Halbleiterlasern (typischerweise Alphaparameter > 3) von besonderer Bedeutung [48, 49]. So lässt sich u.a. das Rückkopplungsverhalten eines Lasers maßgeblich mit dem Alphaparameter beschreiben [50]. Werte des Alphaparameters von QCLs nahe Null wurden experimentell bestätigt [51–54]. Einer der Gründe warum er dennoch in der Praxis nicht exakt Null ist, dürfte die nicht perfekte Parabolizität der Subbänder sein [55].
- Die Linienbreite eines QCLs ist schmaler als bei herkömmlichen Halbleiterlasern. Dies resultiert aus der theoretisch nicht vorhandenen Amplituden-Phasen-Kopplung (über den Alphaparameter), die andernfalls für eine Linienverbreiterung durch einen Beitrag des Intensitätsrauschens verantwortlich ist. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen zu QCL-Linienbreiten [56–60].

- Die Rauscheigenschaften von QCLs weisen einige Besonderheiten auf. So zeigt das relative Intensitätsrauschen (RIN) ein anderes Säklierungsverhalten auf als Kantenemitter [61–64]. Auch dem Frequenzrauschen wurde experimentelle Aufmerksamkeit zuteil [65–69]. Aufgrund des geringen Alphaparameters geht man beim QCL von einem ebenfalls geringen weißen Frequenzrauschen aus, welches experimentell bestätigt wurde [70].
- Die Lebensdauern der quantisierten Zustände im Leitungsband sind etwa drei Größenordnungen kleiner als bei Interbandlasern (Pikosekunden statt Nanosekunden). Dies erlaubt theoretisch deutlich höhere Modulationsbandbreiten, was QCLs insbesondere für die optische Datenübertragung interessant macht [71–73].

2.1.1 Quantenfilme und Intersubbandübergänge

Voraussetzung für die für QCL charakteristischen Intersubbandübergänge sind quantisierte Zustände im Leitungsband. Diese entstehen wenn eine sehr dünne Schicht (wenige Atomlagen) eines Halbleitermaterials mit kleiner Bandlücke zwischen zwei Halbleiterverbindungen größerer Bandlücke gebracht wird. Diese Konstellation nennt man Quantenfilm oder Quantentopf. Aufgrund der geringen Schichtdicke in der Größenordnung der de-Broglie Wellenlänge, ist die Bewegungsfreiheit der Elektronen im Leitungsband in Richtung der Flächennormale eingeschränkt. Das hat zur Wirkung, dass die Elektronen in Wachstumsrichtung nur noch diskrete Energieniveaus besetzen können.

Werden nun drei solcher Quantenfilme miteinander gekoppelt und über ein elektrisches Feld geeignet ausgerichtet, kann es zu einem optischen Übergang zwischen den quantisierten Zuständen kommen. Das elektrische Feld wird dabei mittels Anlegen einer elektrischen Spannung an den QCL realisiert, so dass hierdurch gleichzeitig auch der benötigte Pumpstrom durch den Laser bereitgestellt wird. In Abbildung 2.1 ist das Bandschema eines typischen QCLs im k -Raum dargestellt. Durch geeignete Wahl der Schichtdicken wurde ein 3-Niveau-Laserschema realisiert. Gezeigt sind die Energien der quantisierten Elektronenzustände als Funktion des Wellenvektors in der Ebene des Quantenfilms. Die Minima der parabolischen Subbänder entsprechen den Energieniveaus der quantisierten Zustände. Der optische Übergang findet zwischen Niveau 3 und Niveau 2 statt und es gilt für die Frequenz des emittierten Photons $\omega = (E_3 - E_2)/\hbar$. Die Lebensdauern der einzelnen Subbänder im QCL sind aufgrund von Elektronen-Phononen-Wechselwirkungen sehr klein (Pikosekunden). Diese nichtstrahlenden Übergänge bei denen ein longitudinales optisches Phonon der Energie E_{LO} entsteht, sind sehr effizient - einige mögliche Übergänge sind ebenfalls in Abb. 2.1 gezeigt. Da für den Laser-Betrieb jedoch Populationsinversion zwischen Niveau 3 und 2 herrschen muss, wird die Lebensdauer der Elektronen in Niveau 2 klein gehalten, indem der Energieabstand zum nächst unteren Niveau (1) gerade so gewählt wird, dass er der Phononenenergie E_{LO} entspricht. Auf diese Weise ist der Impulsübertrag minimiert und die Elek-

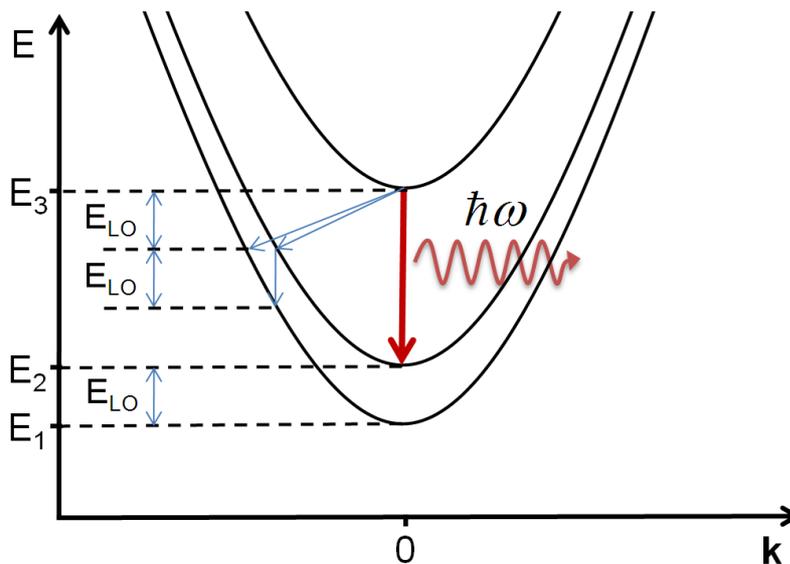


Abbildung 2.1: Schema der drei quantisierten Zustände im Leitungsband eines QCL. Die Energie der drei Subbänder ist dabei aufgetragen über den Wellenvektor k des Elektrons in der Ebene des Quantenfilms (nach [61]).

tronen streuen sehr schnell über Gitterschwingungen in Niveau 1. Die verringerte Lebensdauer von Niveau 2 gegenüber Niveau 3 ermöglicht letztendlich die Lasertätigkeit.

2.1.2 Kaskadierung und technologische Realisierung

Der oben angesprochene aus drei Quantenfilmen bestehende Intersubbandübergang (auch: Aktive Zone) wird zur Realisierung eines QCLs mit einem Injektor verbunden. Dieser Injektor hat zum Einen die Aufgabe ein Elektronenreservoir in Form eines Minibands bereitzustellen und zum Anderen eine Potentialbarriere zu den Niveaus 2 und 1 zu bilden, um bevorzugt das Laserniveau 3 zu bevölkern. Darüberhinaus ermöglicht er die Kaskadierung der Aktiven Zone, indem ein fortwährendes 'Wandern' der Elektronen gewährleistet wird. Der Injektor selbst besteht ebenfalls aus zahlreichen Quantentöpfen und -barrieren.

Durch abwechselnde Aneinanderreihung von Injektor und Aktiver Zone und Anlegen der Vorwärtsspannung entsteht die namensgebende Kaskadenstruktur eines QCL. Typischerweise besteht ein QCL aus 20-40 Verstärkungsstufen (= Injektor + Aktive Zone). Dies entspricht weit über 400 Halbleiterschichten die nur wenige Atomlagen dick sind und somit hohe Anforderungen an die MBE stellen. In Abb. 2.2 sind exemplarisch zwei solcher Verstärkungsstufen gezeigt. Aus dem Injektor tunneln die Elektronen im Grundzustand des Minibands (g) in den obersten angeregten Zustand der Aktiven Zone (3). Wie bereits zuvor erwähnt, wird die Populationsinversion sichergestellt, indem der Energieabstand zwischen Niveau 2 und 1 gerade der Phononenenergie ent-

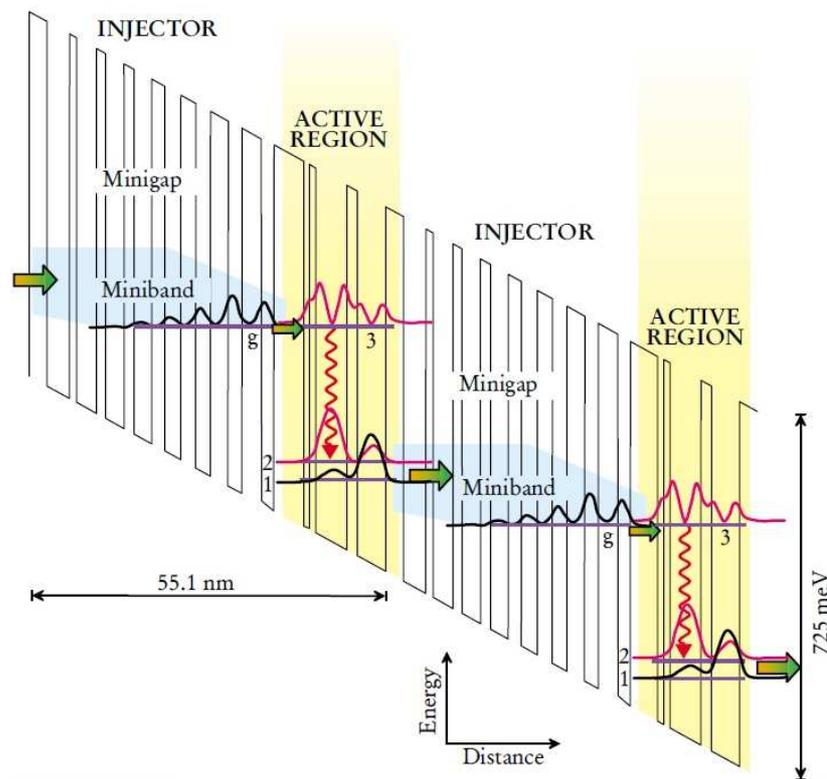


Abbildung 2.2: Leitungsband eines QCLs, bestehend aus einer abwechselnden Abfolge von Injektor und Aktiver Zone (aus [74]).

spricht. Die dünne Barriere zwischen dem Bereich der Aktiven Zone und dem Injektor ermöglicht wiederum eine schnelle Entvölkerung von Niveau 1 durch rapide Tunnelprozesse. Im Injektor relaxieren sie wieder in den Grundzustand g und stehen erneut für einen optischen Übergang zur Verfügung. Aus diesem Grund besitzt der QCL eine Quanteneffizienz größer als 1, da ein Elektron in der Regel mehrere Photonen erzeugt, sofern es nicht durch Verlustmechanismen verloren geht.

Für die Realisierung des ersten QCLs wurden die Halbleiterverbindungen GaInAs und AlInAs [22] verwendet. Je nach gewünschter Emissionswellenlänge werden beispielsweise auch GaAs/AlGaAs [75], InAs/AlSb [76] oder auch GaInAs/AlAsSb [77, 78] Verbindungen genutzt. Dabei eignen sich Antimon (Sb) basierte Halbleiter eher für kürzere Wellenlängenbereiche $< 5 \mu\text{m}$, während für THz QCL ausschließlich Galliumarsenid (GaAs) Verbindungen zum Einsatz kommen. Auch das Design der Verstärkungsstufen hängt maßgeblich von den gestellten Anforderungen und dem angestrebten Emissionsbereich ab. Neben dem in Abb. 2.2 vorgestellten Drei-Quantenfilm-Design, existieren bound-to-continuum- [79–84], Interminiband- [85–91], Staircase- [92–94] und chirped-superlattice-QCLs [95]. Beim THz QCL gibt es im Design der Aktiven Zone Analogien zu Mikrowellenresonatoren, so wurde mit einem Doppel-Metall (Au) Wellenleiter die lange Zeit beste Temperaturperformance gezeigt [96] (mittlerweile knapp abgelöst von [97]). Eine genauere Be-

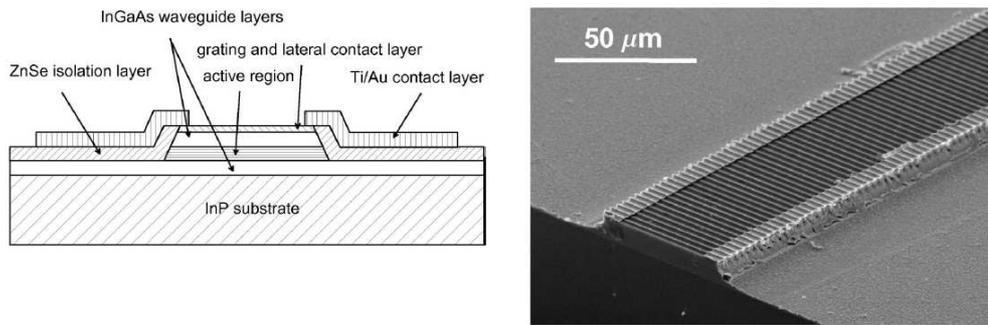


Abbildung 2.3: Links: Schematischer Querschnitt durch einen DFB-QCL Wellenleiter. Das Gitter ist zusammen mit der lateralen Kontaktschicht an der Oberseite des Lasers angebracht. Rechts: Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines prozessierten DFB-QCLs (aus [99]).

handlung dieser QCL-Typen ist jedoch für das Verständnis der Funktionsweise eines QCL nicht notwendig und sprengt darüber hinaus den Rahmen dieser Arbeit.

2.1.3 Distributed Feedback QCL

Typische QCLs im MIR haben eine Verstärkungsbandbreite von $100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ [45]. Der Modenabstand mit einem Fabry-Perot Resonator (*cleaved facets*) beträgt etwa 1 cm^{-1} , so dass es zwar aufgrund von *mode competition* zu einem Einmodenbetrieb des QCLs kommen kann, jedoch zeigen Spektren gerade bei höheren Strömen fern der Laserschwelle oftmals eine Multimodenemission [98]. Außerdem treten Modensprünge auf, die eine kontinuierliche Abstimmung des QCLs verhindern und somit das Auflösen einer molekularen Absorptionslinie erheblich erschweren. Daher sind QCLs mit einem Fabry-Perot-Resonator nicht attraktiv für die Absorptionsspektroskopie.

Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit ausschließlich QCLs mit *distributed feedback* (DFB) verwendet. Bei diesen ist ein Gitter auf den Wellenleiter aufgebracht, so dass es zu einer kleinen periodischen Modulation des effektiven Brechungsindex kommt. Als Folge werden die Verluste für alle Moden, die nicht resonant zum Gitter sind erhöht und es wird ein Einmodenbetrieb erreicht. In Abb. 2.3 ist das Schema eines Oberflächen-geätzten DFB-QCLs (links), sowie eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des fabrizierten Lasers mit Gitter (rechts) zu sehen.

Die emittierte Wellenlänge λ_B eines DFB-QCLs ist durch die Bragg-Bedingung vorgegeben und lautet nach [45]:

$$\lambda_B(T) = 2n_{eff}(T)\Lambda(T). \quad (2.1)$$

Dabei ist n_{eff} der effektive Brechungsindex und Λ die temperaturabhängige Länge des Wellenleiters. Das Abstimmverhalten in Abhängigkeit der Temperatur lässt sich mittels des Abstimmkoeffizienten β_T dann schreiben als:

$$\beta_T = \frac{1}{\lambda_B} \frac{d\lambda_B}{dT} = \frac{1}{n_{eff}} \frac{dn_{eff}}{dT} + \frac{1}{\Lambda} \frac{d\Lambda}{dT} . \quad (2.2)$$

Experimentell wurden für β_T Werte zwischen $-6,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ und $-9,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ gemessen [99–102]. Dabei wird das Abstimmverhalten maßgeblich von der temperaturbedingten Änderung des Brechungsindex (1. Term) vorgegeben und nur geringfügig von der thermischen Ausdehnung des Wellenleiters (2. Term).

Das Abstimmverhalten eines QCLs in Abhängigkeit des Pumpstroms lässt sich auf Temperaturänderungen zurückführen. So ergibt sich für die durchschnittliche Temperatur des Wellenleiters T_{wav} bei langsamen Änderungen des Pumpstroms I :

$$T_{wav} = T_{sub} + R_{th}UI . \quad (2.3)$$

Dabei ist T_{sub} die Temperatur des Submounts und entspricht T aus Glg. 2.1 und Glg. 2.2, R_{th} der thermische Widerstand des Bauteils und U die angelegte Vorwärtsspannung. Für den Abstimmkoeffizienten bei langsamen Stromänderungen, auch statischer Abstimmkoeffizient genannt, β_I erhält man mit $P = U \cdot I$:

$$\beta_I = \frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dP} = \frac{1}{\lambda} \frac{d\lambda}{dT} \frac{dT}{dP} = \beta_T \cdot R_{th} . \quad (2.4)$$

Wie zu sehen, lässt sich β_I direkt zurückführen auf β_T und R_{th} , so dass bei großem thermischen Widerstand auch große Abstimmbereiche erzielt werden. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die strombedingten Temperaturänderungen auf relativ langsamen Zeitskalen (Hz) ablaufen, so dass es bei einer schnellen Strommodulation (kHz) zu geringeren Abstimmbereichen als mit Glg. 2.4 berechnet kommt. Dieses dynamische Abstimmverhalten wird in Kapitel 3.3 für die verwendeten DFB-QCLs untersucht.

2.2 Molekülspektroskopie

Die theoretischen Grundlagen der Molekülspektroskopie werden in diesem Unterkapitel dargelegt. Dabei werden die Fragen geklärt, warum elektromagnetische Strahlung mit Molekülen wechselwirkt? Wie es zu Absorptionen kommt und warum sie zumeist im mittleren Infrarot am größten

sind? Welche Parameter das Absorptionslinienprofil beschreiben und welche Größen die Stärke der Absorption bestimmen? Für die ersten beiden Unterkapitel wurden vor allem die beiden Bücher von W. Demtröder [8, 103] und das Buch „IR-Spektroskopie“ von H. Günzler und H. U. Gremlich [104] herangezogen. Die darauffolgenden Abschnitte orientieren sich an dem Kapitel von V. Ebert in [105] und an den Arbeiten von S. Wagner [106] und O. Witzel [107].

2.2.1 Lambert-Beer-Absorptionsgesetz

Das Lambert-Beer-Absorptionsgesetz beschreibt die Absorption von Licht beim Durchgang durch Materie über die Abnahme der Intensität, da im Gegensatz zur Amplitude nur diese direkt gemessen werden kann. Passiert eine homogene Welle mit einer von der spektralen Position ν abhängigen Intensität $I(\nu)$ ein homogenes Medium, wird die Intensität auf der Strecke dL um

$$dI = -\alpha(\nu)IdL \quad (2.5)$$

reduziert. Hierbei gibt der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ [cm^{-1}] den auf der Strecke $dL = 1\text{cm}$ absorbierten Bruchteil dI/I an. Für den Fall, dass α unabhängig von I ist, liefert die Integration von Glg. 2.5 das Lambert-Beer-Gesetz in seiner allgemeinen Form

$$I(\nu, z) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\nu) \cdot L}, \quad (2.6)$$

mit der Ausgangsintensität $I_0 = I(L = 0)$ und der Dicke des Mediums L . Die Voraussetzung, dass α unabhängig von I ist, gilt nur für den Fall linearer Absorption. Diese ist gegeben, wenn die Anzahl der Absorber im Grundzustand durch das eingestrahlte Licht nicht verändert wird. Da die Lebensdauern der angeregten Zustände mit steigenden Wellenlängen größer werden, kann es im mittleren und fernen infraroten Spektralbereich und/oder bei sehr hohen Energiedichten zu Nichtlinearitäten kommen.

Eine häufig verwendete Größe im Zusammenhang mit dem Lambert-Beer-Gesetz ist der spektrale Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$. Diesen kann man sich als ein Maß für die von den molekularen Absorbern blockierte Fläche vorstellen, welche einen Teil des Lichtes am Passieren hindert. σ ist über die Absorberzahldichte N_V mit dem Absorptionskoeffizient verknüpft

$$\sigma(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{N_V}. \quad (2.7)$$

Die Absorberzahldichte N_V ist dabei definiert als Absorberanzahl pro Einheitsvolumen. Führt man nun noch die Transmission

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 1 - A(\nu) \quad (2.8)$$

ein, welche auch als Absorption $A(\nu)$ ausgedrückt werden kann, lässt sich das Lambert-Beer-Gesetz wie folgt formulieren:

$$T(\nu, c, z) = e^{-\sigma(\nu) \cdot N_V \cdot L} . \quad (2.9)$$

$\sigma(\nu)$ beinhaltet dabei die Information wie stark die Abschwächung des Lichts ist. Eine nähere Betrachtung folgt in den Abschnitten 2.2.3 und 2.2.4 . Warum es überhaupt zu einer frequenzabhängigen Lichtabschwächung kommt, wird im folgenden Abschnitt geklärt.

2.2.2 Molekülphysik

Ausgehend vom Bohr'schen Atommodell lässt sich die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und dem Elektron als bewegte elektrische Ladung leicht nachvollziehen. Da die Energie der Elektronen gequantelt ist, erfolgt der Übergang eines Elektrons von einer Umlaufbahn zur nächsten nach bestimmten Auswahlregeln in definierten Quantensprüngen. Dabei muss die Energiedifferenz $\Delta E = E_i - E_{i+1}$ zwischen den betreffenden Bahnen aufgebracht oder abgegeben werden. Die Energieaufnahme oder -abgabe geschieht vor allem durch Strahlungswechselwirkung für das die Frequenzbedingung

$$E_i - E_{i+1} = h \cdot \nu \quad (2.10)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h gelten muss. Neben den elektronischen Übergängen treten bei Molekülen als Verbindung von zwei oder mehreren Atomen auch Schwingungs- und Rotationsübergänge auf. Diese sind ebenfalls gequantelt und es muss bei elektromagnetischer Anregung das Frequenzprinzip (Glg. 2.10) gelten. Bei Molekülschwingungen liegen die entsprechenden Frequenzen im IR-Bereich zwischen Wellenlängen von 780 nm und 50 μm (12800 bis 200 cm^{-1}). Bei der Anregung von Rotationen werden deutlich kleinere Energiebeträge benötigt, daher liegen reine Rotationsspektren im fernen Infrarot (FIR) über 50 μm bzw. im Allgemeinen im Mikrowellenbereich. Allerdings ist zu beachten, dass elektromagnetische Strahlung entsprechender Frequenz nur dann von einem Molekül absorbiert werden kann, wenn die anzuregende Schwingung mit einer Dipolmomentänderung einhergeht. Deswegen zeigen Moleküle mit zwei gleichen Atomen wie z.B. N_2 und O_2 keine Absorption durch IR-Strahlung.

Die Charakteristika der Absorptionsspektren von Molekülen lassen sich sehr gut anhand von zweiatomigen Molekülen studieren. Der Übersichtlichkeit halber wird auf eine ausführliche mathematische Herleitung der im folgenden angeführten Terme verzichtet, diese findet sich in der einschlägigen Literatur [103].

Rotationsspektren zweiatomiger Moleküle

Für die diskreten Energieeigenwerte E_r eines rotierenden Systems liefert die Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi I_T} J(J+1) \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.11)$$

Dabei bezeichnet I_T das Trägheitsmoment und J die Rotationsquantenzahl. Für ein zweiatomiges Molekül lässt sich die Wellenzahl $\tilde{\nu} = \nu/c$ für einen Übergang vom Energiezustand E'' in den Zustand E' unter Berücksichtigung des Frequenzprinzips (Glg. 2.10) ermitteln aus

$$\tilde{\nu} = \frac{E'}{h \cdot c} - \frac{E''}{h \cdot c} \quad (2.12)$$

Mit der Rotationskonstanten $B = h/(8\pi^2 c I_T)$ ergibt sich die Differenz der zwei Rotationsterme $F(J')$ und $F(J'')$ zu

$$F(J') - F(J'') = BJ'(J'+1) - BJ''(J''+1) \quad (2.13)$$

Für die Änderung der Rotationsquantenzahl gilt die Auswahlregel

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.14)$$

Mit Glg. 2.12 ergibt sich demnach für die Übergangswellenzahlen

$$\Delta \tilde{\nu} = \Delta F = 2B(J+1) \quad (2.15)$$

dies ist die Ausgangsgleichung für den starren Rotator. Hierbei ist anzumerken, dass ein Molekül jedoch kein starres Gebilde ist, da sich das Trägheitsmoment bei höheren Rotationsenergien aufgrund von Zentrifugalkräften vergrößert. Dies führt dazu, dass die Termdifferenzen in etwas geringerem Maße zunehmen als aus Glg. 2.15 hervorgeht.

Schwingungsspektren zweiatomiger Moleküle

Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls können im einfachsten Fall durch das Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Die Energieeigenwerte E_ν des eindimensionalen harmonischen Oszillators lassen sich über

$$E_\nu = h \nu (\nu + 1/2) \text{ mit } \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (2.16)$$

berechnen. Die Größe ν bezeichnet hierbei die Schwingungsquantenzahl, welche alle ganzzahligen positiven Werte inklusive Null annehmen kann. Allerdings sind nur Übergänge der Art

$$\Delta \nu = \pm 1 \quad (2.17)$$

erlaubt, wie man über die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung herleiten kann.

Analog zum vorherigen Abschnitt, lässt sich nach Glg. 2.12 und Glg. 2.16 für den Schwingungsterm $G(\nu)$ angeben:

$$G(\nu) = \frac{E_\nu}{h \cdot c} = \Delta \tilde{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (2.18)$$

Daraus ergibt sich ein äquidistantes Termschema, da die Differenz zweier benachbarter Terme gerade gleich $\tilde{\nu}$ ist. Nach der Auswahlregel (Glg. 2.17) sollte es im IR-Spektrum folglich nur eine einzige Absorptionsbande bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ geben. Das Modell des harmonischen Oszillators gibt jedoch die tatsächlich herrschenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den beiden Atomen nur ungenügend wider. Das Modell des anharmonischen Oszillators kommt der Wirklichkeit deutlich näher. Hierbei erfolgt die Schwingung zwar auch periodisch aber nicht sinusförmig, so dass als Folge die Termdifferenzen mit steigender Quantenzahl abnehmen. Für den anharmonischen Oszillator gilt die Auswahlregel

$$\Delta \nu = \pm 1, 2, 3, \dots, \quad (2.19)$$

womit auch Übergänge in höhere Terme erlaubt sind. Diese sogenannten Oberschwingungen treten bei Vielfachen der Frequenz der Grundschwingung auf, besitzen aber eine stark abnehmende Intensität.

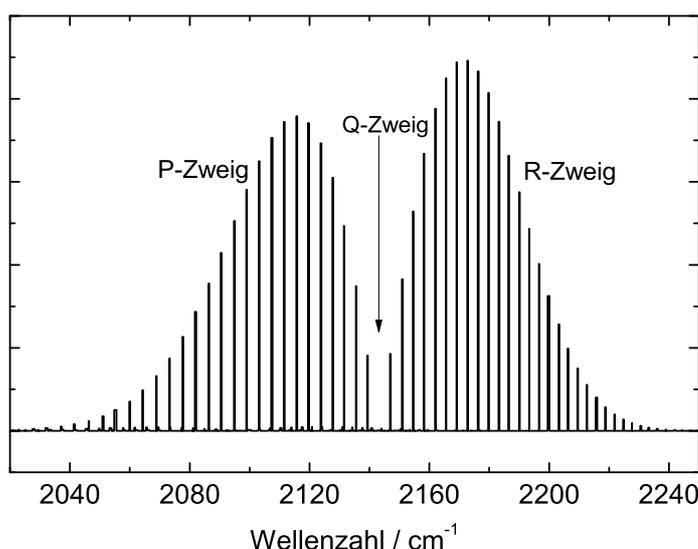


Abbildung 2.4: Grundswingungsbande von CO bei etwa 2140 cm^{-1} . Die drei Zweige des Rotationsschwingungsspektrums lassen sich sehr gut voneinander unterscheiden. So werden der R-Zweig welcher Übergängen mit $\Delta J = +1$ entspricht und der P-Zweig mit $\Delta J = -1$ von dem Q-Zweig separiert, für den allerdings aufgrund der Auswahlregel kein Übergang erlaubt ist.

Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Moleküle

Unter IR-Bestrahlung werden neben Schwingungen immer auch Rotationen angeregt, da diese eine deutlich niedrigere Anregungsenergie benötigen. Bei der Kombination aus anharmonischem Oszillator und nicht-starrem Rotator spricht man auch vom rotierenden Oszillator. Neben Glg. 2.14 und Glg. 2.19 ist für diesen auch $\Delta v = 0$ erlaubt. Die Wellenzahl der Übergänge eines rotierenden Oszillators lässt sich aus der Summe der Termdifferenzen des Schwingungs- und Rotationsübergangs berechnen zu

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') + B'_v J'(J' + 1) - B''_v J''(J'' + 1). \quad (2.20)$$

Exemplarisch ist in Abb. 2.4 das Rotationsschwingungsspektrum von Kohlenstoffmonoxid (CO) für die Grundschiwingung $v' = 1 \leftarrow v'' = 0$ mit $\tilde{\nu}_0 = 2145\text{ cm}^{-1}$ gezeigt. Die Linienserie für $\Delta J = +1$ wird R-Zweig genannt und für $\Delta J = -1$ P-Zweig. Die Lücke in der Mitte entspricht dem verbotenen reinen Schwingungsübergang $\Delta J = 0$ und wird als Q-Zweig bezeichnet. Wie weiterhin zu erkennen ist, sind die Linienabstände beiderseits der Lücke nicht gleich. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung kommt es im R-Zweig zu abnehmenden Abständen während sie im P-Zweig mit zunehmenden Abstand vom Zentrum größer werden.

Gegenüber zweiatomigen Molekülen besitzen Moleküle mit mindestens drei Atomen eine erhöhte Zahl an Schwingungsfreiheitsgraden Z . Im Allgemeinen (z.B. für H_2O) lässt sich diese für ein Mo-

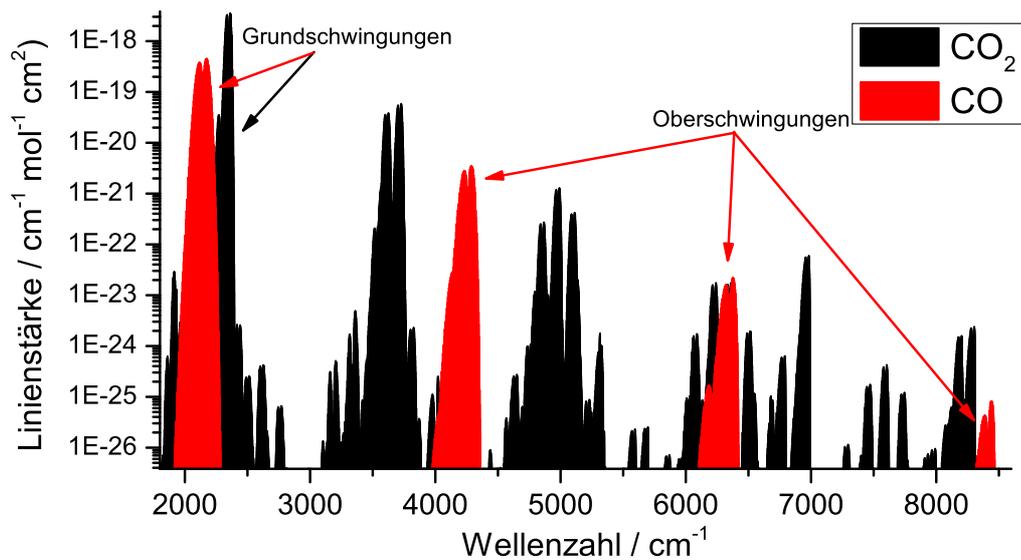


Abbildung 2.5: Rotationsschwingungsspektren von CO und CO₂ im MIR und NIR. Auf der Ordinate ist die Linienstärke der einzelnen Übergänge aufgetragen, wie sie der HITRAN-Datenbank entnommen werden kann. Die Grundschnwingungen beider Moleküle liegen bei etwa 4,5 μm (2200 cm^{-1}). Sehr gut sind ebenfalls die drei Oberschnwingungen von CO zu erkennen, welche bei knapp einem Vielfachen der Grundschnwingungsfrequenz auftreten. Das Spektrum von CO₂ besitzt neben Ober- auch Kombinationsschnwingungen und setzt sich aus daher aus enorm vielen Übergängen zusammen.

lekül aus N Atomen bestimmen zu $Z = 3N - 6$. Lineare Moleküle wie CO₂ besitzen indes nur zwei (statt drei) Rotationsfreiheitsgrade, da die Rotation um die Molekülachse mit keiner Bewegung des Massenschwerpunkts verbunden ist. Dafür erhalten sie einen zusätzlichen Schwingungsfreiheitsgrad; es gilt für lineare Moleküle $Z = 3N - 5$. Mehratomige Moleküle besitzen daher ein komplizierteres Rotationsschwingungsspektrum mit einer erheblich größeren Anzahl an Übergängen, da neben Grund- und Oberschnwingungen auch Kombinationsschnwingungen bestehend aus einer Verknüpfung des ein- oder mehrfachen Frequenzbetrages von zwei oder mehr Schwingungsarten auftreten können.

Zum Vergleich ist in Abb. 2.5 das Spektrum des zweiatomigen Moleküls CO und dasjenige des dreiatomigen Moleküls CO₂ über einen großen Wellenzahlbereich vom MIR bis zum NIR gezeigt. Die Linienstärke der einzelnen Schwingungsübergänge kann der HITRAN-Datenbank entnommen werden und besitzt die Einheit $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{cm}^2$. Sie wird üblicherweise nicht gekürzt, da so die Zusammensetzung aus Wellenzahl (cm^{-1}) pro Anzahl der Moleküle pro Querschnittsfläche (mol/cm^2) verdeutlicht wird. Im gesamten Spektrum zeigen sich vier CO-Banden, von denen die fundamentale Bande bei etwa 2100 cm^{-1} (4,76 μm) zu finden ist und die drei Oberschnwingungen bei entsprechend knapp einem Vielfachen dessen. Für CO₂ ist das Spektrum deutlich komplexer. Neben der Grundschnwingung bei etwa 2400 cm^{-1} (4,17 μm) treten ebenfalls Oberschnwingungen

auf, die aber schwer zu identifizieren sind, da zahlreiche Kombinationsschwingungsbanden vorhanden sind.

Zur Bestimmung der Molekülkonzentration wird in der Regel ein einziger Übergang untersucht. Dieser wird charakterisiert durch die schon angesprochene temperaturabhängige Linienstärke $S(T)$, die Linienposition ν sowie die Linienform Φ und die Linienbreite γ . Die Linienposition lässt sich auf Basis der beschriebenen quantenmechanischen Überlegungen hinreichend exakt mit Glg. 2.20 unter Berücksichtigung von Korrekturtermen berechnen. Die anderen drei Parameter sind Bestandteil der folgenden beiden Unterabschnitte.

2.2.3 Linienform und -breite

Die Linienform und die Linienbreite einer molekularen Absorptionslinie sind stark abhängig von den physikalisch-chemischen Randbedingungen. Sie lassen sich getrennt betrachten, wenn der spektrale Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$ aus Glg. 2.7 zerlegt wird in Linienstärke $S(T)$ und Linienformfunktion $\Phi(\nu - \nu_0)$ mit der Linienmitte ν_0 :

$$\sigma(\nu) = S(T) \cdot \Phi(\nu - \nu_0) . \quad (2.21)$$

Die Fläche der Linienformfunktion ist auf eins normiert

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\nu - \nu_0) d\nu = 1 \quad (2.22)$$

und die temperaturabhängige Linienstärke $S(T)$ lässt sich dann definieren über

$$S(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\nu) d\nu . \quad (2.23)$$

Als wesentlicher Teil der Linienformfunktion werden im folgenden die einzelnen Beiträge zur resultierenden Linienbreite γ erläutert. Die angegebenen Breiten beziehen sich dabei stets auf die volle Breite bei halbem Maximum (Full Width at Half Maximum - FWHM).

Natürliche Linienbreite

Jeder Übergang besitzt aufgrund der endlichen Lebensdauer eines angeregten Zustands eine gewisse Breite. Diese sogenannte natürliche Linienbreite γ_N kann mit der Heisenbergschen Unschär-

ferelation $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ verstanden werden. Aus dieser folgt, dass die Energie E_i eines angeregten Zustands mit der Lebensdauer τ_i nur bis auf $\Delta E_i = \hbar/\tau_i$ bestimmbar ist. Die Frequenz der entsprechenden Spektrallinie hat daher die Unschärfe

$$\gamma_N = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau_i} . \quad (2.24)$$

Dies lässt sich mit der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit oder auch dem Einstein-Koeffizienten A_i verknüpfen, da dieser gerade $A_i = 1/\tau_i$ ist und somit gilt:

$$\gamma_N = \frac{A_i}{2\pi} . \quad (2.25)$$

Da sich Energieunschärfen addieren, lässt sich die natürliche Linienbreite bei einem Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen $E_i \rightarrow E_j$ berechnen aus

$$\gamma_N = \frac{1}{2\pi}(A_i + A_k) . \quad (2.26)$$

Die Linienform entspricht dabei einem Lorentz-Profil, welches sich aus dem Modell des gedämpften Harmonischen Oszillators ableiten lässt. Typischerweise ist $\gamma_N \approx 100\text{Hz}$ und damit gegenüber den anderen beiden Verbreiterungsmechanismen vernachlässigbar klein.

Doppler-Verbreiterung

Im thermischen Gleichgewicht bewegen sich Moleküle der Masse m in Abhängigkeit von der Temperatur T mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in alle Raumrichtungen. Über die Maxwell-Boltzmann Verteilung ergibt sich die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bei Raumtemperatur mit der Boltzmann-Konstanten k_B zu $v_p = (2k_B T/m)^{1/2} \approx 500\text{m/s}$. Diese relativ hohe Geschwindigkeit bewirkt eine Verschiebung der Übergangsfrequenz aufgrund des Dopplereffekts. Im Inertialsystem der Lichtquelle besitzt daher jedes Molekül eine andere Absorptionsfrequenz. Über die normalverteilte Geschwindigkeitskomponente in jede Raumrichtung ergibt sich für die Doppler-induzierte Frequenzverteilung ein Gaußprofil der Breite γ_D , welches mit

$$\gamma_D = \frac{2\nu_0}{c_0} \sqrt{\frac{2k_B T \cdot \ln 2}{m}} \quad (2.27)$$

berechnet werden kann. Dabei bezeichnet ν_0 die Linienposition und c_0 die Lichtgeschwindigkeit.

Stoßverbreiterung

Atome wie Moleküle wechselwirken miteinander, so dass es je nach Struktur der Elektronenhülle und dem gegenseitigen Abstand zu einer Verschiebung der einzelnen Energieniveaus kommen kann. Dies führt zu veränderten Lebensdauern und hat somit Auswirkungen auf die Breite eines Übergangs. Man nennt die Annäherung zweier Teilchen bis auf einen Abstand bei dem sie sich merklich gegenseitig beeinflussen auch Stoß. Solche Stöße zwischen Molekülen treten bei steigendem Druck gehäuft auf, so dass dieser Verbreiterungsmechanismus auch Stoß- oder Druckverbreiterung genannt wird. Diese wird üblicherweise durch eine Lorentz-Formfunktion wiedergegeben [8], auch wenn eine exakte analytische Beschreibung mit nur einer Linienformfunktion bis heute nicht möglich ist [108]. Die Halbwertsbreite γ_L des Lorentzprofils kann empirisch mit

$$\gamma_L = \gamma_{0L} \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^n = \gamma_{L^0} p \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (2.28)$$

angegeben werden. Darin ist γ_{0L} die Linienbreite unter Normalbedingungen p_0 und T_0 , während p und T für den aktuellen Druck und die aktuelle Temperatur stehen. γ_{0L} wird oftmals mit p_0 zu einem effektiven Verbreiterungskoeffizienten γ_{L^0} zusammengefasst. Aus der kinetischen Gastheorie lässt sich der Temperaturexponent n herleiten zu $n = 0,5$. Dieser Wert stellt in den meisten Fällen eine ausreichend gute Schätzung dar, jedoch treten teils größere Abweichungen auf, die gegebenenfalls nachzumessen sind.

Um ein genaueres Ergebnis zu erhalten, wird zwischen Stößen mit der eigenen Spezies und Stößen mit Fremdmolekülen unterschieden. Mit dem Selbstverbreiterungskoeffizient $\gamma_{L_S}^0$ und dem Fremdverbreiterungskoeffizient $\gamma_{L_F}^0$ ergibt sich aus Glg. 2.28:

$$\gamma_L = \left(\gamma_{L_S}^0 \cdot p_S + \gamma_{L_F}^0 \cdot p_F \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (2.29)$$

In der Regel ist die Selbstverbreiterung deutlich größer als die Fremdverbreiterung, dies wird jedoch relativiert, da (insbesondere in der Spurengasanalyse) für die partiellen Drücke oftmals gilt $p_S \ll p_F$. Es ist zu beachten, dass zur Bestimmung von $\gamma_{L_F}^0$ zumeist angenommen wird, dass die Stoßpartner vor allem N_2 und O_2 sind. Je nach Anwendung und Gasgemisch ist diese Annahme jedoch nicht gegeben.

Voigt-Profil

Um nun eine reale Absorptionslinie bei moderaten Drücken und Temperaturen zu beschreiben und somit die unterschiedlichen Verbreiterungsmechanismen und deren Linienprofile zu berücksichtigen

sichtigen, wird das sogenannte Voigt-Profil $g_V(\nu)$ herangezogen. Dieses entspricht einer Faltung des Gauß-Profiles $g_G(\nu)$ sowie des Lorentz-Profiles $g_L(\nu)$:

$$g_V(\nu) = \int g_L(\nu) \cdot g_G(\nu - \nu') d\nu' . \quad (2.30)$$

Das Voigt-Profil gleicht an den Flanken dem Lorentz-Profil und bei der Linienmitte dem Gauß-Profil. Es lässt sich jedoch analytisch nicht lösen, weswegen zahlreiche Approximationen existieren [109–111]. Zur schnellen Berechnung der Voigt-Breite γ_V eignet sich die Näherungsformel von Olivero und Longbothum [112]:

$$\gamma_V = 0,5346 \cdot \gamma_L + \sqrt{0,2166 \cdot \gamma_L^2 + \gamma_D^2} . \quad (2.31)$$

In den meisten Anwendungen gibt das Voigt-Profil das gemessene Absorptionsprofil sehr gut wieder. In hochaufgelösten Experimenten kann es jedoch zu messbaren Abweichungen kommen, die vor allem die Linienhöhe betreffen. Hierfür existieren spezielle Modelle, die u.a. die Geschwindigkeitsverteilung der Stoßfrequenz anpassen und verschiedene Stoßarten mit einbeziehen [113, 114].

2.2.4 Linienstärke

Wie stark Licht von einem gasförmigen Medium absorbiert wird, kann über die in Gleichung 2.21 eingeführte Linienstärke $S(T)$ abgeleitet werden. Diese kann in Bezug auf das Dipolmatrixelement R_{ij} aus der Quantenmechanik, den Einstein-Koeffizient für spontane Emission oder die Oszillatorstärke aus der klassischen Elektrodynamik formuliert werden. Im Folgenden wird der quantenmechanische Fall betrachtet; eine nähere Behandlung aller drei Formulierungen und deren Umrechnungen findet sich in Tabelle 13.3 in [105].

Die Anzahl der Absorber N_j aus der Grundgesamtheit N , die das Energieniveau E_j bevölkern, ergibt sich mit der Boltzmann-Verteilung der Temperatur aus

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}{Q(T)} , \quad (2.32)$$

dabei bezeichnet $Q(T)$ die Zustandsumme, für welche gilt:

$$Q(T) = \sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) . \quad (2.33)$$

Hierbei beschreibt g_x den Entartungsgrad des x -ten Zustands mit der Energie E_x . Betrachtet man nun einen Übergang aus dem Niveau i ins Niveau j , lässt sich aus der Differenz der jeweiligen Besetzungen nach Glg. 2.32 und mit dem entsprechenden Dipolmatrixelement R_{ij} die temperaturabhängige Linienstärke berechnen zu:

$$S(T) = \frac{8\pi^3}{4\pi\epsilon_0 3hc_0} \nu_{ij} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}{g_i} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T}\right)\right) \cdot |R_{ij}|^2. \quad (2.34)$$

Dabei bezeichnet ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, h das Plancksche Wirkungsquantum, c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit und ν_{ij} die entsprechende Übergangsfrequenz. In den HITRAN und HITEMP Datenbanken ist $S(T_0)$ für $T_0 = 296$ K hinterlegt, so dass sich die Linienstärke für eine beliebige Temperatur mit

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \cdot \exp\left[-\frac{E_j}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T_0}\right)} \quad (2.35)$$

berechnen lässt. Die Ermittlung der Zustandsumme ist sehr aufwendig, so dass diese bereits für alle gängigen Moleküle in 1 K Schritten tabelliert und den HITRAN-Daten beigelegt wurde.

2.3 Theorie der verwendeten experimentellen Methoden

In dieser Arbeit wurden zwei experimentelle Messtechniken verwendet, um die physikalisch-chemischen Randbedingungen in Hochtemperaturumgebungen mittels eines QCLs zu quantifizieren. Zur Bestimmung der Konzentration verschiedener Spezies wurde die *Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy* (QCLAS) genutzt. Da es für die Konzentrationsbestimmung unerlässlich ist, die genaue Gastemperatur zu kennen, wurde weiterhin die Zwei-Linien-Thermometrie angewendet. Auf die zugrundeliegende Theorie der beiden Messtechniken wird in den folgenden Abschnitten eingegangen. Praktische Überlegungen finden sich in Abschnitt 3.2.

2.3.1 Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy (QCLAS)

Auch wenn ein QCL kein Diodenlaser ist, zeigt sich aufgrund des vergleichbaren Abstimmverhaltens in der Praxis kein Unterschied bei absorptionspektroskopischen Messungen. Daher lässt sich die Theorie zur QCLAS eins zu eins auf die Theorie zur *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy* (TDLAS) zurückführen. Hierbei wird die emittierte Laserfrequenz kontinuierlich über den Pumpstrom abgestimmt, der Laserstrahl durch das Messvolumen geführt und auf einen Detektor

fokussiert. Das gemessene Signal ist das Produkt aus der mit der Wellenlängenmodulation einhergehenden Amplitudenmodulation $I_0(\nu)$ des Lasers und dem Absorptionsprofil $\Phi(\nu - \nu_0)$ des Molekülübergangs an der Stelle ν_0 . Dieser Zusammenhang wird durch das Lambert-Beer-Gesetz aus Glg. 2.9 unter Einbeziehung von Glg. 2.21 beschrieben:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-S(T)\cdot\Phi(\nu-\nu_0)\cdot N_V\cdot L} . \quad (2.36)$$

Die interessante Größe bei der QCLAS bzw. TDLAS ist die Konzentration c einer Spezies in Abhängigkeit der jeweiligen physikalisch-chemischen Randbedingungen. Diese ist das Verhältnis aus der Absorberzahldichte N_V und der Gesamt-Teilchenzahldichte N_G :

$$c = \frac{N_V}{N_G} . \quad (2.37)$$

Die Konzentration wird in der Einheit $\mu\text{mol/mol}$ angegeben. Da der Stoffmengenanteil bei gasförmigen Medien dem Volumenanteil entspricht, wird sie in dieser Arbeit mit der gebräuchlichen Einheit ppmv (engl. part-per-million volume) oder bei sehr hohen Konzentrationen auch $\%_{vol}$ bezeichnet und ist stets auf das Molekülvolumen bezogen (und nicht etwa auf die Masse). Unter der Annahme eines idealen Gases, kann N_G in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bestimmt werden zu

$$N_G = \frac{p}{k_B T} . \quad (2.38)$$

Die Ausnutzung des idealen Gasgesetzes ist zwar nur eine Näherung, jedoch ist der Fehler für die meisten Moleküle unter Normalbedingungen vernachlässigbar klein. Je nach Randbedingungen hat man es allerdings mit einem realen Gas zu tun, für das die Virialgleichung heranzuziehen ist. In [107] wurden die Abweichungen zwischen idealem und realem Gasgesetz für Verbrennungsumgebungen untersucht. Da die Abweichungen stets minimal sind und nicht ins Gewicht fallen, wurde für diese Arbeit von einem idealen Gas ausgegangen.

In Glg. 2.36 kann man nun N_V ersetzen und nach der Konzentration c umstellen. Mit der Normalisierung der Linienformfunktion folgt:

$$c = \frac{k_B \cdot T}{S(T) \cdot p \cdot L} \underbrace{\int \ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) d\nu}_A . \quad (2.39)$$

Aus der Fläche A des Absorptionsprofils, der Linienstärke $S(T)$ des Übergangs und der Kenntnis der messtechnischen Randbedingungen (Temperatur T , Druck p und Absorptionslänge L) lässt

sich somit direkt die Molekülkonzentration bestimmen. Da alle Parameter unabhängig vom Spektrometer sind, handelt es sich bei der QCLAS um eine kalibrationsfreie, absolute Messmethode. Die Größe $\ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right)$ wird als optische Dichte bezeichnet. Die Darstellung der spektralen Messdaten erfolgt in dieser Arbeit als Auftragung der optischen Dichte über der spektralen Position in cm^{-1} .

Da in dieser Arbeit größtenteils *in situ* Messungen durchgeführt wurden, lässt sich Glg. 2.39 um zwei Effekte erweitern. Aufgrund von breitbandiger Absorption, Streuung an Partikeln und insbesondere Strahlableitung (engl. beam steering) durch Brechungsindexvariationen sowie Dejustage durch mechanische Vibrationen kommt es zu Schwankungen der Gesamttransmission $Tr(t)$. In Hochtemperaturumgebungen wie in der Verbrennung existiert zusätzliche eine thermische Hintergrundemission $E(t)$ von Strahlung für die MIR-Detektoren in der Regel besonders empfindlich sind. Diese führt zu einem erhöhten Untergrundsignal bzw. Offset. Wichtig ist hierbei, dass die Modulationsfrequenz des Lasers ausreichend hoch gewählt wird, so dass diese Effekte 'eingefroren' werden, d.h. für den Zeitraum einer Einzelmessung (= Scan) konstant bleiben. Durch geeignete Wahl der Betriebsparameter des Lasers lassen sie sich dann anschließend herausrechnen (siehe Abschnitt 3.2). Das erweiterte Lambert-Beer-Gesetz lautet folglich:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot Tr(t) \cdot e^{-S(T) \cdot \Phi(\nu - \nu_0) \cdot N_V \cdot L} + E(t) . \quad (2.40)$$

Da die Messungen im Zeit- bzw. Frequenzraum aufgenommen werden, gilt es diese in den Wellenlängenraum zu transferieren. Dafür ist es nötig, das nichtlineare, dynamische Abstimmverhalten des Lasers $\frac{d\nu}{dt}$ zu kennen, welches sich experimentell bestimmen lässt. Die finale Gleichung zur Bestimmung der absoluten Absorberkonzentration unter Berücksichtigung aller auftretenden Effekte lautet:

$$c = \frac{k_B \cdot T}{S(T) \cdot p \cdot L} \underbrace{\int \ln\left(\frac{I_0(\nu) \cdot Tr(t)}{I(\nu) - E(t)}\right) \frac{d\nu}{dt} dt}_A . \quad (2.41)$$

Diese Gleichung wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Absorberkonzentration in den jeweiligen Experimenten herangezogen. Messtechnische Details zur Eliminierung von $Tr(t)$ und $E(t)$, sowie eine genaue Betrachtung der Datenauswertung finden sich in Abschnitt 3.2.

2.3.2 Zwei-Linien-Thermometrie

Die Zwei-Linien-Thermometrie (ZLT) basierend auf direkter Laserabsorptionsspektroskopie ist ein berührungsloses Verfahren zur *in-situ* Bestimmung von Temperaturen eines Gases und wird meist

in „anspruchsvollen“ Umgebungen mit hohen Temperaturen und starken Temperaturfluktuationen wie in der Verbrennungsdiagnostik eingesetzt [17, 115–117]. Wie die Bezeichnung vermuten lässt, werden bei dieser Methode zwei benachbarte Absorptionslinien vermessen, deren Grundzustandsenergien E_i signifikant unterschiedlich sein müssen, um eine Temperaturempfindlichkeit zu gewährleisten. Das Linienstärkeverhältnis $R(T) = S_1(T)/S_2(T)$ der beiden Linien ist dann in guter Näherung nur von der Temperatur abhängig und lautet:

$$R(T) \cong \frac{S_1(T_0)}{S_2(T_0)} \times \exp\left[-\frac{E_1 - E_2}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]. \quad (2.42)$$

Die Linienparameter $S_i(T_0)$ und E_i können dabei der HITRAN-Datenbank entnommen werden. Da sich aus der Herleitung von Gleichung 2.42 die Bedingungen der Zwei-Linien-Thermometrie ergeben, wird diese im Folgenden aufgeführt. Die Linienstärke kennen wir bereits aus Gleichung 2.35, das Verhältnis zweier Linienstärken ist zunächst proportional zu

$$\frac{S_1(T)}{S_2(T)} \propto \underbrace{\frac{Q_1(T_0) \cdot Q_2(T)}{Q_1(T) \cdot Q_2(T_0)}}_{=1 \text{ wenn } Q_1 \equiv Q_2} \times \underbrace{\frac{[1 - \exp(-\frac{h\nu_{0,1}}{k_B T})][1 - \exp(-\frac{h\nu_{0,2}}{k_B T_0})]}{[1 - \exp(-\frac{h\nu_{0,1}}{k_B T_0})][1 - \exp(-\frac{h\nu_{0,2}}{k_B T})]}}_{\approx 1 \text{ wenn } \nu_{0,1} \approx \nu_{0,2}} \quad (2.43)$$

Die einzelnen Terme kürzen sich nur weg, wenn die angegebenen Bedingungen erfüllt sind. D.h. die Zustandssummen Q_i sind nur identisch, wenn die beiden Linien derselben Spezies angehören und $\nu_{0,1} \approx \nu_{0,2}$ ist gegeben, wenn die Absorptionslinien hinreichend nahe beieinander liegen. Sind diese Bedingungen erfüllt, ergibt sich das Linienstärkeverhältnis zu

$$R(T) \cong \frac{S_1(T_0)}{S_2(T_0)} \times \exp\left[-\frac{E_1}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] / \exp\left[-\frac{E_2}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \quad (2.44)$$

welches sich mit dem Exponentialgesetz $\exp(A)/\exp(B) = \exp(A - B)$ leicht zu Gleichung 2.42 umformen lässt. Über die Teilchenzahl sind die Linienflächen von zwei Absorptionslinien der gleichen Spezies mit den Linienstärken verknüpft, daher gilt für das Verhältnis der temperaturabhängigen Linienstärken $S_i(T)$: $\frac{S_1(T)}{S_2(T)} = \frac{A_1}{A_2}$. Schließlich ergibt sich für die Temperaturbestimmung mittels ZLT folgender Zusammenhang:

$$T = \left[\frac{1}{T_0} - \frac{k_B}{(E_1 - E_2)} \cdot \ln\left(\frac{A_1 \cdot S_2(T_0)}{A_2 \cdot S_1(T_0)}\right) \right]^{-1}. \quad (2.45)$$

Wie zu sehen, sind lediglich die Linienflächen der beiden Absorptionslinien zu messen, um die Temperatur der Spezies zu bestimmen. Alle anderen Größen sind Konstanten bzw. Linienparameter und können der HITRAN-Datenbank entnommen werden. Insbesondere ist Glg. 2.45 unab-

hängig von der Konzentration, so dass sich in einem Scan über zwei Absorptionslinien zuerst die spezifische Temperatur berechnen lässt und damit dann auf die Spezieskonzentration geschlossen werden kann.

Weiterhin lässt sich durch Extremwertbildung von Glg. 2.42 die Temperatur berechnen für welche das jeweilige Linienpaar die höchste Sensitivität zeigt [118]:

$$T_{sens} = \frac{1}{2k_B}(E_1 - E_2). \quad (2.46)$$

Da T_{sens} nur von der Grundzustandsenergie der beiden Übergänge abhängt, eignet sich Glg. 2.46 besonders zur schnellen Vorselektion geeigneter Linienpaare.

3 Das QCL-Spektrometer

Dieses Kapitel befasst sich mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten QCL-Spektrometer. Es wird auf den experimentellen Aufbau mitsamt aller verwendeter Komponenten zur Charakterisierung und Anwendung des Spektrometers eingegangen. Dabei wird neben der Beschreibung des Datenerfassungssystems (DAQ) auch die Vorgehensweise zur Konzentrationsbestimmung aus Absorptionsprofilen erörtert. Als wesentlicher Teil des Spektrometers wird in Unterkapitel 3.3 ausführlich auf die verwendeten DFB-QCLs eingegangen. Diese wurden eingehend charakterisiert hinsichtlich Emissionsbereich, dynamischem Abstimmbereich, Strahlprofil und Linienbreite. Im nachfolgenden Unterkapitel 'Voruntersuchungen' wird zum einen die Stabilität des Spektrometers durch eine Analyse der Allan-Varianz untersucht und zum anderen Vergleichsmessungen zwischen direkter Absorptionsspektroskopie und Wellenlängenmodulationsspektroskopie zur Ermittlung der mit dem entwickelten QCL-Spektrometer experimentell erzielbaren Nachweisgrenzen präsentiert.

3.1 Experimenteller Aufbau

Der schematische Aufbau des QCL-Spektrometers mit allen verwendeten Komponenten ist in Abb. 3.1 dargestellt. Da nicht immer alle der drei verwendeten QCLs zum Einsatz kamen ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Abbildung nur eine QCL-Halterung zu sehen. Die QCLs werden jeweils in einem kommerziellen *Mount* (ILX LDM-4872) gehalten, der hermetisch abgeschlossen ist und D-Sub-Anschlüsse für den Stromtreiber und den TEC-Regler sowie Schlauchtüllen zur Wasserkühlung besitzt. Die Kollimationslinse mit einer Brennweite von 1 mm befindet sich ebenfalls in der Halterung und kann in drei Raumrichtungen verstellt werden. Nach Einbau des QCLs wird der *Mount* mit Stickstoff gespült und bei einem Überdruck von 4 bis 5 psi verschlossen. Dies ist vor allem bei Betriebstemperaturen unter 0 °C notwendig. Das im *Mount* integrierte Peltierelement wird über eine Temperatursteuerung (ILX LDT-5980) geregelt, um die Temperatur am QCL auf dem gewünschten Wert zu halten. Da die hier verwendeten QCLs mit Spannungen von 10 V und Strömen bis 0,7 A betrieben werden, die optische Ausgangsleistung aber unter 100 mW bleibt, entstehen ca. 7 Watt an Wärme, die effizient abtransportiert werden muss. Dafür kommt ein Wasserkühler (*Chiller* ILX LDT-53500) zum Einsatz, der mit destilliertem Wasser betrieben wird. Der

Strom wird von einem Stromtreiber (ILX LDX-3232) geliefert, der über einen externen Modulationsingang mit einer Bandbreite von 100 kHz verfügt. An diesem ist ein Funktionsgenerator (Stanford Research Systems DS345) angeschlossen, der die Modulationssignale für die Spektroskopie liefert. Die optischen Spektren der QCLs wurden mit einem Fourier-Transform Spektrometer (Bruker Vertex v80) untersucht, welches über eine maximale Auflösung von $0,075 \text{ cm}^{-1}$ verfügt. Aus den Spektren konnte der statische Abstimmbereich bestimmt werden, während das dynamische Abstimmverhalten der QCLs mit einem 25,4 mm langen Germanium Etalon vermessen wurde. Die absolute optische Leistung wurde mit einem *Powermeter* (Newport 1936-C) bestimmt. Für spektroskopische Untersuchungen und für Referenzmessungen wurde eine 10 cm lange Gaszelle mit CaF_2 -Fenstern benutzt. Für die in dieser Arbeit durchgeführten in-situ Messungen wurde der Laserstrahl durch den jeweiligen Probenbereich geführt, welcher je nach Anwendung z.B. eine Flamme oder ein Prüfstandsauslass war. Danach wurde der Laserstrahl mit einem *off-axis* Parabol-Spiegel (OPM) mit einer Brennweite von 25,4 mm auf den HgCdTe-Detektor (Kolmar Technologies KMPV50-0.5-J2) fokussiert. Dieser wurde flüssig-Stickstoff gekühlt und besitzt eine Detektorfläche von $0,25 \text{ mm}^2$. Weiterhin verfügt er über einen DC- und einen AC-gekoppelten Kanal sowie einen internen Transimpedanzverstärker. Die Bandbreite beträgt für beide Kanäle 50 MHz. Da nur einer dieser Detektoren zur Verfügung stand, sind die grau hinterlegten MCT-Detektoren in Abb. 3.1 nur virtueller Natur. In der Regel wurden die Messungen mit dem Etalon und der Referenzgaszelle in dem Hauptpfad des Laserstrahls bevor oder nach der eigentlichen Messung durchgeführt, so dass dafür ebenfalls der MCT-Detektor nach dem OPM zum Einsatz kam. Zur weiteren Verarbeitung wurden die Messdaten mit einem DAQ-System (engl. Data Acquisition) erfasst und anschließend ausgewertet. Details dazu finden sich im folgenden Abschnitt.

3.2 Datenerfassung und -auswertung

Das DAQ-System besteht aus drei Komponenten. Die analogen Messdaten des MCT-Detektors sowie das Triggersignal des Funktionsgenerators werden zunächst von einem geschirmten Anschlussblock mit BNC-Anschlüssen (NI BNC-2120) aufgenommen und an die Analog-zu-Digital Wandlerkarte (NI PXIe-6124) weitergegeben. Diese bildet das Herzstück des DAQ-Systems und verfügt über vier simultan abgetastete Analogeingänge mit einer Datenerfassungsrate von je 4 MS/s (engl. Mega-Sample/s) bei einer Auflösung von 16 bit. Diese hohe Datenerfassungsrate garantiert eine ausreichend hohe Datendichte bei Modulationsfrequenzen bis in den kHz-Bereich. Die Wandlerkarte befindet sich in einem PXI-Express Chassis (NI PXIe-1073) mit fünf entsprechenden Steckplätzen und einer Bandbreite von 250 MB/s, in dem die Messdaten auf eine Festplatte abgespeichert werden. Separat dazu wurden für jede Messreihe die Raumtemperatur, der Umgebungsdruck und die Luftfeuchte protokolliert.

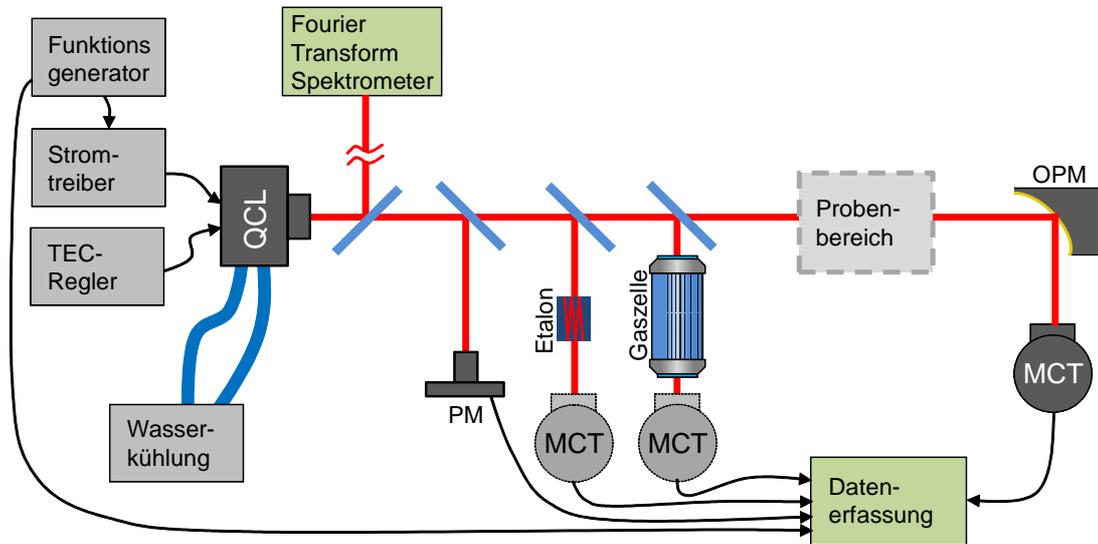


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Spektrometers mit allen verwendeten Komponenten. Die schräg gestellten hellblauen Balken repräsentieren Strahlteiler. Bezeichnungen: QCL - QCL-Mount, MCT - HgCdTe-Detektor, PM - Powermeter, OPM - Off-Axis Parabolic Mirror

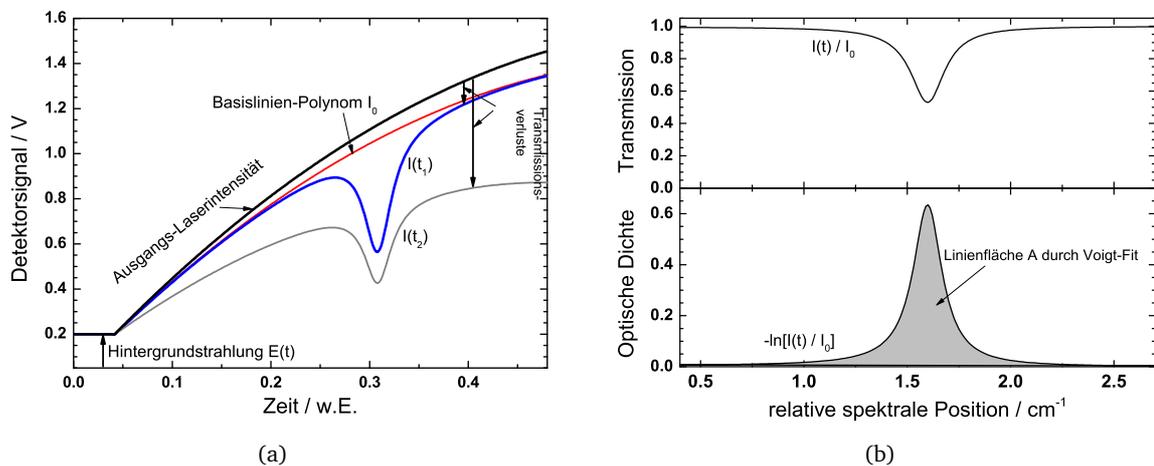


Abbildung 3.2: Schema der Datenauswertung anhand von Beispieldaten. a) Typisches Messsignal mit Absorption zu unterschiedlichen Zeiten t_1 (blau) und t_2 (grau). Zur Ermittlung der Basislinie wird ein Polynom an das Messsignal $I(t_1)$ angepasst. b) Nach der Datenbearbeitung und -auswertung erhaltene Spektren. Die Lini-
enfläche wird aus dem Spektrum der optischen Dichte extrahiert.

Wie bereits aus Abschnitt 2.3 bekannt, ist es sowohl zur Bestimmung der Konzentration als auch der Temperatur notwendig, aus den gemessenen Signalen die Linienflächen der relevanten Absorptionsprofilen zu bestimmen. In Abb. 3.2(a) ist beispielhaft eine Einzelmessung mit einer Rampe als Modulationsfunktion zu sehen. Da der Scan unterhalb der Laserschwelle beginnt, lässt sich zunächst anhand des Offsets die Hintergrundstrahlung $E(t)$ abziehen. Die zeitabhängigen breitbandigen Transmissionsverluste $Tr(t)$ aufgrund von Störungen wie Vibrationen oder Strahlablängen (engl. beam steering) werden korrigiert, indem ein Polynom an die Bereiche außerhalb der Absorptionslinie angepasst wird. Dieses ist je nach Modulationsfrequenz und Justage von 3. oder 4. Ordnung und stellt das Basissignal I_0 ohne Absorption dar. Teilt man nun das Messsignal I durch das entsprechende Basissignal I_0 , erhält man das Transmissionssignal $Tr = I/I_0$ und aus diesem die Optische Dichte ($-\ln(Tr)$) des Absorptionssignals (siehe Abb. 3.2(b)). Außerdem werden die Signale vom Zeit- in den Frequenzraum transformiert. Dazu wird das dynamische Abstimmverhalten (siehe folgendes Unterkapitel) am exakten Betriebspunkt des QCLs bestimmt. Bevor aus diesem Spektrum nun die Linienfläche bestimmt wird, wird zunächst das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) der Messungen verbessert. Die Absorptionsspektren werden mit einer Glättungsfunktion niedriger Punktzahl geglättet und über mehrere Einzelmessungen (Scans) gemittelt. Bei sehr niedrigem SNR kommen in einzelnen Fällen auch virtuelle Hoch- und Tiefpassfilter zum Einsatz. Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass die jeweilige Grenzfrequenz geeignet gewählt wird, so dass die Absorptionsprofile nicht verfälscht werden.

Die Linienfläche wird nun durch Anpassung eines Voigt-Profiles an das Spektrum der optischen Dichte bestimmt³. Die variablen Parameter sind die Linienposition, die Linienbreite, bestehend aus Stoß- und Dopplerverbreiterung, die Amplitude sowie ein Offset. Die Startwerte für die Linienposition und die Linienbreite werden sehr exakt nach Referenzdaten [119] vorgegeben. Die Werte für die Stoß- und Dopplerverbreiterung berechnen sich hierbei aus der Temperatur und dem Druck des jeweiligen Gases im Experiment, sowie Molekül-spezifischen Verbreiterungs- und Temperaturkoeffizienten aus den einschlägigen Datenbanken [119, 120]. Die Startwerte für die beiden anderen Parameter werden geschätzt. Um hierbei zu vermeiden, dass die Anpassung in ein lokales Minimum läuft, wurde ein Algorithmus implementiert, der die Startwerte in einem vorgegebenen Bereich zufällig variiert. Die Linienformanpassung wird wiederholt mit den generierten Startwerten ausgeführt und anschließend der Parametersatz ausgegeben welcher die kleinste Abweichung von Messkurve zu Anpassung aufweist. Für die Anpassung der Voigt-Funktion über diese Parameter wird der Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet [121]. Anhand der final angepassten Parameter wird nun das Voigt-Profil über einen großen Bereich integriert, um auch die Beiträge der Flügel des Profils zu berücksichtigen. Aus der erhaltenen Fläche A lässt sich schließlich nach Glg. 2.41 die Konzentration des jeweiligen Moleküls bestimmen.

³Bei der Zwei-Linien-Thermometrie werden zwei Voigt-Profile an das Spektrum angepasst.

3.3 Die verwendeten Quantenkaskadenlaser

In diesem Abschnitt werden die in dem Spektrometer verwendeten QCLs vorgestellt. Es kamen drei QCLs zum Einsatz, die sich vor allem im emittierten Frequenzbereich unterscheiden und daher jeweils zum spektroskopischen Nachweis verschiedener Spezies geeignet sind. Alle drei Laser besitzen eine DFB-Struktur und emittieren daher einmodig und im Dauerstrichbetrieb. Eine Übersicht der verwendeten QCLs findet sich in Tabelle 3.1. In den folgenden Unterabschnitten wird im Einzelnen näher auf die Eigenschaften der QCLs eingegangen. Dabei werden neben der Grundcharakterisierung auch gemessene Laserparameter präsentiert, die relevant für die Absorptionsspektroskopie sind, wie beispielsweise das statische und dynamische Abstimmverhalten. Am ausführlichsten charakterisiert wurde hierbei QCL1, da dieser aufgrund seines herausragenden Emissionsbereichs am häufigsten eingesetzt wurde. Die Liniendaten im Abstimmbereich der jeweiligen QCLs werden ebenfalls gezeigt. Näheres zur Linienselektion und Simulationen der Absorptionsspektren werden dann in den nachfolgenden Kapiteln ausgehend von den spezifischen Bedingungen im Experiment präsentiert.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten DFB-QCLs. In der letzten Spalte sind die Spezies genannt, die im Emissionsbereich des jeweiligen QCLs besonders hohe Linienstärken aufweisen und in dieser Arbeit untersucht wurden.

| Bezeichnung in dieser Arbeit | Hersteller | Bezeichnung lt. Hersteller | spektrale Position / cm^{-1} | spektrale Position / μm | Spezies |
|------------------------------|-------------|----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| QCL1 | ALPES Laser | sbcw3925 | 2195 | 4,56 | N_2O , CO |
| QCL2 | III-V Lab | 7815 | 2282 | 4,4 | CO_2 |
| QCL3 | III-V Lab | 8447 | 1751 | 5,7 | NO, H_2O |

3.3.1 QCL1 zum Nachweis von N_2O und CO

QCL1 wurde von ALPES Laser hergestellt und besitzt eine Kavitätslänge von 3mm. Der Laser wird bei Temperaturen zwischen -5°C und -30°C betrieben. Daher war es vor allem bei diesem Laser wichtig, eine hermetisch abgeschlossene Halterung zu verwenden, die mit Stickstoff gespült und bei einem geringen Überdruck verschlossen wurde, um Wasserkondensation und damit eine Schädigung des QCLs zu vermeiden. Auch die Wasserkühlung war hier im Besonderen notwendig, da die große Differenz zwischen Raumtemperatur und gewünschter Lasertemperatur nicht allein durch den TEC-Controller⁴ bewerkstelligt werden konnte. Da aber auch der Wasserkühler eine Begrenzung von 5°C besitzt, konnte der Laser minimal bei Temperaturen von -25°C betrieben werden. In Abb. 3.3(a) sind die Leistungskennlinien für den Temperaturbereich von -20°C bis -10°C gezeigt, in dem QCL1 hauptsächlich betrieben wurde. Der Laserschwelstrom ist mit 270mA bis 305mA für QCL vergleichsweise niedrig und die optische Ausgangsleistung mit bis

⁴Der Maximalstrom beträgt 5A.

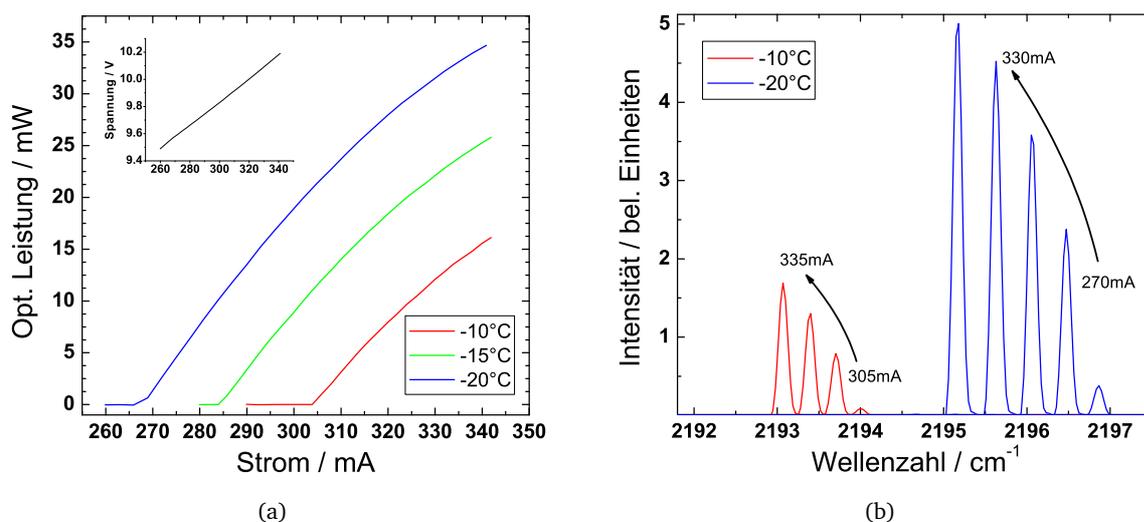


Abbildung 3.3: Leistungskennlinien für QCL1 (a), sowie Spektren (b) bei typischen Betriebstemperaturen. Das Inset in (a) zeigt exemplarisch die Spannungskennlinie bei -20°C .

zu 35mW ausreichend für die meisten Anwendungen. Die optischen Spektren in Abb. 3.3(b) zeigen einen Emissionsbereich zwischen etwa 2193 cm^{-1} und 2197 cm^{-1} . Der Abstimmbereich bei konstanter Temperatur liegt dabei bei bis zu 2 cm^{-1} . Aus diesen Spektren lässt sich ein statischer Abstimmkoeffizient von $-0,03\text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ bestimmen.

Für absorptionspektroskopische Untersuchungen wird der Laserstrom typischerweise im Hz- bis kHz-Bereich moduliert, um ein kontinuierliches Abtasten des Absorptionsprofils zu erreichen. Die Laseremission kann dieser Modulation aber nur bedingt folgen, da die emittierte Wellenlänge von der Länge der Kavität bzw. vom Gitterabstand (bei DFB-Lasern) abhängt und diese wiederum von der Temperatur. Die durch den Laserstrom induzierten Temperaturänderungen finden auf einer ms-Zeitskala statt, so dass man mit zunehmender Modulationsfrequenz einen immer geringer werdenden Abstimmbereich erwartet. Um dieses Verhalten zu charakterisieren, bedient man sich des im vorherigen Unterkapitel erwähnten Etalons. Aufgrund der auftretenden Interferenzen zwischen den planparallelen Endflächen des Etalons entstehen beim Durchstimmen der Wellenlänge Maxima und Minima. Ein exemplarisches Etalonsignal ist in Abb. 3.4 gezeigt. Der Abstand der einzelnen Maxima (oder Minima) ist abhängig von der Etalonlänge und vom Wellenlängenabhängigen Brechungsindex des verwendeten Materials. Für QCL1 der bei $4,6\mu\text{m}$ emittiert, beträgt der Interferenzabstand laut Datenblatt $0,047\text{ cm}^{-1}$. Zur Bestimmung des dynamischen Abstimmbereichs wurde nun an den externen Eingang des Lasertreibers ein Rampensignal mit einer Amplitude von 300 mV (entsprechend 60 mA) und Modulationsfrequenzen zwischen 1 Hz und 10 kHz angeschlossen. Mithilfe des gegebenen Interferenzabstands wurde zunächst anhand der Maxima die Zeitachse in eine Wellenzahlachse transformiert. Anschließend wurde ein Polynom an die Maxima gefittet, um so den gesamten Abstimmbereich zu bestimmen. Dieser beträgt im

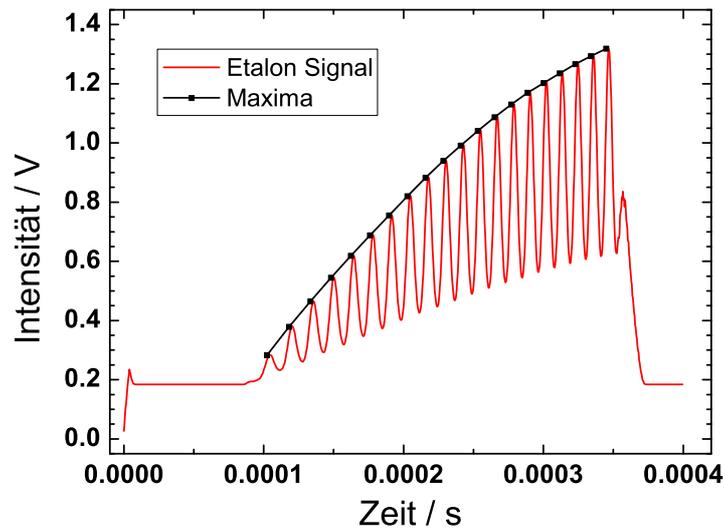


Abbildung 3.4: Gemessenes Transmissionssignal nach Passieren eines Etalons. Da der Abstand der Maxima einem festen Frequenzabstand entspricht, lässt sich der Abstimmbereich aus diesen ableiten. Das Abstimmverhalten weist eine Nichtlinearität auf, welche an den kleiner werdenden Abständen zwischen den Maxima mit zunehmender Intensität ersichtlich ist.

statischen Fall $1,8 \text{ cm}^{-1}$ und fällt nichtlinear mit der Modulationsfrequenz ab, wie in Abb. 3.5 zu sehen. Bei der in einigen Messungen verwendeten Modulationsfrequenz von $9,74 \text{ kHz}$, beträgt der Abstimmbereich nur noch $0,76 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 42% des statischen Abstimmbereichs. Diese drastische Verringerung gilt es im Vorfeld bei der Linienselektion zu berücksichtigen. Außerdem zeigt sich bei Betrachtung der Abstände der Maxima in Abb. 3.4, dass diese nicht konstant sind und sich somit die Wellenlänge des QCLs anfangs langsamer verfährt als bei höheren Strömen. Aufgrund dieser starken Nichtlinearität wurde das dynamische Abstimmverhalten des QCLs für jedes spektroskopische Experiment unter den spezifischen Bedingungen gemessen.

Der spektrale Emissionsbereich von QCL1 zeichnet sich nicht nur dadurch aus, dass er im ersten sogenannten atmosphärischen Fenster liegt, in dem sich keine Wasserlinien befinden, sondern auch dadurch, dass er genau im Überlapp der fundamentalen Schwingungsbanden von Kohlenstoffmonoxid (CO) und Distickstoffoxid (N_2O) liegt. Die Übergänge der beiden Moleküle sind in Abb. 3.6 gezeigt. Als Treibhausgas mit 300 mal größerem Impact als CO_2 kommt N_2O eine besondere Bedeutung zu. Genau wie bei CO_2 wurde in den letzten Jahrzehnten ein Anstieg von atmosphärischem N_2O nachgewiesen. Dieser Anstieg kann auf intensive Stickstoffdüngung in der Landwirtschaft, aber auch auf Straßenverkehr zurückgeführt werden, da Katalysatoren bei LKWs und PKWs zwar einige Schadstoffe verringern, jedoch dabei vermehrt N_2O entsteht [122]. Dementsprechend gibt es bereits Veröffentlichungen von Messungen zur Bestimmung des N_2O -

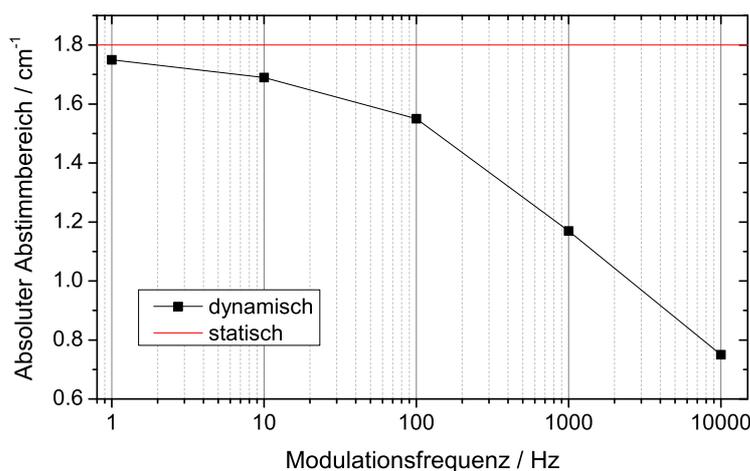


Abbildung 3.5: Absoluter Abstimmbereich des QCL1 bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen. Die rote Linie markiert den Abstimmbereich im statischen Fall.

Gehalts in der Atmosphäre mit QCLs [25]. CO wurde schon häufig mittels TDLAS in Verbrennungsprozessen untersucht, da diesem Molekül als Marker für effiziente Verbrennung besondere Bedeutung zukommt. Dabei wurde in der Regel der 2. Oberton bei $1,6 \mu\text{m}$ untersucht [17], da dieser im spektralen Bereich der Telekommunikationshalbleiterlaser liegt und die Technologie hier weit fortgeschritten ist. Seit wenigen Jahren wird mehr und mehr der Spektralbereich hin zu $3 \mu\text{m}$, durch Weiterentwicklung von Diodenlasern, *Vertical Cavity Surface Emitting Lasers* (VCSEL) und Interband Cascade Lasers (ICLs), erschlossen [123, 124]. Dadurch können auch die stärkeren Linien des 1. Obertons bei $2,3 \mu\text{m}$ untersucht werden. Diese sind jedoch mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die Übergänge der Fundamentalbande. Wie in der unteren Auftragung von Abb. 3.6 dargestellt, befinden sich dort die beiden CO-Linien R13 und R14. Allerdings wird der CO-Übergang R14 von der N_2O Linie P29e überlagert. Dies muss je nach Messumgebung berücksichtigt werden, da es sonst zu Querempfindlichkeiten kommen kann. Daher bieten sich vor allem der CO-Übergang R13 und der N_2O -Übergang P30e für spektroskopische Untersuchungen an. Mit einer Linienstärke von mindestens $2\text{E-}19 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ sind sie bestens für die Absorptionsspektroskopie im ppm bis ppb Bereich geeignet.

Weiterhin befinden sich in diesem Spektralbereich noch einige Übergänge von PH_3 und C_2H_2 mit Linienstärken bis $4\text{E-}21 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ beziehungsweise $2\text{E-}22 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$. Sie sind ausreichend hoch für die Absorptionsspektroskopie, werden aber im Folgenden nicht weiter untersucht.

Für QCL1 wurde ebenfalls das Strahlprofil untersucht, da dieses die räumliche Auflösung der spektroskopischen Messungen vorgibt. Vor allem zur Bestimmung von Gaskonzentrationsprofilen in Flammen ist die Kenntnis über das Strahlprofil unerlässlich. Aus Mangel an entsprechenden Messgeräten im MIR, wurde in dieser Arbeit eine Vorrichtung zur Strahlprofilvermessung entwickelt. Diese basiert auf einer der ersten kommerziell erhältlichen Lichtleitfasern für den mittelinfraroten Spektralbereich, da auch diese Komponenten im MIR noch nicht so weit entwickelt und verfügbar

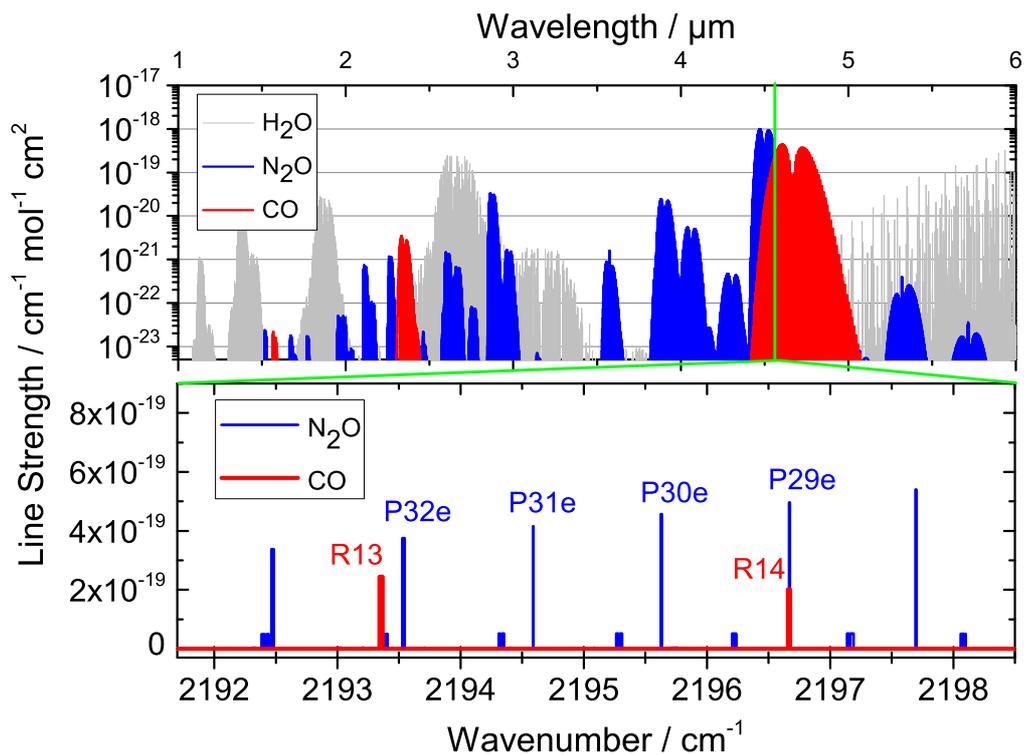


Abbildung 3.6: Absorptionslinien von N₂O (blau) und CO (rot) nach HITRAN [119]. Die fundamentalen Schwingungsbanden beider Moleküle befinden sich bei etwa 4,5 μm; dort befindet sich auch das erste atmosphärische Fenster ohne nennenswerte Wasserlinien. Der untere Plot stellt eine Vergrößerung in den Bereich um 4,55 μm dar. In dem von QCL1 abgedeckten Spektralbereich befinden sich sechs starke Übergänge von N₂O und zwei von CO.

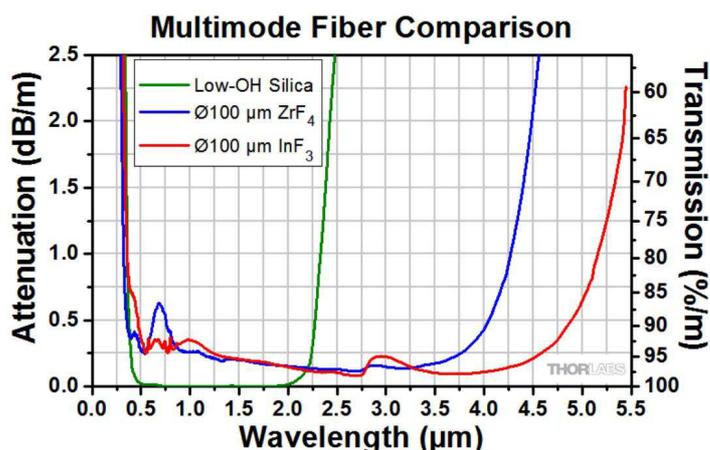


Abbildung 3.7: Vergleich der bei Thorlabs verfügbaren Multimode-Fasern im MIR [125]. Die Abschwächung ist in dB/m und nicht wie für NIR Fasern üblich in dB/km angegeben.

sind wie im NIR. Einen kurzen Überblick über kommerziell erhältliche MIR-Fasern liefert Abb. 3.7. Die Abschwächung in MIR-Fasern ist etwa drei Größenordnungen höher als für NIR-Fasern. Wie zu sehen ist der für QCLs relevante Spektralbereich ab $4\ \mu\text{m}$ nur unzureichend erschlossen. Die Indium Fluorid (InF_3) Faser mit einer Abschwächung unter $1\ \text{dB/m}$ bei unter $5\ \mu\text{m}$ Wellenlänge eignet sich gerade noch für die Strahlprofilvermessung für QCL1. Der Kerndurchmesser von $100\ \mu\text{m}$ gibt dabei auch die erzielbare räumliche Auflösung vor.

Zur Strahlprofilvermessung wurde die Faser an einem Ende mit zwei orthogonal zueinander befestigten Plattformen verbunden, die jeweils von einem Schrittmotor verstellt werden konnten. So lässt sich das Strahlprofil zwei-dimensional Abrastern. Die minimale Schrittweite liegt bei $0,05\ \mu\text{m}$. Das andere Ende der Faser wurde direkt vor dem MCT-Detektor platziert, um so die in der Faser geführte Lichtleistung zu messen. In Abb. 3.8 ist das kollimierte Strahlprofil für QCL1 zu sehen. Es entspricht in guter Näherung einem radialsymmetrischen Gaußprofil mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von $1,9\ \text{mm}$ und eignet sich damit hervorragend für spektroskopische Untersuchungen mit hohen Anforderungen an die räumliche Auflösung.

3.3.2 QCL2 zum Nachweis von CO_2

Der von III-V Lab hergestellte QCL2 besitzt eine Kavitätslänge von $2\ \text{mm}$ und verfügt über 30 Kaskaden. In Abb. 3.9(a) sind die bei Raumtemperatur aufgenommenen Kennlinien zu sehen. Sowohl die Schwellströme von über $540\ \text{mA}$, als auch die (*compliance*-)Spannungen (siehe Inset) sind bei QCL2 im Vergleich zu den anderen QCLs am höchsten. Der Laserstrom sollte einen Wert von $680\ \text{mA}$ nicht überschreiten. Die optische Ausgangsleistung beträgt je nach Temperatur $15\ \text{mW}$ bis $45\ \text{mW}$. In den Kennlinien lassen sich außerdem schwache Leistungseinbrüche aufgrund von

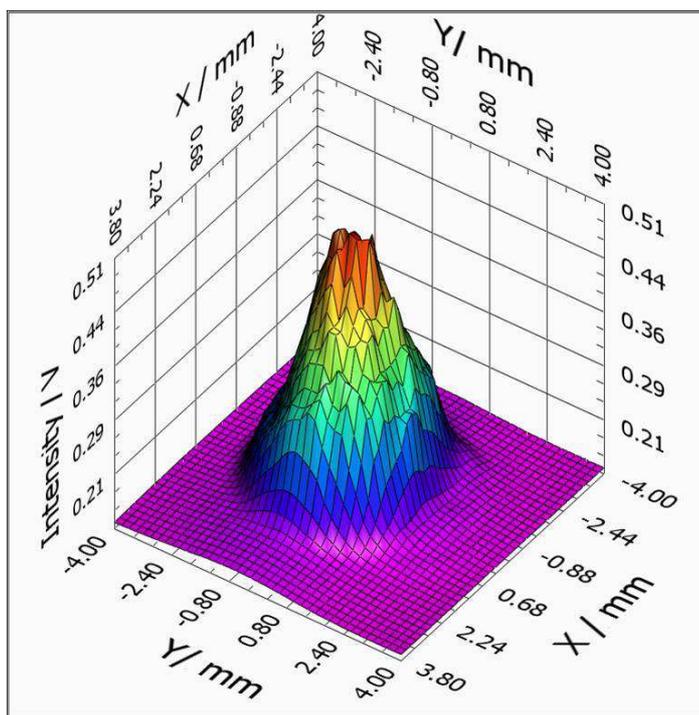


Abbildung 3.8: Strahlprofil des kollimierten QCLs. Es wurde im Abstand von 40 cm zur Laserfacette mit einer Schrittweite von $200 \mu\text{m}$ in beiden Dimensionen vermessen. Die Halbwertsbreite beträgt 1,9 mm.

Absorptionen durch atmosphärisches CO_2 erkennen. Da das Powermeter bei den Messungen etwa 20 cm von der Kollimationslinse entfernt stand und der CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre nur 380 ppm beträgt, lässt sich bereits auf starke CO_2 Übergänge im Emissionsbereich dieses QCLs schließen. Letzterer erstreckt sich von 2279 cm^{-1} bis 2285 cm^{-1} , wie in Abb. 3.9(b) zu sehen. Der Abstimmbereich beträgt etwa $1,5 \text{ cm}^{-1}$ bis $2,5 \text{ cm}^{-1}$ mit einem statischen Abstimmkoeffizienten von $-0,024 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. Der dynamische Abstimmkoeffizient von QCL2 zeigt ähnliche Abhängigkeiten wie bei QCL1, wurde aber nicht näher untersucht, sondern aufgrund der Nichtlinearität spezifisch für die Parameter im konkreten Experiment bestimmt.

Im Emissionsbereich von QCL2 befinden sich zahlreiche Rotations-Schwingungsübergänge verschiedener Moleküle. Um 2280 cm^{-1} befinden sich Grundschwingungsübergänge von Monophosphan (PH_3) und Nitrosonium (NO^+) sowie Ausläufer der Fundamentalbande von Kohlenstoffdioxid (CO_2). Daher lassen sich die stärksten Übergänge im Emissionsbereich von QCL2 allesamt diesen Molekülen zuordnen. Sie sind in der oberen Auftragung von Abb. 3.10 gezeigt. In dieser Arbeit wurde mit QCL2 ausschließlich CO_2 untersucht. Hierfür wurde vor allem der starke P4e-Übergang⁵ bei $2280,33 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Linienstärke größer als $1,3\text{E}-20 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ sowie die temperatursensitive Linie P59e bei $2280,23 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Bei typischen Temperaturen in

⁵Dieser Übergang ist verantwortlich für den Leistungsknick in der Kennlinie.

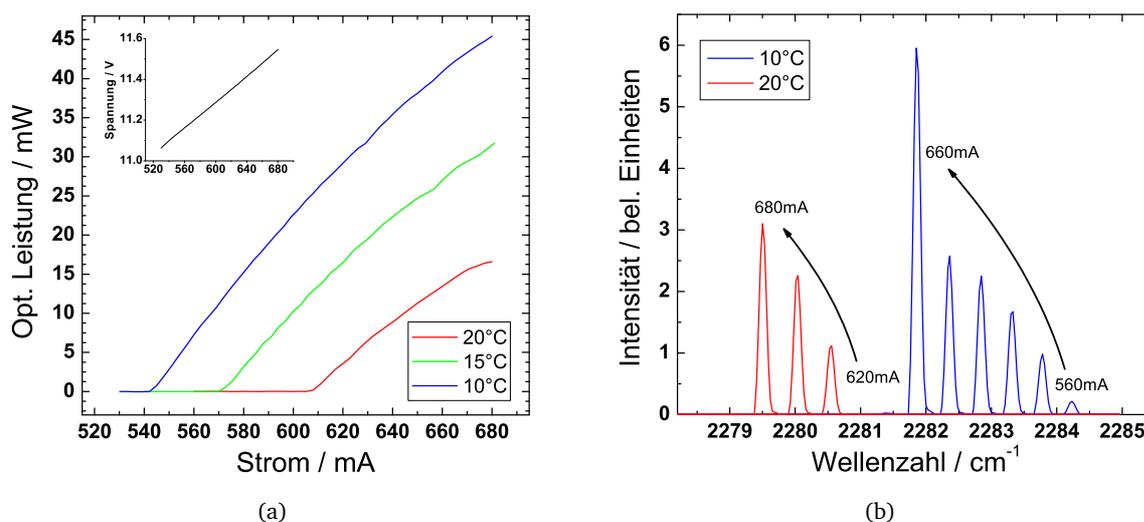


Abbildung 3.9: Leistungskennlinien für QCL2 (a), sowie Spektren (b) bei typischen Betriebstemperaturen. Das Inset in (a) zeigt exemplarisch die Spannungskennlinie bei 10°C. Die schwachen lokalen Leistungsverringerungen sind auf Absorptionen von atmosphärischem CO_2 zurückzuführen.

Flammen von über 1500 K entspricht die Linienstärke beim P59e Übergang einem Wert von bis zu $8\text{E-}20 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$.

Die starken Übergänge von teilweise über $1\text{E-}19 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ böten sich an, in Zukunft auch PH_3 zu untersuchen. Dieses geruchlose⁶, brennbare und äußerst giftige Gas wird zur Schädlingsbekämpfung und bei der Herstellung von Leuchtdioden verwendet. Auch zur Synthese diverser organischer Verbindungen wird es gebraucht und wird somit in vielfältigen industriellen Umgebungen eingesetzt, so dass sicherlich ein Bedarf für hochpräzise spektroskopische Messungen zu finden sein müsste. In der unteren Auftragung von Abb. 3.10 sind weitere Übergänge gezeigt, die ausreichend stark für die Spektroskopie sind. Erwähnenswert sind hier vor allem die starken Linien von Schwefelwasserstoff (H_2S) bis $1\text{E-}22 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$. Das hochgiftige H_2S wird in der Großindustrie zur Gewinnung von elementarem Schwefel verwendet, daher existieren bereits gute Sensoren mit Nachweisgrenzen bis 10 ppb basierend auf der Potentiometrie [126] und Gaschromatographie [127]. Diese sind jedoch im Gegensatz zu QCLAS nicht berührungslos und liefern auch keine absoluten Konzentrationen.

⁶Typischerweise werden Verunreinigungen hinzugefügt, die dem Gas einen Geruch nach faulem Fisch und Knoblauch verleihen.

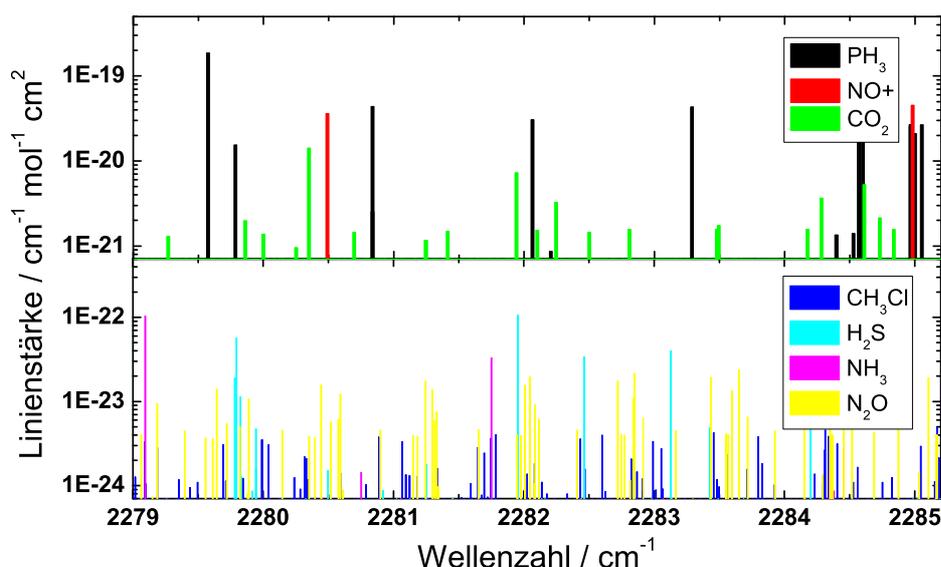


Abbildung 3.10: Absorptionslinien im Emissionsbereich von QCL2. Oben sind die starken Linien der entsprechenden Moleküle gezeigt, welche sich sehr gut nachweisen lassen. Die unten gezeigten schwächeren Übergänge sind ebenfalls für die Spektroskopie geeignet aber je nach Temperaturabhängigkeit der Linien kann die Nachweisgrenze deutlich höher liegen.

3.3.3 QCL3 zum Nachweis von NO und H₂O

QCL3 wurde ebenfalls von III-V Lab hergestellt und ist daher vom Aufbau identisch wie QCL2 mit 30 Kaskaden und einer Kavitätslänge von 2 mm. Der Laser wird bei Raumtemperatur betrieben und erreicht die höchsten optischen Ausgangsleistung aller QCLs. Wie in Abb. 3.11(a) zu sehen, werden bei 10 °C bis zu 100 mW optischer Leistung erzeugt. Dabei sind in den Leistungskennlinien starke Einbrüche aufgrund von atmosphärischem Wasser zu sehen, die Experimente mit diesem QCL recht umständlich machen. Da die Laserschwelle für QCL3 im Vergleich zu QCL2 deutlich niedriger liegt, der Maximalstrom aber unverändert bei 680 mA bleibt, lässt sich QCL3 bei konstanter Temperatur über einen sehr großen Bereich abstimmen. Dies ist der Grund, warum die optischen Spektren in Abb. 3.11(b) für 10 °C und 20 °C stark überlappen. Der maximale Abstimmbereich beträgt dabei über 4 cm⁻¹ bei einem Emissionsbereich zwischen 1748 cm⁻¹ und 1754 cm⁻¹. Die Intensität der Spektren wurde normiert, da die wasserbedingten Absorptionen aufgrund der großen Wegstrecken zum Spektrometer teilweise 100% betragen und somit bei bestimmten Strömen sehr schwache Signale gemessen wurden. Der statische Abstimmkoeffizient beträgt hierbei -0,016 cm⁻¹/mA.

Wie erwartet gehören die stärksten Übergänge im Emissionsbereich von QCL3 zu Wasser (H₂O). Dabei sind die beiden höchsten Linien bei 1751,4 cm⁻¹ und nahe bei 1751 cm⁻¹ verantwortlich für die Einbrüche in den Kennlinien des Lasers. Die ebenfalls starken Übergänge mit einer Li-

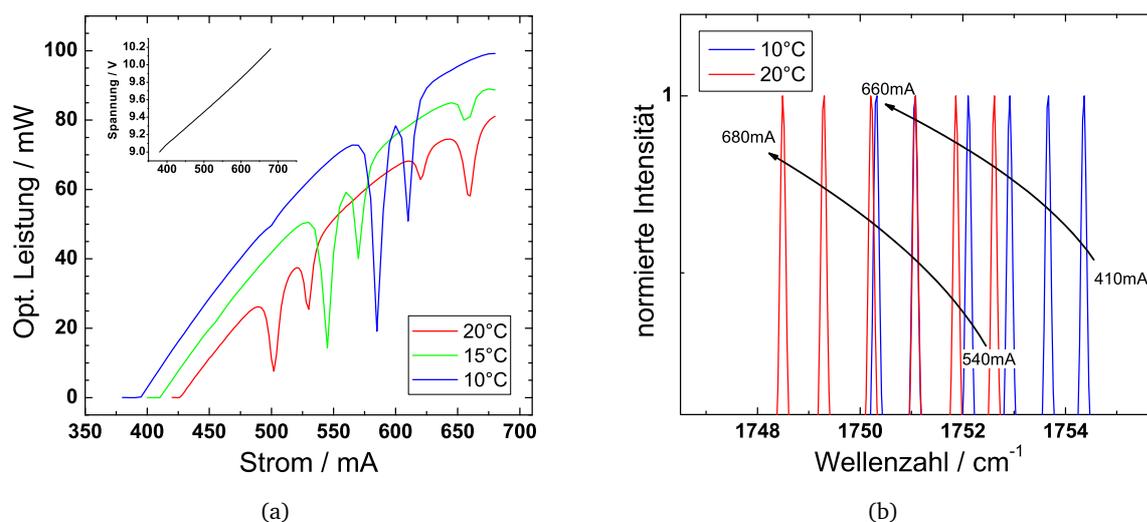


Abbildung 3.11: Leistungskennlinien für QCL3 (a), sowie Spektren (b) bei typischen Betriebstemperaturen. Das Inset in (a) zeigt exemplarisch die Spannungskennlinie bei 10°C. Aufgrund der starken Absorptionen durch atmosphärisches Wasser wurde jedes einzelne Spektrum in (b) auf dessen Maximalwert normiert.

nienstärke um $1\text{E-}20 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ gehören zu Ammoniak (NH_3). Dieses wird in großem Maßstab produziert und ist Grundstoff für die Produktion aller weiteren Stickstoffverbindungen [128]. Aufgrund der starken Übergänge bietet es sich für die QCLAS hervorragend an, wenn man die Querempfindlichkeiten mit Wasser ausschließen kann. Es ist jedoch nicht von Relevanz in Hochtemperatur- oder Verbrennungsumgebungen und wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Im Gegensatz dazu ist das Radikal Stickstoffmonoxid (NO) von hoher Wichtigkeit in solchen Umgebungen und findet dementsprechend Behandlung in Kapitel 5. Die Linienstärken um die $1\text{E-}23 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ von NO scheinen zunächst recht gering zu sein. Es finden sich allerdings auch sogenannte 'heiße' Linien in dem Spektrum, die mit ansteigender Temperatur stärker werden und so ausreichend niedrige Nachweisgrenzen in Hochtemperaturumgebungen garantieren.

In Abb. 3.12 nicht gezeigt, aber erwähnenswert ist, dass sich im Emissionsbereich von QCL3 außerdem noch starke Übergänge von Formaldehyd (H_2CO) und zahlreiche, teilweise sehr starke von Ameisensäure (HCOOH) befinden.

3.3.4 Linienbreiten

Ein weiterer wichtiger Laserparameter für die Spektroskopie ist die Linienbreite. Diese sollte generell so klein wie möglich sein, um zwei sehr nahe beieinander liegende Absorptionslinien unterscheiden zu können. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit sind Linienbreiten im ein- bis zweistelligen MHz-Bereich völlig ausreichend, da vorrangig bei atmosphärischen Drücken gemessen

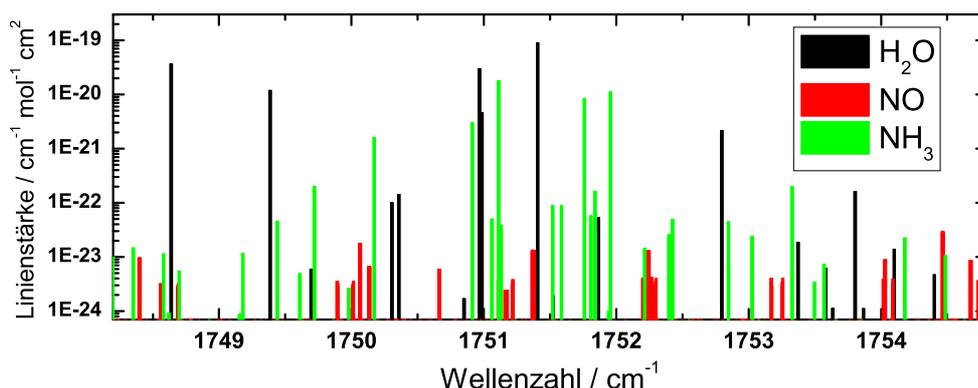


Abbildung 3.12: Rotations-Schwingungsübergänge im Emissionsbereich von QCL3. Neben zahlreichen starken NH_3 Linien, befinden sich im Spektrum einige NO -Übergänge, die trotz der dominanten Wasserlinien noch gut zugänglich sind. Gerade im Bereich von 1750 cm^{-1} befinden sich

wird und die Druckverbreiterung zu eher breiten Absorptionsprofilen führt. Allerdings finden sich auch für die Bestimmung der Linienbreite von QCLs keine kommerziellen Messgeräte mangels entsprechender optischer Komponenten im MIR. Es gibt zahlreiche Methoden zur Bestimmung der Linienbreite eines Lasers, wie beispielsweise die Selbst-Homodyn-Methode [129, 130]. Diese findet häufig Anwendung in kommerziellen Messsystemen und basiert auf einer Überlagerung der Laserstrahlung mit einem zeitverzögerten Teil von sich selbst, wobei die Zeitverzögerung größer als die Kohärenzzeit sein sollte. Da bei typischen Halbleiterlasern die Kohärenzlänge einige hundert Meter bis Kilometer beträgt, müssen entsprechende Verzögerungsstrecken realisiert werden. Dies stellt im NIR kein Problem aufgrund der ausgereiften Fasertechnologie dar. Wie bereits erwähnt, lässt sich im MIR nur sehr bedingt auf Fasern zurückgreifen. Neben der viel zu hohen Abschwächung ist es bei einem Meterpreis von 400 - 500 Euro auch aus wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf eine Methode zur Linienbreitenmessung basierend auf der Messung des Frequenzrauschens (FN) eines QCLs zurückgegriffen.

Da es nicht ohne weiteres möglich ist, das FN eines Laser direkt zu messen, benötigt man einen Diskriminator, der das FN in Intensitätsrauschen (IN) umwandelt. Aus dem gemessenen IN lässt sich dann anschließend das FN berechnen. Als Diskriminator bietet sich die Flanke eines molekularen Absorptionsprofils an. Diese kann über den Druck und die Konzentration des jeweiligen Gases maßgeschneidert werden, so dass ein Kompromiss zwischen einer großen Steilheit der Flanke und damit hoher FN-Konversion und einer ausreichenden Frequenzbreite erzielt werden kann. Da CO ein stark gesundheitsgefährdendes Gas ist, wurde zu diesem Zweck N_2O verwendet. Das entsprechende Absorptionsprofil ist in Abb. 3.13 gezeigt. Um annähernd 100% Absorption zu erreichen, genügt aufgrund der hohen Linienstärke bereits 0,7 Volumenprozent des Gases. Durch den Unterdruck von 400 mbar wurde die Steigung der Flanke erhöht. Allerdings war darauf zu achten, dass der lineare Teil der Flanke noch eine ausreichende Frequenzbreite besaß. Nach Transformation der Zeit- in eine Frequenzachse, lässt sich der Konversionskoeffizient zu

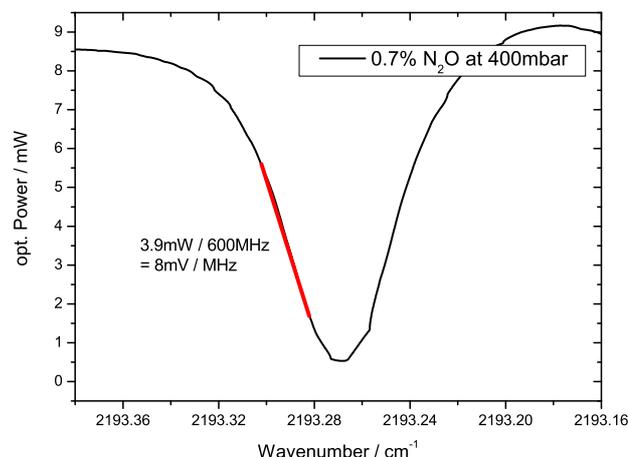


Abbildung 3.13: Absorptionsprofil von N_2O . Der rot markierte lineare Teil wird als Diskriminatorflanke zum indirekten Messen des Frequenzrauschens benutzt.

8 mV/MHz bestimmen. Zur Messung des FN wurde nun der QCL über Strom und Temperatur so abgestimmt, dass die emittierte Wellenlänge gerade in der Mitte des linearen Teils der Flanke liegt. Nach Passieren der Gaszelle wurde das Licht auf den MCT-Detektor fokussiert und am AC-gekoppelten Kanal des Detektors ein Elektrischer Spektrumsanalysator (ESA) angeschlossen. Es wurden abschnittsweise Rauschspektren zwischen 10^4 Hz und 10^8 Hz aufgenommen, jeweils einmal mit und einmal ohne Gaszelle. Die Rauschspektren, die ohne die Gaszelle gemessen wurden, zeigen das reine IN des QCLs. Dieses wurde von den mit der Gaszelle aufgenommenen Spektren abgezogen, da nur das FN von Interesse ist. Die vom IN bereinigten Spektren haben aufgrund der Normierung durch die Auflösungsbandbreite (RBW) des ESAs die Einheit V/\sqrt{Hz} . Nach Division mit dem Konversionskoeffizienten und anschließender Quadrierung, erhält man die für FN Rauschleistungsdichten (PSD) übliche Einheit Hz^2/Hz .

Das FN wurde zum einen mit dem standardmäßig verwendeten ILX Stromtreiber, sowie mit einer im Institut gebauten, batteriebetriebenen und rauscharmen Stromquelle gemessen. Ein Vergleich der beiden Spektren ist in Abb. 3.14 gezeigt. Beide FN Spektren zeigen einen $1/f$ Verlauf, wobei das Rauschen für die batteriebetriebene Stromquelle deutlich geringer ausfällt. Bei hohen Frequenz beobachtet man ein Abflachen des $1/f$ Verhaltens. Erwartungsgemäß würde man ab einer gewissen Frequenz konstantes weißes Rauschen sehen, welches auf die intrinsische Linienbreite rückschließen lässt. Dazu müssten die Stromquellen aber ein geringeres Eigenrauschen als der Laser besitzen, was nicht gegeben ist. Prinzipiell liefert eine Autokorrelation und anschließende Fouriertransformation des FN PSD das gesamte optische Spektrum und damit auch die Linienbreite des QCLs. Dieses Vorgehen ist jedoch numerisch sehr aufwändig. Da wir nur an der Linienbreite interessiert sind, reicht die näherungsweise Bestimmung über die sogenannte β -separation-

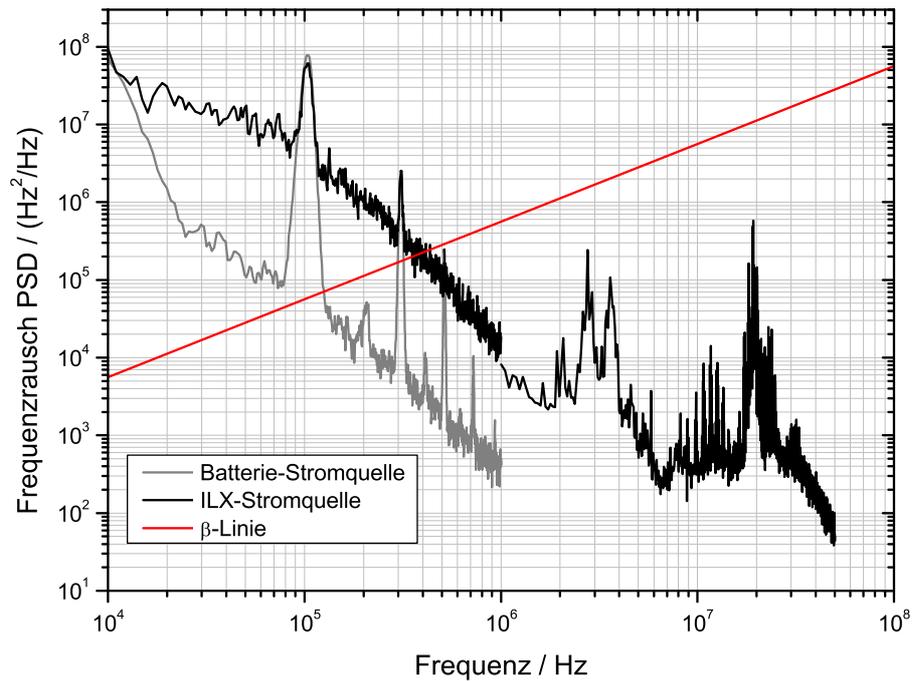


Abbildung 3.14: Frequenzrauschen des QCL1 für verschiedene Stromtreiber. Die Batterie-Stromquelle besitzt ein niedrigeres Eigenrauschen und weist daher auch niedrigere Werte für die FN PSD auf. Die rote Linie markiert die sogenannte β -separation-line, welche für die Linienbreitenbestimmung herangezogen wird. Der markante Peak bei 10^5 Hz ist auf Störfrequenzen der Temperatursteuerung zurückzuführen.

line [131]. Diese ist von der Frequenz f abhängig und gegeben durch $\beta(f) = 8\ln(2)f/\pi^2$. Sie ist in Abb. 3.14 rot dargestellt und teilt die Spektren an den Schnittpunkten mit ihr in zwei Teile auf. Die Rauschanteile die über der entsprechenden Schnittpunktsfrequenz liegen, tragen lediglich zu den Flügelbereichen des Linienprofils bei, während das FN unterhalb der Schnittpunktsfrequenz maßgeblich die Linienbreite vorgibt. Aus einer Integration der linksseitigen FN PSD lässt sich folglich die Linienbreite direkt berechnen. Sie beträgt für die ILX-Stromquelle 3,5 MHz und für die Batterie-Stromquelle 2,4 MHz. Der doch relativ geringe Unterschied zwischen beiden Stromquellen, lässt sich auf den prominenten Peak bei 100 kHz zurückführen. Dieser hat seinen Ursprung im TEC-Controller und relativiert den Vorteil der Batterie-Stromquelle. Jedoch zeigt sich hier, dass das Frequenzrauschen und damit die Linienbreite hauptsächlich von der Stromquelle vorgegeben werden [65]. Für die in den nächsten Kapiteln vorgestellten spektroskopischen Experimente wurde mit der ILX-Stromquelle gearbeitet, deswegen kann man sich an den 3,5 MHz orientieren. Wichtig hierbei ist die Angabe der Beobachtungszeit. Diese lag bei 0,1 ms und entspricht gerade dem Kehrwert der niedrigsten gemessenen Frequenz. Anhand des Spektrums ist leicht nachzuvollziehen, dass die Linienbreite für größere Beobachtungszeiten zunimmt.

Ausführlichere Untersuchungen der Linienbreite im Rahmen einer Masterarbeit [132], bestätigen diese Ergebnisse. Dabei wurden mit vier verschiedenen Methoden die Linienbreiten von QCL2 und QCL3 bestimmt. Je nach Beobachtungszeit wurden Werte mit der ILX-Stromquelle zwischen 700 kHz und 32,8 MHz erreicht. Die Beobachtungszeit war je nach Methode vom Experiment abhängig und lag zwischen $2,2\ \mu\text{s}$ und 100 ms. Da die Absorptionmessungen bei Modulationsfrequenzen von einigen 100 Hz bis 10 kHz durchgeführt werden, und dies vergleichbar mit den Beobachtungszeiten der Linienbreitenbestimmung ist, ist die Linienbreite in jedem Fall kleiner als 30 MHz. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Linienbreiten der drei verwendeten QCL ausreichend klein für die Spektroskopie sind.

3.4 Voruntersuchungen

Nachfolgend werden erste absorptionsspektroskopische Untersuchungen mit dem QCL-Sensor beschrieben. Im ersten Abschnitt wird die Stabilität des Spektrometers analysiert. Dazu wird die mit dem Sensor gemessene Konzentration einer Spezies über einen langen Zeitraum protokolliert. Mittels Berechnung der Allan-Varianz und Darstellung dieser als Allan-Werle-Plot, kann die optimale Integrations- bzw. Mittelungszeit bestimmt werden, bei der die niedrigste Nachweisgrenze zu erwarten ist. Im zweiten Abschnitt dieser Unterkapitel werden Messungen an einer mit N_2O befüllten Gaszelle gezeigt, deren Konzentration schrittweise reduziert wird. So lässt sich die experimentell erreichbare Nachweisgrenze bestimmen. Bei dieser Untersuchung kommen zwei spektroskopische Methoden - die direkte Absorptionsspektroskopie und die Wellenlängenmodulationsspektroskopie - zum Einsatz, welche abschließend gegeneinander abgewogen werden.

3.4.1 Stabilität des Spektrometers mittels Allan-Varianz

Ganz allgemein gesprochen ist es immer wichtig, dass ein Messsystem ein höchstmögliches Maß an Stabilität aufweist, um z.B. Messungen mit einer sehr hohen Auflösung zu gewährleisten. Die Auflösung wird in der Regel durch Mittelung der gemessenen Datensätze verbessert, jedoch führt eine beliebig lange Mittelung nicht zwingend zu einer Verbesserung der Auflösung. Der begrenzende Faktor ist hierbei die Stabilität des Messsystems. Ist diese besonders hoch, lassen sich viele Datensätze mitteln, um so eine hohe Auflösung zu erzielen. Ist das Messsystem jedoch instabil, führt schon eine geringe Mittelung zu verfälschten Ergebnissen. Bei einem laserbasierten Messsystem, wie es die QCLAS ist, sind Fluktuationen und Drifts der Laserintensität und der Frequenz der emittierten Strahlung maßgeblich für die Stabilität verantwortlich. Diese sind abhängig vom applizierten Laserstrom und von der Temperatur, welche wiederum Fluktuationen und Drifts ausgeliefert sind.

Um die Grenzen der Signalmittelung speziell für die Laserabsorptionsspektroskopie zu ermitteln, hat Werle et al. 1993 auf Basis der Allan-Varianz [133] den sogenannten Allan-Werle-Plot⁷ eingeführt [134]. Dieser veranschaulicht bis zu welchen Mittelungszeiten ein Messsystem von weißem Rauschen dominiert wird und damit eine Mittelung Sinn macht und ab wann Drifts im System maßgeblich werden und die Auflösung verschlechtern. Der Allan-Werle-Plot ermöglicht somit eine praktikable quantitative Untersuchung der Stabilität eines TDLAS/QCLAS-Instruments und liefert eine Vorhersage für die optimale Mittelungsanzahl und die erzielbare Nachweisgrenze.

Um einen Allan-Werle-Plot zu erhalten, muss die Allan-Varianz in Abhängigkeit der Mittelungsanzahl k berechnet werden. Diese ist für m' Datensätze definiert als

$$\sigma_A^2(k) = \frac{1}{2m} \sum_{s=1}^m [A_{s+1}(k) - A_s(k)]^2 \quad (3.1)$$

mit $m = m' - 1$. $A_s(k)$ stellt dabei den Mittelwert der Messgröße x der m' Datensätze und lautet

$$A_s(k) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k x_{(s-1)k+l} \quad (3.2)$$

mit $s = 1, \dots, m$. Es werden also die quadratischen Abweichungen aufeinanderfolgender Mittelwerte, die k mal gemittelt wurden, aufsummiert und so die Allan-Varianz bestimmt. Die Mittelungsanzahl k läuft dabei von 1 (keine Mittelung) bis maximal $k_{max} = m'/2$. Letzteres entspricht einer Varianzbildung aus dem Mittelwert der ersten Hälfte der Messgrößen x mit dem der zweiten Hälfte

⁷Ursprünglich nur als „Allan-Plot“ bezeichnet, aber nach dem Ableben von P. Werle in Anerkennung seiner herausragenden Arbeiten umbenannt.

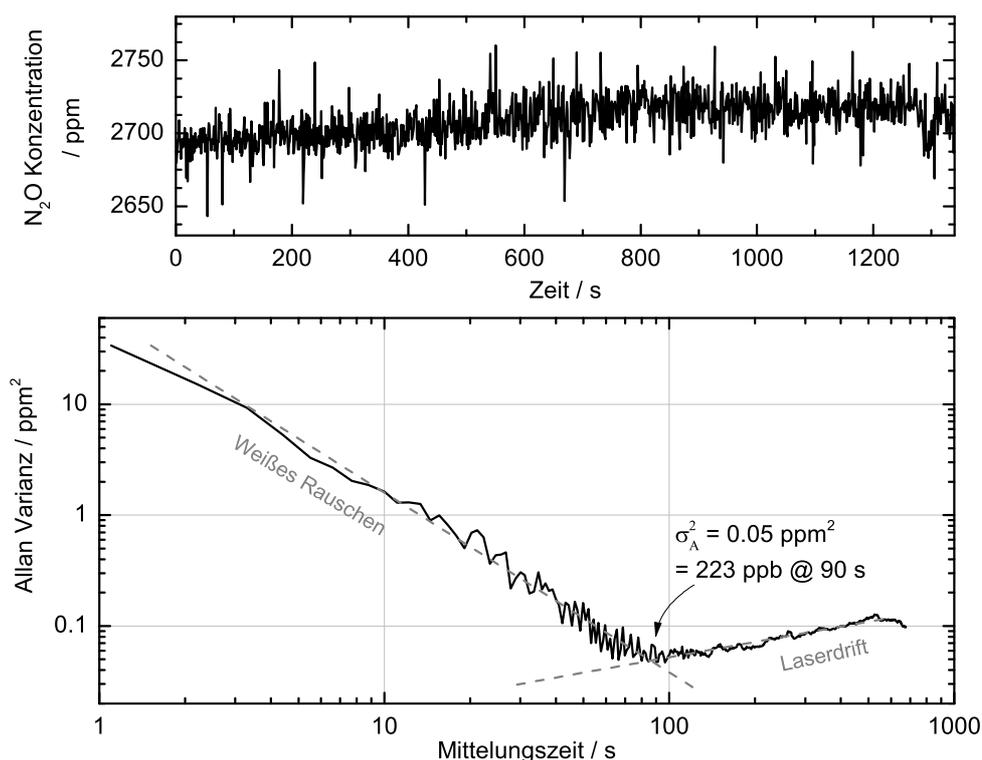


Abbildung 3.15: Untersuchung der Stabilität des QCL-Spektrometers mittels Allan-Varianz und Allan-Werle-Plot. Die Zeitserie der N_2O -Konzentration ist oben zu sehen, während der resultierende Allan-Werle-Plot unten gezeigt ist.

te. Es kann gezeigt werden, dass solch ein Vorgehen eine hohe Drift-Sensitivität aufweist [135]. In der Regel werden aufeinanderfolgende Messungen mit einem festen Zeitintervall Δt gemacht, so dass statt Mittelungsanzahl auch von einer Integrationszeit $\tau = k\Delta t$ gesprochen werden kann. Für einen detaillierteren mathematischen Zugang sei auf die Seiten 132/133 in [134] verwiesen.

Um die Stabilität des entwickelten QCL-Spektrometers zu untersuchen, wurde die 10 cm lange Gaszelle evakuiert und mit einer geringen Menge N_2O befüllt. Anschließend wurde die Gaszelle schrittweise belüftet, so dass sich die N_2O -Konzentration von $100\%_{vol}$ auf etwa 2700 ppmv reduzierte (Näheres zum dem Vorgehen im anschließenden Abschnitt). Bei dieser deutlich geringeren Konzentration wurden nun mit einem automatisierten Mess- und Auswerteprogramm Einzelscans des P30e-Übergangs über 22 min aufgenommen und aus der Linienfläche direkt die Konzentration berechnet. Es wurde alle 1,1 s ein Konzentrationswert protokolliert, wobei den größten Teil dieses Zeitintervalls die Voigt-Linienformanpassung einnahm. Aus diesen Konzentrationen wurde nun die Allan-Varianz gebildet und doppelt-logarithmisch über der Mittelungszeit aufgetragen. Der resultierende Allan-Werle-Plot des QCL-Spektrometers mit zugehöriger Konzentrations-Zeitserie ist in Abb. 3.15 abgebildet.

Der Allan-Werle-Plot zeigt zunächst einen Bereich in dem das weiße Rauschen dominiert und die Allan-Varianz mit jeder weiteren Mittelung sinkt. Wie in der Zeitserie schon zu erahnen, unterliegt das Spektrometer jedoch einem leichten Drift, der ab etwa 90 s Mittelungszeit zu Buche schlägt und sich in einer Erhöhung der Allan-Varianz äußert. Ab diesem Punkt machen Mittelungen dann keinen Sinn mehr, da die veränderten Laserparameter zu verfälschten Konzentrationen führen. Bei der optimalen Integrationszeit von 90 s lässt sich eine Nachweisgrenze von 223 ppb für N_2O bestimmen. Ein ähnlicher Wert dürfte für CO gelten, da die Übergänge im Emissionsbereich von QCL1 eine vergleichbar hohe Linienstärke besitzen. Die aus dem Allan-Wert-Plot bestimmte Nachweisgrenze ist jedoch nicht universell übertragbar und stellt eher einen zu optimistischen Richtwert dar, da Gaskonzentrationen in realen Systemen immer schwanken und Messungen bei hohen Modulationsfrequenzen durchgeführt werden, so dass eher eine gute zeitliche Auflösung angestrebt wird und Mittelungen über 90 s daher nicht zielführend sind. Weitere Untersuchungen der Allan-Varianz mit unterschiedlichen N_2O Konzentrationen zeigten außerdem, dass die Nachweisgrenze proportional zur Ausgangskonzentration in der Gaszelle ist, während die Integrationszeit davon unabhängig ist. Demnach ist das zentrale Ergebnis dieser Untersuchungen in erster Linie die Kenntnis der optimalen Integrationszeit von 90 s. Diese sagt aus, dass das Spektrometer eine ausreichend hohe Stabilität aufweist und deshalb für den anvisierten Einsatz bei hohen Modulationsfrequenzen keine Einschränkungen für die Anzahl der Mittelungen vorliegen⁸.

3.4.2 Vergleich der experimentell erzielbaren Nachweisgrenzen von zwei absorptionsspektroskopischen Methoden

Die Untersuchungen mittels Allan-Varianz lieferten auf Basis einer Stabilitätsanalyse mögliche Nachweisgrenzen, die mit dem Spektrometer erzielt werden könnten. Da diese Untersuchungen aber eher eine optimistische Abschätzung darstellt, wurden zur praktischen Überprüfung des Detektionsvermögens des QCL-Sensors weitere experimentelle Untersuchungen an der Gaszelle durchgeführt.

Dazu wurde die Gaszelle zunächst gespült, evakuiert und mit N_2O befüllt, so dass bei einem Druck von 1 atm eine Konzentration von nahezu 100%_{vol} gegeben ist. Ein Ventil der Gaszelle wurde über einen Schlauch mit einem Rohrstück verbunden, welches ein ähnliches Volumen wie die Gaszelle besitzt. Das Rohrstück ist auf der anderen Seite an eine Vakuumpumpe angeschlossen. An das andere Ventil der Gaszelle ist die N_2 Fläche angeschlossen und auf einen Druck von 1 atm eingestellt. Eine schematische Skizze des Aufbaus mit Benennung der Ventile V1 bis V3 ist in Abb. 3.16 gezeigt. Es wurde nun schrittweise die N_2O -Konzentration nach folgendem Ablauf reduziert:

⁸Die Anzahl der Mittelungen wird in der Praxis durch die angestrebte zeitliche Auflösung begrenzt.

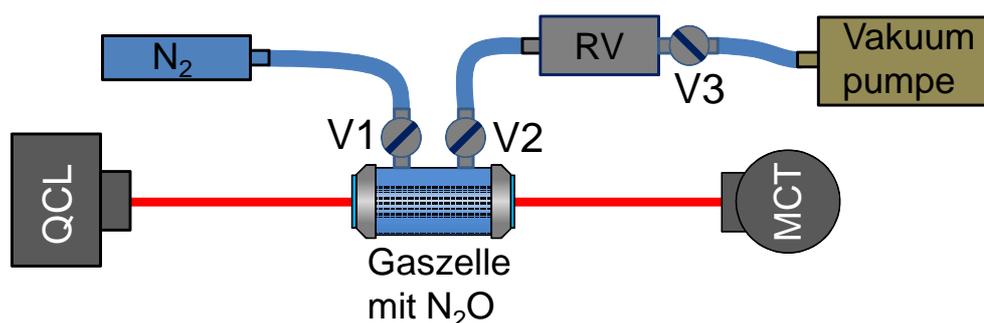


Abbildung 3.16: Schematische Anordnung zur Untersuchung der Nachweisgrenze

1. Alle Ventile sind geschlossen. Ventil V3 wird geöffnet und das Rohrstück wird evakuiert. Anschließend wird V3 geschlossen.
2. V2 wird geöffnet, so dass zwischen Gaszelle und Rohrstück ein Druckausgleich stattfindet. Im System herrscht nun ein Druck von etwa 0,5 atm, die Konzentration bleibt unverändert. V2 wird wieder geschlossen.
3. Durch Öffnen von V1 strömt N_2 in die Zelle und der Druck wird wieder auf 1 atm gebracht. Da die Anzahl der N_2O Teilchen im vorherigen Schritt reduziert wurde, halbiert sich nun die N_2O Konzentration unter Zugabe von N_2 aufgrund der ähnlichen Volumina von Gaszelle und Rohrstück.
4. Schließen von V1 und ggf. Wiederholung der Schritte.

Zu Anfang wurden die oben genannten Schritte mehrfach wiederholt um die N_2O Konzentration zunächst auf unter $1\%_{vol}$ zu bringen. Danach wurden nach jeder Konzentrationsreduzierung Messungen mit zwei spektroskopischen Messtechniken durchgeführt. Zum einen mit der schon beschriebenen direkten Absorptionsspektroskopie (DAS), wie in Abb. 3.1 und stark vereinfacht in Abb. 3.16 gezeigt. Zum anderen wurde auch die Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) eingesetzt, um die beiden Methoden für weitere Untersuchungen gegeneinander abzuwägen. Auf die WMS wird im zweiten Teil dieses Unterkapitels eingegangen.

Für die Messungen wurde QCL1 bei einer Temperatur von $-22,3^\circ C$ und einem Strom von 296 mA betrieben. Der Laser wurde mit einer Dreiecksfunktion mit einer Frequenz von 137 Hz und einer Amplitude von 140 mV moduliert. Die Betriebsparameter des QCLs wurden so gewählt, dass der N_2O Übergang P59e bei $2196,67\text{ cm}^{-1}$ abgefahren wird. Da fast exakt an dieser Stelle auch der CO-Übergang R14 (bei $2196,66\text{ cm}^{-1}$) liegt (vgl. Abb. 3.6), hat dies den Vorteil, dass die Referenzmessung an CO für die Kalibrierung der WMS-Messungen ohne Änderung der Betriebsparameter stattfinden kann. Näheres dazu im übernächsten Absatz.

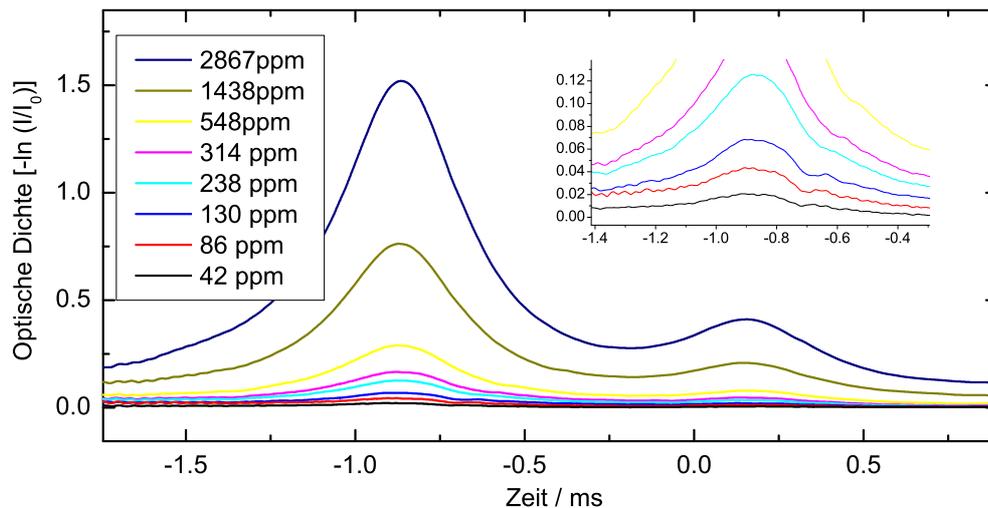


Abbildung 3.17: Mit DAS gemessene, ungemittelte Absorptionsprofile bei N_2O Konzentrationen von weniger als 2867 ppm. Das Inset zeigt eine Vergrößerung im Bereich der P29e Linie. Bei Konzentrationen unter 42 ppm ist keine Absorption mehr beobachtet worden.

Die aufgenommenen Spektren zu den DAS Messungen sind in Abb. 3.17 aufgetragen, dabei ist nur die aufsteigende Flanke des Modulationssignals gezeigt. Neben dem Grundschwingungsübergang ist noch ein N_2O Übergang höherer Ordnung zu sehen. Gezeigt sind die Absorptionsprofile bis zu einer N_2O Konzentration von 2867 ppm, da höhere Konzentrationen zu einer 100 %-igen Absorption führten. Die Messungen wurden so lange wiederholt und dementsprechend der N_2O Gehalt so lange reduziert, bis kein Absorptionssignal mehr beobachtbar war. Die Konzentrationen wurden aus den jeweiligen Daten berechnet und zeigen zunächst eine gut auflösbare minimale Nachweisgrenze von 42 ppm (vgl. Inset Abb. 3.17). Aus dem (nicht gezeigten) Voigt-Fit und dem zugehörigen SNR von 3,1 lässt sich auf eine Nachweisgrenze von 13,5 ppm N_2O bei einer Absorptionsstrecke von 10 cm schließen. Da nur ungemittelte Daten ausgewertet wurden, scheint diese Nachweisgrenze realistisch. Bei geeigneter Mittelung der Daten könnte sie noch unterschritten werden. Die Unregelmäßigkeiten in der Konzentrationsreduzierung, der Faktor weicht teilweise stark von 0,5 ab, sind vermutlich auf die Massenunterschiede zwischen N_2O und N_2 zurückzuführen, die zu einer inhomogenen Verteilung der Moleküle in der Gaszelle führt. Da die Ventile oben an der Gaszelle angebracht sind, kann es so bei längerer Standzeit dazu kommen, dass ein Druckausgleich mit dem Referenzvolumen vorwiegend zum Wegströmen der N_2 Moleküle führt und die N_2O Konzentration daher um weniger als die Hälfte reduziert wird.

Bei der Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) umgeht man das $1/f$ Rauschverhalten eines Lasers, indem das zu detektierende Signal durch eine zusätzliche Sinusmodulation mit typischerweise einer Frequenz von 50 kHz in einen Bereich niedrigeren Rauschens verschoben wird. Dabei wird in der Regel das $2f$ Signal bei 100 kHz detektiert, welches der 2. Ableitung des Absorptionssignals entspricht. Diese direkte Proportionalität zwischen Absorptionssignal und WMS-

Signal spiegelt den zweiten Vorteil dieser Messmethode wider, da somit keine Basislinie angepasst werden muss (*zero baseline technique*). Wird ein Laser der Zentralfrequenz ω_z mit der Frequenz ω_m moduliert, ergibt sich die instantane Frequenz zu

$$\omega = \omega_z + \delta \omega \cos(\omega_m t) . \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet $\delta \omega$ die Amplitude des Modulationssignals. Mit einem Lock-In Verstärker lassen sich nun die verschiedenen harmonischen Komponenten A_n der Intensitätsfluktuationen detektieren. Diese sind unter Einbeziehung des Lambert-Beer Gesetzes gegeben durch:

$$A_n(\omega) = C \cdot \frac{2}{\pi} \int_0^\pi I_0(\omega) \cdot e^{-\sigma(\omega)LN_V} \cdot \cos(n\omega_m t) dt , \quad (3.4)$$

mit den schon bekannten Größen des Absorptionsquerschnitts $\sigma(\omega)$, der Absorptionsstrecke L und der Absorberzahldichte N_V . Der Parameter C stellt eine Kalibrierkonstante dar, welche aufgrund der relativen Messtechnik benötigt wird und anhand eines Referenzgases ermittelt werden muss⁹.

Der schematische Aufbau der WMS Messungen zur experimentell erzielbaren minimalen Nachweisgrenze ist in Abb. 3.18 gezeigt. Die Sinusmodulations der Frequenz 50 kHz und der Amplitude 18 mV wird auf die Dreiecksmodulation des Funktionsgenerators aufaddiert. Die Addierer-Schaltung mittels Operationsverstärker und die Erzeugung des Sinussignals über einen LC-Schwingkreis wurden dabei in einem gemeinsamen Gehäuse mit Batterie-Spannungsversorgung realisiert. Es verfügt über einen externen Eingang und zwei Ausgänge, sowie einen Drehschalter zur variablen Einstellung der Amplitude des Sinussignals. Neben den eigentlichen Messungen an der mit N_2O befüllten Zelle, wurden Messungen an einer weiteren Gaszelle durchgeführt, welche einen wohlbekanntem CO-Gehalt von 310 ppm bei einem Druck von 530 mbar besaß. Diese wurde zu Kalibrierzwecken gebraucht, um mittels Anpassung von Glg. 3.4 mit $n = 2$ die Konstante C zu bestimmen. Dadurch wurden die verschiedenen Verstärkungen von Detektor, Nachverstärker, Lock-In-Verstärker, sowie z.B. auch die Lock-In Zeitkonstante berücksichtigt, so dass die Konzentration bei den N_2O Messungen über Glg. 3.4 und Kenntnis von C direkt ermittelt werden kann. Dabei musste darauf geachtet werden, dass die einmal eingestellten Parameter am Lock-In Verstärker nicht mehr verändert werden durften. Der Lock-In Verstärker wertet die Signale von den MCT-Detektoren bei der doppelten Referenzfrequenz aus. Er fungiert dabei als extrem schmalbandiger Bandpassfilter, welcher das Signal-zu-Rausch Verhältnis erheblich verbessert. Die WMS-Signale, welche der 2. Ableitung des Absorptionsprofils entsprechen, werden anschließend auf einem Oszilloskop mithilfe des Triggersignals der Dreiecksmodulation angezeigt und abgespeichert. Es ist

⁹Es existieren auch kalibrationsfreie Ansätze der WMS, welche allerdings eine genaue Kenntnis aller Eigenschaften und Parameter der einzelnen Komponenten des Sensors voraussetzen [117].

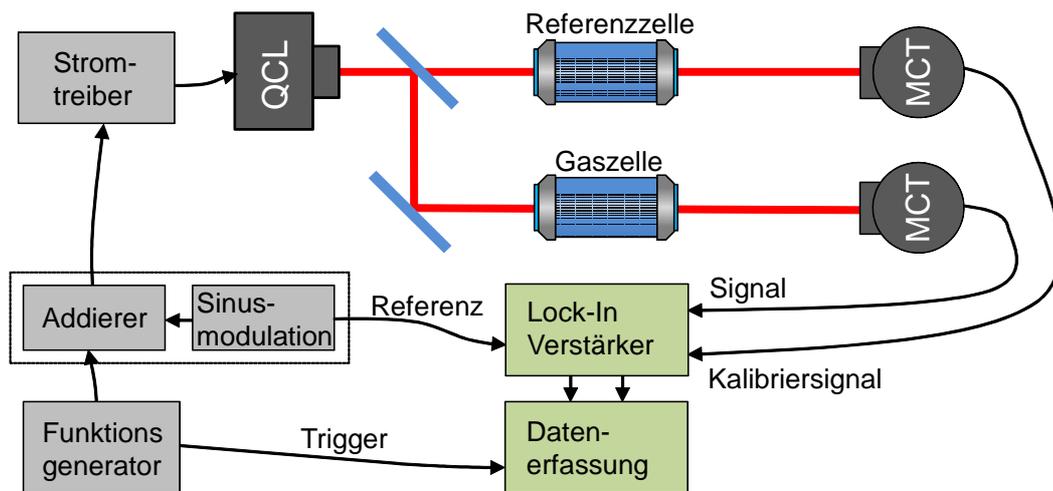


Abbildung 3.18: Schematischer Aufbau zu den WMS Messungen. Neben der Dreiecksmodulation wird der QCL mit einer schwächeren aber höherfrequenten Sinusmodulation betrieben. Der Laserstrahl wird aufgeteilt und passiert eine Gaszelle mit einer wohlbekannten CO-Konzentration, sowie die mit N_2O befüllte Gaszelle. Die Signale von den MCT-Detektoren werden an einem Lock-In Verstärker analysiert, welcher die 2. Harmonische der Referenzfrequenz (=Sinusmodulation) detektiert. Die Scans des gesamten Absorptionsprofils werden anschließend per Oszilloskop angezeigt und abgespeichert.

noch anzumerken, dass aufgrund der minimal einstellbaren Zeitkonstante des Lock-In Verstärkers die Frequenz der Dreiecksmodulations auf 20 Hz beschränkt war.

Für die einmalige Referenzmessung an 310 ppm CO wurden die Lock-In Verstärker Parameter so eingestellt, dass der maximale Ausschlag des $2f$ -Signals knapp unter Sättigung bleibt, um einen größtmöglichen Spielraum hin zu schwächeren Signalen zu haben. Daher sind in Abb. 3.19 nur die WMS-Signale der N_2O Messungen von 46 bis 308 ppm gezeigt, da der Lock-In Verstärker bei höheren N_2O Konzentrationen in Sättigung war. Die Signale sind leicht asymmetrisch, da die Steigung der Laserkennlinie (vgl. Abb. 3.3(a)) nicht konstant ist, sondern bei ansteigender Stromstärke geringer wird. Markant sind die hohen Signalstärken >1 V selbst bei sehr niedrigen N_2O Konzentrationen, welche schon allein auf eine niedrigere erreichbare Nachweisgrenze mit WMS im Vergleich zu DAS schließen lassen. Aus einem Fit von Glg. 3.4 an die Daten und unter Zuhilfenahme des Parameters C aus der Referenzmessung wurden die zugehörigen Konzentrationen bestimmt, welche nur leicht von den mit DAS bestimmten Konzentrationen abweichen. Aus dem SNR von 97 bei der niedrigsten N_2O Konzentration von 46 ppm lässt sich eine Nachweisgrenze kleiner 0,48 ppm bestimmen.

Im Vergleich der beiden spektroskopischen Messmethoden, liegen die mit WMS erzielbaren Nachweisgrenzen um mehr als eine Größenordnung niedriger als mit DAS. Dies rechtfertigt zunächst den komplexeren Aufbau und die indirekte Messtechnik. Hierbei ist anzumerken, dass mit unge-

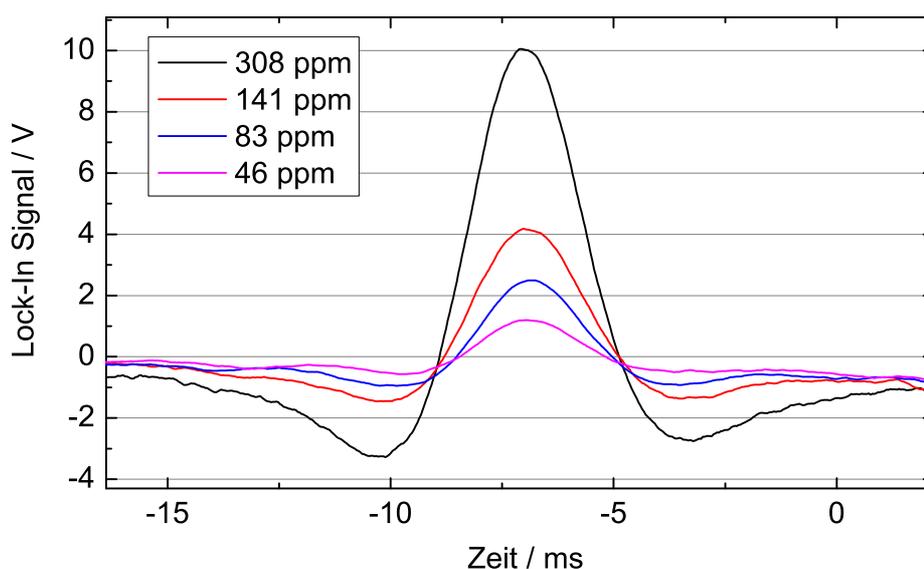


Abbildung 3.19: Mit WMS gemessene 2f-Signale der N_2O Absorptionsprofile. Es handelt sich um relative Signale, die für die Konzentrationsbestimmung zunächst eine Kalibrierung benötigen. Da die Steigung der QCL-Kennlinie nicht konstant ist, weisen die Signale eine leichte Asymmetrie auf.

mittelten Spektren gearbeitet wurde und sich somit bei beiden Methoden noch niedrigere Nachweisgrenzen mit angemessener Mittelung erzielen lassen. Der verwendete analoge Lock-In Verstärker zeichnet sich durch ein sehr niedriges Eigenrauschen aus, allerdings ist die Scanfrequenz (nicht Modulationsfrequenz) wie beschrieben auf 20 Hz beschränkt. Dies ist für die in dieser Arbeit angestrebten Messungen an Hochtemperatur-Prüfständen problematisch, da mit erheblichen Störungen zu rechnen ist und die Scanfrequenz eher im kHz-Bereich liegen muss. Dies ließe sich zwar mit einem digitalen Gerät beheben, betrachtet man allerdings die erwarteten Konzentrationen der relevanten Spezies, welche im größeren ppm bis %-Bereich liegen, rechtfertigt der Mehraufwand bei der WMS nicht mehr den Ertrag, in Form von Nachweisgrenzen im ppb-Bereich.

Als Fazit lässt sich sagen, dass sich mit der WMS deutlich niedrigere Nachweisgrenzen erzielen lassen als mit der DAS, dies aber auf Kosten eines komplexeren Aufbaus und einer aufwändigeren Messroutine. Letztendlich muss die Messtechnik den Messbedingungen angepasst sein. Da sich die Messumgebung in dieser Arbeit stark von beispielweise der bei atmosphärischen Messungen unterscheidet, für welche die WMS bevorzugt eingesetzt wird [24], wird im Folgenden ausschließlich auf die absolute und kalibrationsfreie Messtechnik der DAS zurückgegriffen.

4 In-situ-Messungen an laminaren, zwei-dimensionalen Methan/Luft Diffusionsflammen

In diesem Kapitel werden Messungen mit dem QCL-Spektrometer an einem Wolfhard-Parker Brenner vorgestellt. Spektroskopische Messungen an diesem Brenner wurden erstmals 1985 von Smyth et al. publiziert [136]. Zum besseren Verständnis der Rußbildung in Flammen wurden dabei detaillierte Profile verschiedener Spezies mittels Massenspektrometrie (MS) bestimmt. Es folgten weitere Untersuchungen am NIST [137] u.a. auch mit TDLAS [138], so dass die physikalisch-chemischen Randbedingungen am Wolfhard-Parker Brenner mittlerweile hinreichend genau bekannt sind und er sich damit ausgezeichnet für die Validierung des QCL-Spektrometers eignet. Die Geometrie des Brenners sowie experimentelle Details zum Aufbau werden im folgenden Unterkapitel beschrieben. Anschließend folgt das Unterkapitel zur orts aufgelösten Bestimmung der Temperatur und der Konzentration von CO in der Flamme. Hierbei wird zunächst die Selektion geeigneter CO-Absorptionslinien für QCL1 besprochen und anschließend die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Eine identische Gliederung gilt für das nachfolgende Unterkapitel zur Bestimmung des CO₂-Konzentrationsprofils. Das Kapitel endet mit Schlußfolgerungen, die aus den zentralen Ergebnissen der vorgestellten Untersuchungen gewonnen wurden.

4.1 Beschreibung des Brenners und experimentelle Details

Der Wolfhard-Parker Brenner eignet sich hervorragend für die Laserabsorptionsspektroskopie, da er zwei identische Flammenblätter mit einer Länge von 41 mm produziert. Diese entstehen an den Rändern des 8 mm breiten zentralen Schachts, durch den der Brennstoff Methan strömt. Parallel dazu befinden sich rechts und links zwei 16 mm breite Luft-Schächte. Eine vereinfachte Darstellung des experimentellen Aufbaus und der Brenner-Geometrie ist in Abb. 4.1 gezeigt.

Der Brenner wurde von S. Wagner nach dem NIST-Design aufgebaut und leicht modifiziert [139]. Er besitzt zusätzlich noch zwei kleine 16 mm breite Schächte an den Enden des Brennstoff-Schachts (in y-Richtung), die ebenfalls in Abb. 4.1(a) zu sehen aber nicht bemaßt sind. Diese werden mit

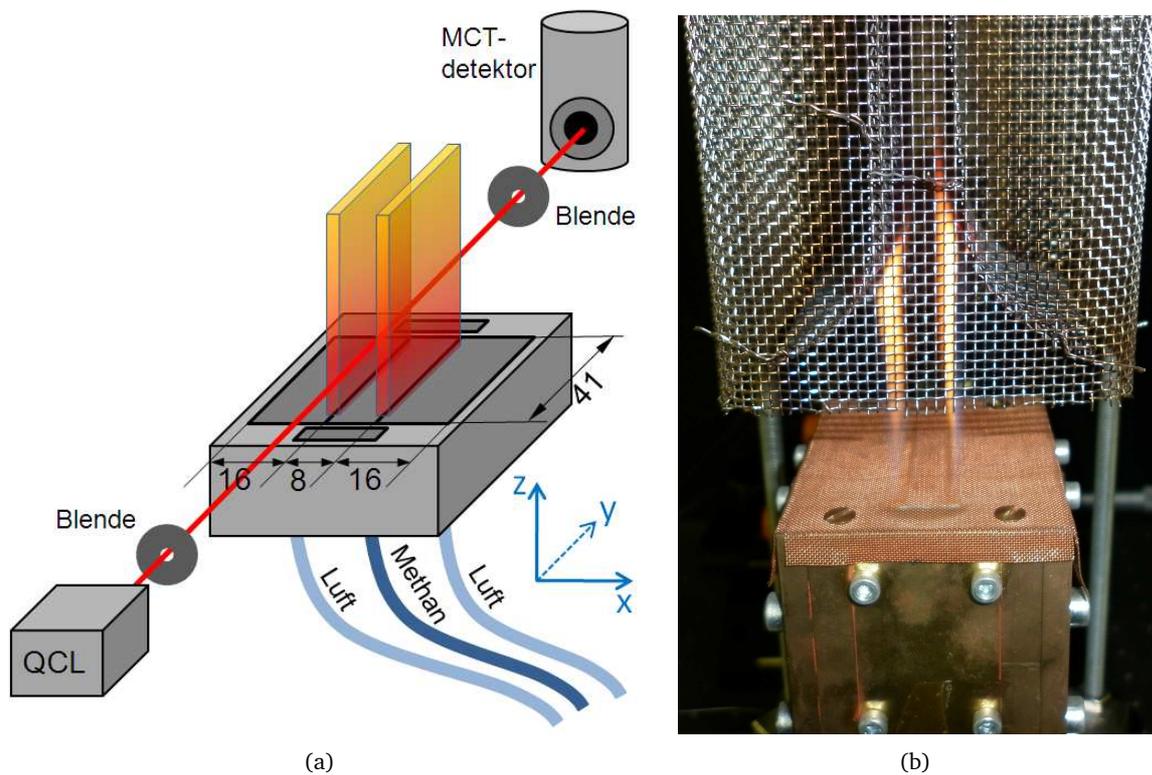


Abbildung 4.1: Der Wolfhard-Parker Brenner: a) Vereinfachter experimenteller Aufbau mit Maßen des Brenners, b) Foto im Betrieb. Gut zu sehen sind die beiden Flammenblätter, die mithilfe des Drahtgitter-Kamins stabilisiert werden.

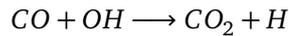
Stickstoff durchströmt und verhindern somit unkontrollierbare Verbrennungseffekte mit Raumluft an den äußeren Seiten (y-Achse) des Brenners. Über dem Brenner ist ein feines Drahtgeflecht angebracht, welches eine Art Kamin formt und die Flammen stabilisiert. Der Brenner kann manuell in der Höhe (z-Achse) verstellt werden und mittels eines Schrittmotors lateral zum Strahlengang mit einer Auflösung von $0,5 \mu\text{m}$ durchgeföhren werden. Für die Messungen wurde die Höhe auf 9 mm festgelegt, da hier die Verbrennungsschemie am interessantesten ist und für diese Höhe die meisten Referenzdaten vorliegen. In lateraler Richtung (x-Achse) wurden die Flammen von -10 mm bis +10 mm in Schritten von 0,5 mm vermessen, wobei 0 mm gerade der Mitte des Brennstoff-Schachts entsprechen. Um die Bedingungen in [138] zu reproduzieren, wurden identische Strömungsgeschwindigkeiten für Methan und Luft von 11 cm/s gewählt. Die zwei zusätzlichen Schächte in dem in dieser Arbeit verwendeten Brenner wurden mit Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 22 cm/s durchströmt.

Für die Messungen wurden QCL1 und QCL2 verwendet. Um den Strahldurchmesser der Laser zu beschränken und damit die räumliche Auflösung zu verbessern, wurden zwei Blenden mit je einem Durchmesser von 1 mm vor und hinter den Strahlengang gestellt. Hierbei ist anzumerken, dass der kollimierte Laserstrahl aufgrund sehr hoher Signalstärken nicht auf den Detektor fokussiert werden musste und somit auch die Detektorfläche bei der Bestimmung der räumlichen Auflösung zu berücksichtigen ist. Da diese $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ beträgt und der Detektor zur Vermeidung von optischer Rückkopplung leicht verdreht wurde, ist davon auszugehen, dass die tatsächliche räumliche Auflösung etwas besser als $500 \mu\text{m}$ ist.

Der Laserstrom der beiden QCLs wurde mit einem Rampensignal mit einer Frequenz von 737 Hz moduliert. QCL1 wurde bei einer Temperatur von $-24,6^\circ\text{C}$ bei einem Strom von 280 mA betrieben. Mit einer Modulationsamplitude von 0,24 V ergab sich ein Abstimmbereich von $1,3 \text{ cm}^{-1}$. Bei QCL2 wurde die Temperatur auf 19°C und der Strom auf 636,4 mA eingestellt. Mittels einer Modulationsamplitude von 0,21 V wurde QCL2 über $1,1 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt. Pro Scan wurden mit dem DAQ-System 1030 Datenpunkte aufgenommen, wobei sich bei etwa 800 Datenpunkte die entsprechenden Pumpströme nicht unter der Laserschwelle befanden und nur diese zur Auswertung herangezogen wurden.

4.2 Ortsaufgelöste Bestimmung des CO-Konzentrations- und Temperaturprofils

Kohlenstoffmonoxid (CO) gilt als Indikator für effiziente Verbrennung und ist ein wichtiger Marker für den Fortschritt der Kinetik in einer Flamme. Es ist über die Oxidationsreaktion mit dem Hydroxyl-Radikal (OH) zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserstoff (H)



maßgeblich an der Wärmefreisetzung in der Flamme beteiligt und stellt eine ideale Messgröße zum besseren Verständnis der Verbrennung dar [106].

Den in diesem Unterkapitel vorgestellten Messungen zur räumlich aufgelösten Bestimmung des Temperaturprofils und des Konzentrationsprofils von CO in laminaren Flammen, geht zunächst eine Selektion geeigneter Absorptionslinien im Emissionsbereich von QCL1 voraus. Die im ersten Abschnitt dieses Unterkapitels aufgezählten Bedingungen zur Linienselektion gelten dabei auch für alle nachfolgenden Untersuchungen mit dem QCL-Spektrometer in Hochtemperatur-Umgebungen. Im zweiten Abschnitt werden die Messergebnisse präsentiert und diskutiert. Dabei werden die gemessenen Profile u.a. mit Referenzdaten, die an einem ähnlichen Brenner am NIST gemessen wurden, verglichen. Mögliche Gründe für Abweichungen werden ebenfalls diskutiert.

4.2.1 Linienselektion

Spektroskopische Messungen in Flammen stellen hohe Anforderungen an die verwendeten Übergänge. Besonders der große Temperaturbereich bis über 2000 K und die sehr kurzen Absorptionslängen sowie die variable Gasmatrix je nach Position in der Flamme machen eine gewissenhafte Linienselektion im Vorfeld der Messungen unabdingbar. Folgende Punkte sind zur Wahl geeigneter Linien zu berücksichtigen:

1. Die Linienstärke des Übergangs sollte im Temperaturbereich der Flamme ausreichend hoch sein. Damit einhergehend sollte der Übergang eine niedrige Temperaturabhängigkeit aufweisen. Nur so wird gewährleistet, dass sich die stark schwankenden Spezieskonzentrationen im gesamten Temperaturbereich und bei der geringen Absorptionslänge nachweisen lassen. Eine Ausnahme bildet hier die ZLT, da die zweite Linie explizit eine hohe Temperaturabhängigkeit besitzen muss, um die Gastemperatur zu bestimmen.
2. Die gewählte Linie sollte einigermaßen gut isoliert von Linien der eigenen oder anderer Spezies sein, da es sonst zu Überlagerungen und Querempfindlichkeiten kommen kann. Diese

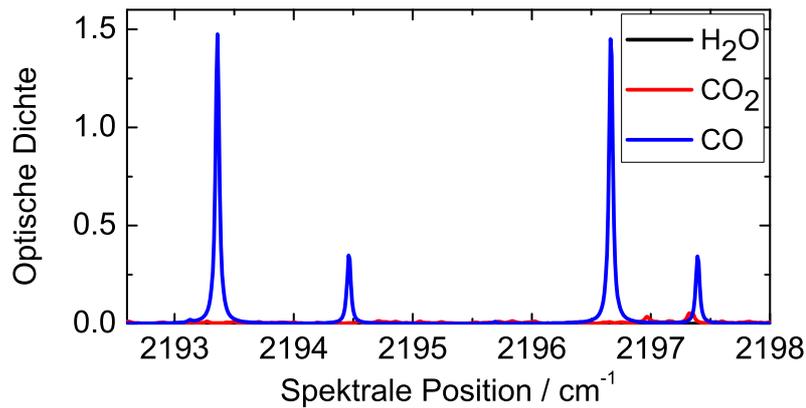


Abbildung 4.2: Simuliertes Absorptionsspektrum der im Emissionsbereich von QCL1 befindlichen Übergänge auf Basis der HITRAN-Datenbank. Folgende Parameter wurden angenommen: $T=1500\text{K}$, H_2O : 14%, CO_2 : 6%, CO : 3%.

erschweren die Auswertung enorm und führen beispielsweise zu erhöhten Unsicherheiten bei der Bestimmung des Basislinienpolynoms.

3. Der Abstimmbereich des jeweiligen QCLs muss hinreichend groß sein, um das gesamte Linienprofil aufnehmen zu können. Dabei ist vor allem das dynamische Abstimmverhalten zu berücksichtigen, da dieses stark von der Modulationsfrequenz abhängt.
4. Die Linienparameter aus den einschlägigen Datenbanken müssen ausreichend verlässlich sein. Da die Unsicherheiten je nach Übergang und Parameter teilweise über 10% betragen, gilt dies schon bei der Linienselektion zu berücksichtigen. Gegebenenfalls sollte ein Nachmessen von bestimmten Linienparametern in Erwägung gezogen werden.

Auf Basis der sehr genau bekannten Randbedingungen im Wolfhard-Parker Brenner wurden Spektren zur Wahl geeigneter Absorptionslinien im Emissionsbereich der verwendeten QCLs simuliert. Den Simulationen wurden Temperaturen von 400 bis 2100 K, eine Absorptionsstrecke von 41 mm und ein Druck von 1013 hPa zugrunde gelegt. Die entsprechenden Spezieskonzentrationen wurden den NIST Referenzdaten entnommen. In Abb. 4.2 ist eine charakteristische Simulation für QCL1 bei einer Temperatur von 1500 K gezeigt. Im Spektrum sind deutlich die dominanten CO-Absorptionen zu sehen, die den beiden fundamentalen Übergängen R13 und R14 zuzuordnen sind. Die jeweils rechts davon liegenden kleineren Peaks gehören zu den temperatursensitiven Übergängen R22 und R23, welche erst bei Temperaturen über etwa 800 K maßgeblich werden. Wie zu erkennen ist, fallen selbst hohe Konzentrationen von H_2O und CO_2 kaum ins Gewicht, da sich QCL1 in einem atmosphärischen Fenster befindet.

Zur Bestimmung der Temperatur mittels ZLT eignen sich die beiden Linienpaare R13/R22 und R14/R23 prinzipiell gleich gut, da die Differenz der Grundzustandsenergien ausreichend hoch

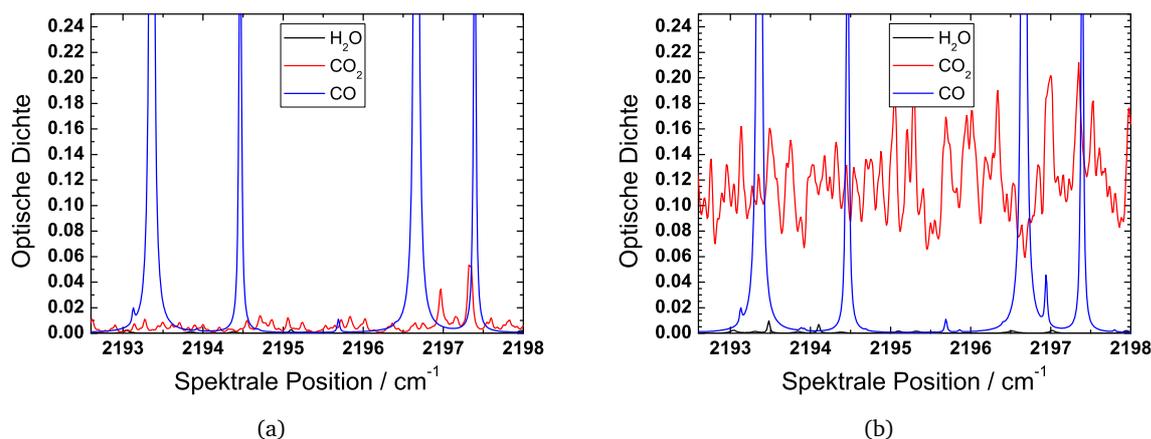


Abbildung 4.3: Vergleich der mit unterschiedlichen Datenbanken simulierten Spektren: a) mit HITRAN, b) mit HITEMP.

ist. Allerdings verfügt QCL1 nur über einen recht begrenzten Abstimmbereich, gerade im Emissionsbereich niedriger Wellenzahlen, da hierfür hohe Betriebstemperaturen notwendig sind, womit eine erhöhte Laserschwelle einhergeht bei gleichbleibendem Maximalstrom. Aus diesem Grund wurde das Linienpaar R14/R23 für die ZLT gewählt, da hier die beiden Linien enger beieinander liegen und mit einem Scan erfasst werden können. Außerdem wird der QCL bei dieser Emissionsfrequenz bei niedrigeren Temperaturen betrieben und verfügt daher über eine höhere optische Ausgangsleistung, so dass das Signal-zu-Rausch Verhältnis ebenfalls höher ausfällt. Lediglich die schwache CO_2 -Absorption nahe des R23-Übergangs spräche gegen das Linienpaar R14/R23, dies relativiert sich aber in den nun folgenden Ausführungen. Da die HITRAN-Datenbank nämlich hauptsächlich Absorptionslinien bei Raumtemperatur listet, wurden zusätzlich Simulationen mit der HITEMP-Datenbank gemacht, welche speziell für Hochtemperatur-Umgebungen ausgelegt ist und auf erheblich mehr Übergänge zurückgreift. Wie in Abb. 4.3 gezeigt, bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Datenbanken für alle drei betrachteten Spezies. Die zusätzlichen Wasserlinien fallen zwar immer noch nicht ins Gewicht, jedoch zeigt sich ein signifikanter Untergrund aus dutzenden 'heißen' CO_2 -Linien, die erst bei Temperaturen ab etwa 1200 K zu sichtbaren Absorptionen führen. Diesen Untergrund gilt es bei der Auswertung zu berücksichtigen.

Aus dem Verhältnis der Linienstärken des gewählten Linienpaars $R = S(R23)/S(R14)$ und der Temperatursensitivität dieses Verhältnisses $\frac{dR/R}{dT/T}$ lässt sich auf den Temperaturbereich schließen, in dem die Temperatur zuverlässig mittels ZLT bestimmt werden kann. In Abb. 4.4 ist sowohl R (schwarz) als auch die Sensitivität $\frac{dR/R}{dT/T}$ (grau) über der Temperatur aufgetragen. Der Einsatzbereich beginnt bei Temperaturen ab etwa 800 K, wenn sich die 'heiße' R23-Linie ausbildet und sich dementsprechend R signifikant von Null unterscheidet. Damit Temperaturmessungen eine kleine Unsicherheit aufweisen, sollte die Sensitivität generell größer Eins sein. Für das gegebene Linienpaar ist dies der Fall bis zu einer Temperatur von knapp 4000 K. Daher sind R14 und

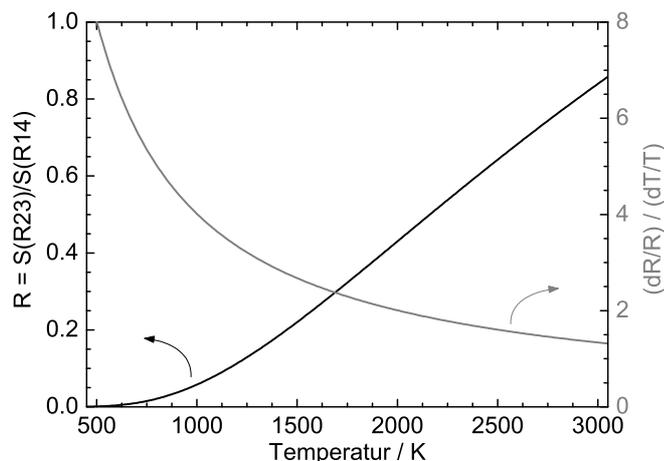


Abbildung 4.4: Liniestärkenverhältnis R und Temperatursensitivität von R für das CO Linienpaar R14/R23.

R23 hervorragend zur Temperaturbestimmung in Flammen geeignet, da sie fast den gesamten relevanten Temperaturbereich abdecken.

Tabelle 4.1: Liniendaten des R14-Übergangs bei einer Temperatur von 296 K. Die HITRAN-Indizes können den Liniendaten entnommen werden und beschreiben die Unsicherheit der jeweiligen Parameter [120].

| Parameter | Wert | HITRAN-Index | Unsicherheit |
|---|-----------|--------------|--|
| Linienposition (cm^{-1}) | 2196,6637 | 4 | $\geq 10^{-4}$ und $< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| Linienstärke ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) | 2,012E-19 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Luftverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,0549 | 7 | $\geq 1\%$ und $< 2\%$ |
| Eigenverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,06 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Temperaturkoeffizient | 0,71 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Druckshift ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | -0.00264 | 3 | $\geq 10^{-3}$ und $< 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ |

Die aus den Datenbanken entnommenen Liniendaten der beiden Übergänge sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 gezeigt. Anzumerken ist, dass die Daten für den R14-Übergang identisch zur HITRAN-Datenbank sind, während sich bei der R23-Linie lediglich der Druckshift unterscheidet. Da die gemessenen Linienparameter in den Datenbanken aufgrund der Natur einer Messung Fehlerquellen unterliegen, existieren HITRAN-spezifische Fehlerindizes, die für die Unsicherheitsanalyse herangezogen werden können. Dabei bedeuten größere Zahlen kleinere Unsicherheiten. Diese Indizes repräsentieren für die Linienposition und den Druckshift absolute Unsicherheiten in Wellenzahlen und für die restlichen Parameter relative Unsicherheiten in prozentualen Angaben. Für den R14-Übergang (Tabelle 4.1) besitzen alle Werte Unsicherheiten kleiner 5%, welche in der Regel ausreichend klein gegenüber anderen Fehlerquellen sind. Ausnahme bildet hierbei nur der Druckshift, welcher eine sehr große Unsicherheit aufweist, die allerdings nicht ins Gewicht fällt,

da der Druckshift nur Auswirkungen auf die Linienposition hat, diese aber für Konzentrations- oder Temperaturbestimmungen nicht sonderlich erheblich ist und die Messungen außerdem unter atmosphärischem Druck stattgefunden haben und nicht bei Überdruck.

Tabelle 4.2: Liniendaten des R23-Übergangs bei einer Temperatur von 296 K. Die HITRAN-Indizes können den Liniendaten entnommen werden und beschreiben die Unsicherheit der jeweiligen Parameter [119].

| Parameter | Wert | HITRAN-Index | Unsicherheit |
|---|-----------|--------------|--|
| Linienposition (cm^{-1}) | 2197,3932 | 4 | $\geq 10^{-4}$ und $< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| Linienstärke ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) | 8,318E-25 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Luftverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,0475 | 7 | $\geq 1\%$ und $< 2\%$ |
| Eigenverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,051 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Temperaturkoeffizient | 0,67 | 2 | gemittelt oder geschätzt |
| Druckshift ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | -0.00288 | 3 | $\geq 10^{-3}$ und $< 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ |

Beim R23-Übergang (Tabelle 4.2) ergibt sich ein ähnliches Bild. Die wichtigsten Parameter weisen alle ausreichend kleine Unsicherheiten auf. Für den Temperaturkoeffizient kann keine Unsicherheit angegeben werden, da dieser 'gemittelt oder geschätzt' wurde. D.h. er wurde nicht spezifisch für diese Linie nachgemessen, da aber die bisherigen gemessenen Temperaturkoeffizienten für CO-Linien in diesem Bereich liegen, ist davon auszugehen, dass die Unsicherheit $< 10\%$ ist.

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4.5 sind vier gemessene Einzelscans für CO an charakteristischen lateralen Positionen gezeigt, welche mit QCL1 aufgenommen wurden. Anhand der steigenden Absorption durch den R14-Übergang bis zu einer lateralen Position von 5 mm, lässt sich zunächst auf ein Ansteigen der CO-Konzentration schließen. Diese sinkt ab einer lateralen Position von 7 mm rapide ab. Die zunehmenden Absorptionen durch den 'heißen' R23-Übergang weisen auf ansteigende Temperaturen hin. Aus den Temperatur-Referenzdaten ist bekannt, dass bei lateralen Positionen um 7 mm die höchsten Temperaturen von etwa 2000 K vorliegen. Weiterhin sind in den Daten zu 5 und 7 mm CO_2 -Absorptionen ersichtlich, welche erst bei deutlich erhöhten Temperaturen ab etwa 1200 K auftreten. Diese werden über eine angepasste Simulation der CO_2 Linien von den Messdaten subtrahiert, um eine exaktere Anpassung des Basislinien-Polynoms sowie der Linienprofile zu ermöglichen. Nichtsdestotrotz führen sie bei hohen Temperaturen zu erhöhten Unsicherheiten bei der Bestimmung der Temperatur und der CO-Konzentration.

Zunächst wurde für einige wenige laterale Positionen die CO-Konzentration für jeden der 1600 Einzelscans bestimmt. Da dies ein sehr zeitaufwändiger Prozess ist, wurde die Einzelscan-Auswertung nur für die lateralen Positionen von 0 mm bis 2,5 mm durchgeführt. Die Temperaturwerte wurden den Referenzdaten entnommen [137]. Exemplarisch sind in Abb. 4.6 die Scan-zu-Scan

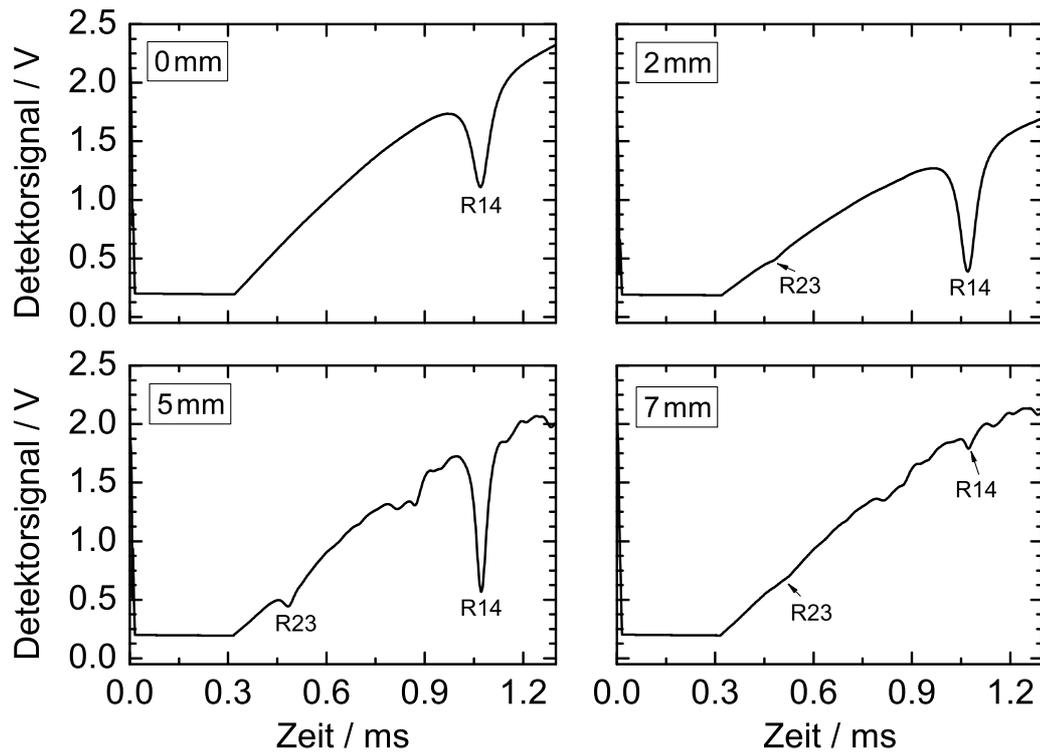


Abbildung 4.5: Einzelscans des QCL1 bei unterschiedlichen lateralen Positionen und dementsprechend unterschiedlichen Temperaturen. Bei ausreichend hohen Temperaturen und CO-Konzentrationen sind neben Absorptionen durch den R14-Übergang auch solche aufgrund der Temperatur-sensitiven R23-Linie zu erkennen. Die zusätzlichen Absorptionen bei den lateralen Positionen 5 mm und 7 mm lassen sich auf 'heiße' CO₂-Linien zurückführen.

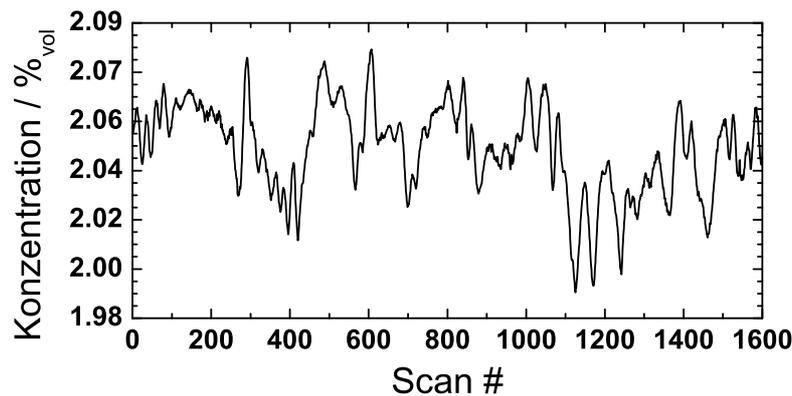


Abbildung 4.6: Scan-zu-Scan Schwankungen der CO-Konzentration bei einer lateralen Position von 2 mm. Es wurden 1600 Einzelmessungen ausgewertet, was einer Messdauer von 2,17 s entsprach.

Schwankungen der CO-Konzentration bei einer lateralen Position von 2 mm gezeigt. Wie für eine laminare Flamme zu erwarten, sind die Abweichungen minimal. Die auftretenden Fluktuationen sind vermutlich auf Strömungen der Raumluft - zum Teil bedingt durch den Abzug über dem Brenner - und geringste Schwankungen in der Gaszuleitung zurückzuführen.

Aus der Einzelscan-Auswertung lässt sich die schon bekannte Allan-Varianz berechnen. Der zugehörige Allan-Werle-Plot für die laterale Position von 2 mm ist in Abb. 4.7 gezeigt. Dieser weist einen zunächst atypischen Verlauf mit einem Anstieg der Allan-Varianz bis zu einer Mittelungszahl von 9 auf. Danach fällt der Graph erwartungsgemäß exponentiell ab. Der Verlauf ist damit zu erklären, dass die zugrundeliegenden Konzentrationsschwankungen nicht gleichmäßig verteilt sind (wie bei weißem Rauschen), so dass die auf Drift-Sensitivität berechnete Allan-Varianz bei Ensemblegrößen um 9 herum entgegen der Intuition höher ausfällt als bei geringerer Mittelung. Da mit einer Modulationsfrequenz von 737 Hz gemessen wurde, zeigt der Plot keine Verschlechterung aufgrund einer Laserdrift, da diese wie aus Abschnitt 3.4.1 bekannt erst ab etwa 90 s auftritt, der Allan-Werle-Plot hier aber nur einen Zeitbereich von 1,35 ms bis 1,09 s abdeckt (entsprechend 1 Mittelung mal $1/737$ s bzw. 800 Mittelung mal $1/737$ s). Daher lässt sich die Sensitivität der Messungen durch hohe Mittelungszahlen zwar einerseits verbessern; um andererseits aber auch eine gute Zeitauflösung zu gewährleisten, wurden alle Messdaten 1000 mal gemittelt, so dass bei einer zeitlichen Auflösung von 1,36 s mit einer Nachweisgrenze von etwa 2 ppm zu rechnen ist.

Ein prozessiertes gemitteltes Spektrum aus den Messungen bei einer lateralen Position von 2 mm ist exemplarisch in Abb. 4.8 zu sehen. Ab dieser Position ist der R23-Übergang deutlich ersichtlich und die Temperatur kann zuverlässig bestimmt werden. Wie in Kapitel 3.2 ausführlich beschrieben, werden nun mithilfe der Voigt-Anpassung die Linienflächen bestimmt, aus deren Verhältnis sich eine Temperatur von 947 K ergibt. Mit dieser Information berechnet sich die CO-Konzentration aus der Linienfläche des R14-Übergangs zu 2,05 %_{vol}. Aus dem Residuum von Messdaten und Voigt-Kurve lässt sich die Unsicherheit der ermittelten Ergebnisse abschätzen.

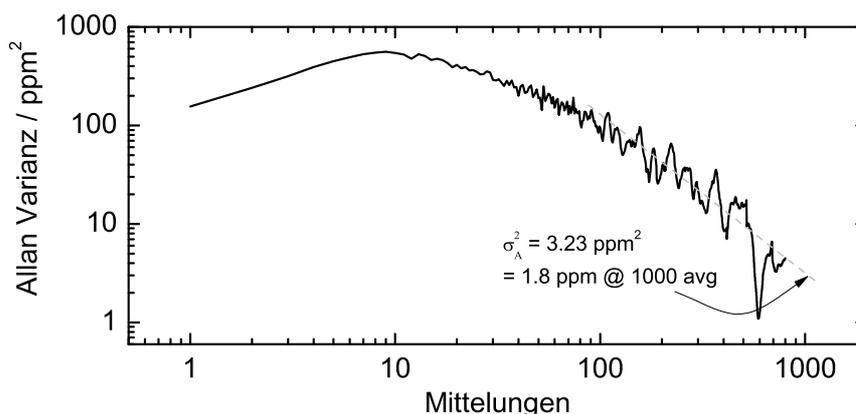


Abbildung 4.7: Allan-Werle-Plot für eine laterale Position von 2 mm. Auf der Abszisse ist die Anzahl der Mittelungen aufgetragen, welche über die Modulationsfrequenz in eine Integrationszeit umgerechnet werden kann.

Das Residuum gibt die Abweichung zwischen Messdaten und Voigt-Kurve an und ist ebenfalls in Abb. 4.8 gezeigt. Zunächst wird die Standardabweichung σ des Residuums für die zwei Teilbereiche der entsprechenden Linienprofile bestimmt. Multipliziert mit den entsprechenden spektralen Abstimmbereichen ergeben diese die Flächenabweichung von Voigt-Kurve zu Messdaten. Unter Berücksichtigung dieser Flächenabweichungen beträgt die Unsicherheit für die Bestimmung der Temperatur ± 72 K. Für die Konzentration ergibt sich aus der Flächenabweichung eine Unsicherheit von $0,055\%_{vol}$ oder $2,7\%$. Hierbei spielt allerdings auch die Temperaturunsicherheit mit hinein, welche mit 8% die größte Fehlerquelle darstellt. Nach der quadratischen Fehlerfortpflanzung ergibt sich unter Einbeziehung der Unsicherheit der Linienstärke eine aufgerundete Gesamt-Unsicherheit von 10% . Somit wurde für eine laterale Position von 2 mm eine Temperatur von (947 ± 72) K und eine CO-Konzentration von $(2,0 \pm 0,2)\%_{vol}$ bestimmt. Weiterhin lässt sich aus dem Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) des R14-Übergangs die Spektrometer-spezifische Nachweisgrenze berechnen. Mit einem SNR von 329 ergibt sich diese zu 62 ppm für SNR= 1 [134]. Diese fällt im Vergleich zu den 2 ppm aus Abb. 4.7 deutlich höher aus. Die Diskrepanz zu der auf Basis der Allan-Varianz bestimmten Nachweisgrenze und der experimentell erreichbaren Nachweisgrenze wurde auch in anderen Experimenten beobachtet [140]. Es lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass sich der Allan-Werle-Plot hervorragend dazu eignet, den zeitlich optimalen Bereich für sensitive Messungen zu finden, während er bei der absoluten Bestimmung einer Detektionsgrenze zu optimistische Werte liefert.

Mittels ZLT an CO konnten Temperaturen in einem lateralen Bereich zwischen $\pm 1,5$ mm und $\pm 6,5$ mm bestimmt werden. Außerhalb dieses Bereichs war die CO-Konzentration zu niedrig, um den R23-Übergang aufzulösen bzw. bei ± 7 mm und $\pm 7,5$ mm die CO_2 -Konzentration zu hoch, so dass der R23-Übergang durch die Interferenzen nicht ausgewertet werden konnte. Die höchste Temperatur wurde bei $-6,5$ mm mit etwa 2100 K beobachtet, während die niedrigste mit 760 K

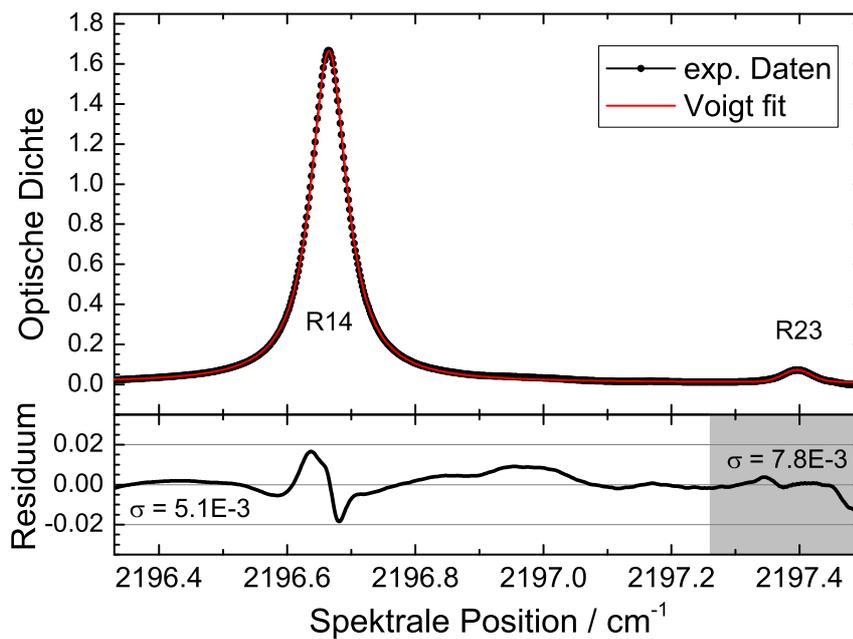


Abbildung 4.8: Prozessierte Messdaten bei einer lateralen Position von 2 mm. Oben sind die gemessenen Daten mit den Absorptionen aufgrund des CO-Linienpaars R14/R23 und die daran angepasste Voigtfunktion zu sehen. Unten ist das Residuum aus Messdaten und Voigtfunktion gezeigt. Die Standardabweichungen werden für die Unsicherheitsanalyse herangezogen.

bei -1,5 mm gemessen wurde und sich damit mit der Diskussion in Zusammenhang mit Abb. 4.4 deckt. In Abb. 4.9 sind die aus den QCL-Messungen bestimmten Temperaturen im Vergleich zu den mittels Thermoelementen am NIST gemessenen Temperaturdaten gezeigt. Wie zu erkennen, befinden sich die beiden Datensätze in sehr guter Übereinstimmung miteinander. Die geringen Abweichungen sind zum einen auf die interferierenden CO₂ Linien zurückzuführen, welche gerade bei hohen Temperaturen zu größeren Unsicherheiten führen. Zum anderen handelt es sich um verschiedene Brenner, die zwar die exakt gleiche Geometrie haben, jedoch besitzt der in dieser Arbeit untersuchte Brenner mit den N₂-Schächten eine kleine Modifikation und außerdem können schon geringe Abweichungen in den Maßen oder Schwankungen der Gaszufuhr zu messbaren Temperaturabweichungen führen. Nichtsdestotrotz rechtfertigt die sehr gute Übereinstimmung der Temperaturmessungen den Schluß, dass die Brenner hinreichend identisch sind. Daher wurden bei der folgenden CO-Konzentrationsbestimmung auch Temperaturwerte vom NIST herangezogen, wenn sie nicht mittels ZLT bestimmt werden konnten.

Das mit QCLAS gemessene CO-Profil des Brenners ist in Abb. 4.10 gezeigt. Zum Vergleich sind auch die NIST-Daten aufgetragen, welche mit Massenspektrometrie (MS) [136] und mit TD-LAS [138] gemessen wurden. Im Gegensatz zu den gespiegelten NIST-Profilen wurde das in dieser Arbeit gemessene Profil über den gesamten Bereich von -10 mm bis +10 mm aufgenommen. Wie zu sehen sind die Unterschiede von einem Flammenblatt zum anderen minimal und

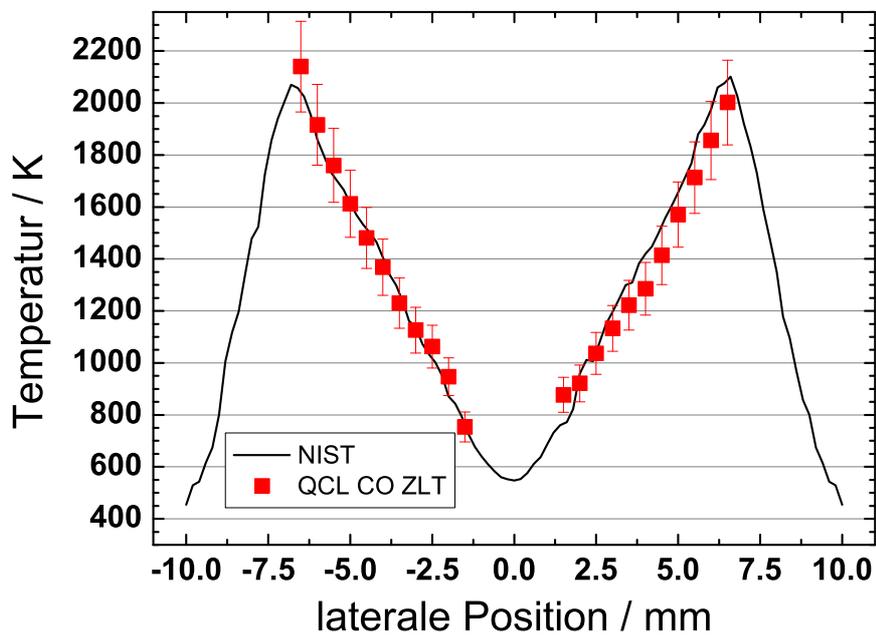


Abbildung 4.9: Mittels CO-Thermometrie bestimmte Temperaturen im Vergleich zu den Temperaturdaten von NIST, welche mit Thermoelementen gemessen wurden. Der abgeschätzte Fehler steigt mit der Temperatur an, da sich aufgrund der interferierenden 'heißen' CO₂ Linien höhere Unsicherheiten für die Linienfläche ergeben. Die Fehlerbalken repräsentieren eine Unsicherheit von 8 %.

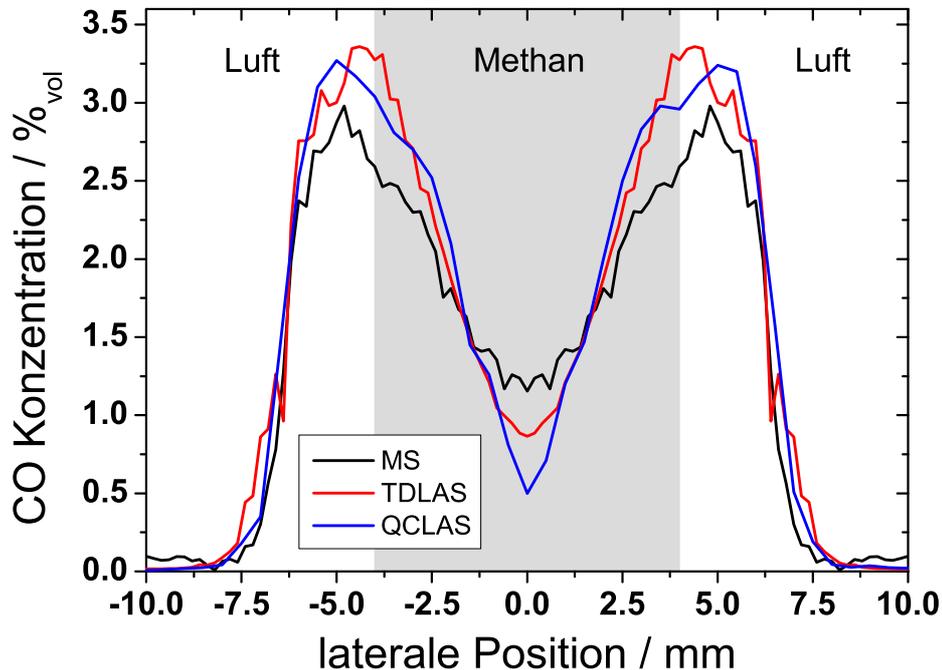


Abbildung 4.10: CO-Profil des Wolfhard-Parker Brenners gemessen mit QCLAS im Vergleich zu den Referenzdaten, welche mit Massenspektrometrie (MS) und *tunable diode laser absorption spectroscopy* (TDLAS) am NIST-Brenner gemessen wurden. Der Übersichtlichkeit halber sind die Fehlerbalken nicht eingetragen, sie betragen für die QCLAS-Werte zwischen 7 und 11 %.

sehr wahrscheinlich auf Unregelmäßigkeiten im Strömungssystem zurückzuführen. Die höchsten CO-Konzentrationen wurden an der Grenzschicht von Brennstoff-Schacht und den beiden Luft-Schächten mit über 3%_{vol} gemessen, während die niedrigsten Konzentrationen erwartungsgemäß am äußeren Rand der Luft-Schächte im 100 ppm-Bereich lagen. Die Unsicherheit der Ergebnisse liegt bei 9 bis 11 % für die Messpunkte bei denen auch eine Temperatur bestimmt wurde. Für alle anderen Messungen, bei denen die Temperaturwerte vom NIST herangezogen wurden, kann die Unsicherheit durchaus kleiner als 9 % sein, da die Unsicherheit der Temperaturmessung in [138] mit 5 % angegeben ist. Inklusive der Unsicherheiten in der Linienformanpassung und der Unsicherheit der Liniendaten beträgt die Konzentrationsunsicherheit bei diesen Messpunkten daher etwa 7 %.

Die Profile aller drei Methoden zeigen kleinere Abweichungen, stimmen aber im Großen und Ganzen sehr gut überein. Es fällt auf, dass die extraktiv gemessenen MS-Daten eher kleinere Konzentrationen aufweisen, während die laserbasierten Messtechniken einen teils überlappenden Verlauf zeigen und sehr ähnliche Konzentrationen beschreiben. Diese Diskrepanz ist vermutlich hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass für die MS-Messungen kleinste Gasproben an einem

fixen Ort in der Flammenmitte abgesaugt werden und daher die ermittelten Konzentrationen nicht, wie bei den laserbasierten Techniken, über den gesamten Absorptionspfad integriert sind. Die auffälligste Abweichung ist in der Mitte des Brenners (laterale Position von 0 mm) auszumachen. Hier unterscheiden sich bereits die Konzentrationen von MS und TDLAS um etwa $0,3\%_{vol}$ und die QCLAS Konzentrationen nochmals um $0,5\%_{vol}$ von den TDLAS Daten. Diese Abweichungen können unterschiedliche Ursachen haben:

1. In diesem Bereich liegen die Temperaturen unter 700 K, so dass zur Bestimmung der CO-Konzentration die Temperaturwerte vom NIST herangezogen wurden. Die mit Thermokopplern am NIST gemessenen Temperaturen sind sicherlich nicht identisch mit den während dieser Messungen tatsächlich herrschenden Temperaturen. Dennoch zeigt Abb. 4.9 eine gute Übereinstimmung, so dass die Werte maximal um 50 K abweichen sollten. Diese Temperaturunsicherheit führt allerdings nur zu einer Konzentrationsabweichung von $0,03\%_{vol}$ und erklärt damit nicht den Sachverhalt.
2. Unterschiede in der Justage können ebenfalls zu Abweichungen in den gemessenen Konzentrationen führen. Dabei ist vor allem auf eine bestmögliche Parallelität des Laserstrahls zu den Flammenblättern und zur Oberfläche des Brenners zu achten. Eine ungenaue Justage würde aber unmittelbar zu höheren Konzentrationen führen, da in der Mitte des Brenners ein lokales Minimum an CO vorliegt. Da mit QCLAS die kleinsten CO-Konzentrationen gemessen wurden, kann eine unzureichende Justage allerdings ausgeschlossen werden.
3. Die räumliche Auflösung spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Bei einer schlechten räumlichen Auflösung wird die Konzentration über einen großen lateralen Bereich gemittelt. Somit würden bei einer lateralen Position von 0 mm zu große Werte für CO herauskommen. Die Öffnung der Mikrosonde in den MS-Messungen wird mit etwa $130\ \mu\text{m}$ beziffert [136]. Aufgrund der extraktiven Messmethode ist die tatsächliche räumliche Auflösung aber schwer abzuschätzen. Für die TDLAS Messungen wird ein Strahlprofil Durchmesser von $500\ \mu\text{m}$ angegeben [138]. Die niedrigen gemessenen Konzentrationen mit QCLAS legen den Schluss nahe, dass die tatsächliche räumliche Auflösung hierbei kleiner als $500\ \mu\text{m}$ war. Dabei ist zu beachten, dass nicht nur die Blenden mit einem Durchmesser von 1 mm die räumliche Auflösung vorgeben, sondern auch der Detektor mit einer Fläche von $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ zu berücksichtigen ist. Dieser stand zur Vermeidung von optischer Rückkopplung leicht verdreht im Strahlengang, so dass die laterale räumliche Auflösung kleiner als $500\ \mu\text{m}$ sein muss.
4. Die Modifikation am WP-Brenner müsste die Hauptursache für die Diskrepanz sein, da die zwei zusätzlichen Stickstoff-Schächten eine Verbrennung von Methan mit Raumluft am Anfang und am Ende des Brennstoff-Schachts verhindern. In dem Artikel von Miller et al. [138] wird auf Verfälschungen der Daten durch Endflammeneffekte hingewiesen. Der Einfluss der

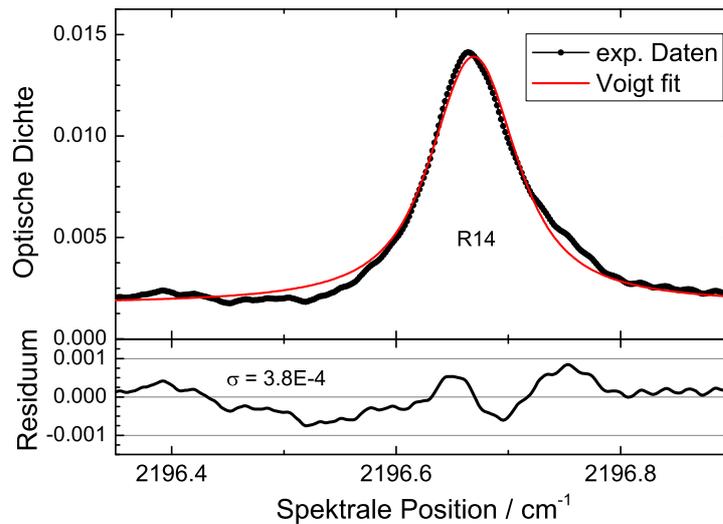


Abbildung 4.11: Prozessierte Messdaten bei einer lateralen Position von -10 mm bei der die niedrigste CO-Konzentration von 65 ppmv gemessen wurde.

Endflammen ist laut Miller am größten in der Mitte des Brenners (laterale Position von 0 mm) und führt fälschlicherweise zu erhöhten CO-Konzentrationen.

Die niedrigste CO-Konzentration von 65 ppmv (engl. parts-per-million by volume) wurde bei einer lateralen Position von -10 mm gemessen. Dabei entsprach die mit Thermoelementen gemessene Temperatur etwa einem Wert von 450 K [137]. Das prozessierte Spektrum an dieser Position ist in Abb. 4.11 gezeigt. Mit einer maximalen optischen Dichte von 0,014 und einer Standardabweichung für das gesamte Residuum von $3,8E-4$ ergibt sich ein SNR von 36,8. Die entsprechende Nachweisgrenze beträgt daher 1,76 ppmv oder Absorptionslängen-normiert 70 ppbv*m und unterstreicht die herausragende Sensitivität des QCL-Spektrometers. Diese experimentell erzielte Nachweisgrenze entspricht nahezu exakt der mittels Allan-Werle-Plot vorhergesagten Nachweisgrenze von 1,8 ppmv (siehe Abb. 4.7). Da den ermittelten Nachweisgrenzen allerdings zwei verschiedene Datensätze mit unterschiedlichen CO-Konzentrationen zugrundeliegen, dürfte diese Übereinstimmung wohl eher zufälliger Natur sein.

4.3 Ortsaufgelöste Bestimmung des CO₂-Konzentrationsprofils

Bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe entstehen große Mengen Kohlenstoffdioxid (CO₂). Als Verbrennungsprodukt steht es in engem Zusammenhang mit CO (siehe Unterkapitel 4.2) und eignet sich daher hervorragend für eine Komplementierung der Ergebnisse aus dem vorherigen Abschnitt.

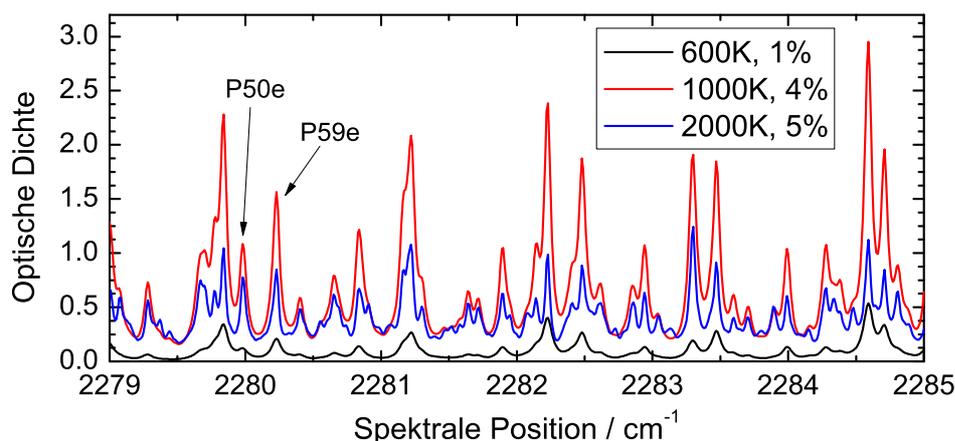


Abbildung 4.12: Simuliertes Absorptionsspektrum der im Emissionsbereich von QCL2 befindlichen Übergänge auf Basis der HITEMP-Datenbank.

In diesem Unterkapitel wird eine geeignete CO₂-Absorptionslinie im Emissionsbereich von QCL2 mitsamt der in HITRAN angegebenen Unsicherheiten der Liniendaten diskutiert. Das räumlich aufgelöste Konzentrationsprofil in der Methan/Luft Flamme wird anschließend gezeigt und mit NIST-Daten verglichen. Die Diskrepanzen werden unter Einbeziehung der gemessenen CO-Profile diskutiert.

4.3.1 Linienselektion

Im Emissionsbereich von QCL2 befinden sich unter den gegebenen Randbedingungen keine störenden Absorptionen durch andere Spezies als CO₂. Daher zeigt Abb. 4.12 nur CO₂-Übergänge bei unterschiedlichen Temperaturen und den erwarteten CO₂-Konzentrationen im Wolfhard-Parker Brenner. Die mit den Daten der HITEMP-Datenbank durchgeführten Simulationen weisen einige geeignete Linien auf, die allesamt ausreichende Absorptionen bei den verschiedenen Randbedingungen zeigen. Allerdings finden sich aufgrund der hohen Zahl an Übergängen keine isolierten Linien im Emissionsbereich von QCL2. Lediglich der Übergang P59e bei 2280,2 cm⁻¹ stellt hierbei einen sehr guten Kompromiss zwischen Linienstärke und Isoliertheit dar, da bei diesem der Überlapp zur nächsten benachbarten Linie am geringsten ausfällt. Nichtsdestotrotz wurde mit zwei Messungen ein großer Spektralbereich aufgenommen, der sich von 2279,2 cm⁻¹ bis 2281,1 cm⁻¹ erstreckt, um auf ausreichend viele Daten für die Auswertung zurückgreifen zu können.

Durch Auftragung der temperaturabhängigen Linienstärke $S(T)$ und der dichtenormierten Linienstärke $S(T)/T$ über der Temperatur lässt sich das Temperaturverhalten des P59e-Übergangs darstellen. Der entsprechende Graph ist in Abb. 4.13 gezeigt. Die CO₂ Linie weist zunächst einen starken Anstieg der Linienstärke bis zu einem Peak bei etwa 1000 K auf. Dadurch lassen sich durch

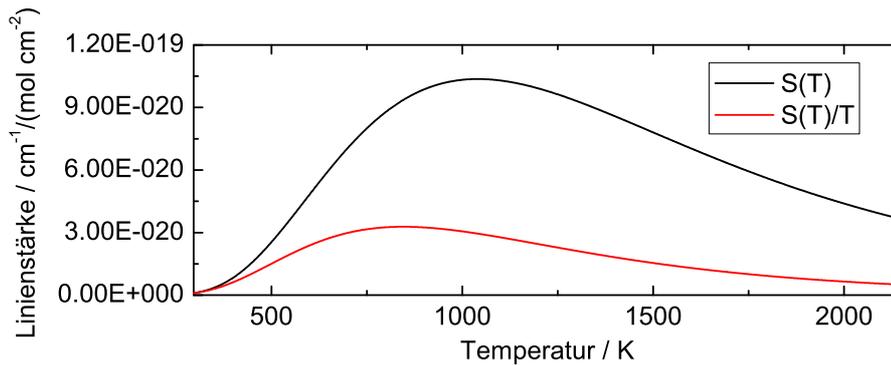


Abbildung 4.13: Temperaturverhalten der Linienstärke des P59e-Übergangs.

diese Linie bedingte Absorptionen in Verbrennungsumgebungen sehr gut messen. Da $S(T)/T$ ab etwa 700 K keine großen Gradienten mehr aufweist, haben Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung nur einen geringen Einfluss auf die Bestimmung der CO_2 -Konzentration. Insbesondere im Bereich um 2000 K, bei dem die Temperaturunsicherheit höher ausfällt als im niedrigen Temperaturbereich, flacht $S(T)/T$ sehr ab, so dass der Einfluss noch geringer ist.

Tabelle 4.3: Liniendaten des P59e-Übergangs bei einer Temperatur von 296 K. Die HITRAN-Indizes können den Liniendaten entnommen werden und beschreiben die Unsicherheit der jeweiligen Parameter [120].

| Parameter | Wert | HITRAN-Index | Unsicherheit |
|---|-----------|--------------|--|
| Linienposition (cm^{-1}) | 2280,2296 | 2 | $\geq 10^{-2}$ und $< 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| Linienstärke ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) | 9,600E-22 | 3 | $\geq 20\%$ |
| Luftverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,0686 | 3 | $\geq 20\%$ |
| Eigenverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,074 | 3 | $\geq 20\%$ |
| Temperaturkoeffizient | 0,72 | 3 | $\geq 20\%$ |
| Druckshift ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | -0.003498 | 3 | $\geq 10^{-3}$ und $< 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ |

Die Liniendaten samt Unsicherheiten sind in Tabelle 4.3 gelistet. Da sich der Übergang am Rand der fundamentalen CO_2 -Bande befindet und dieser Bereich daher geringere Linienstärke aufweist, wurde er bisher nur unzureichend vermessen, so dass die Unsicherheiten mit $\geq 20\%$ sehr groß ausfallen. Aufgrund dessen wurde zur Auswertung auch der benachbarte, aber weniger isolierte, Übergang P50e bei etwa $2279,98 \text{ cm}^{-1}$ herangezogen. Dieser weist eine Linienstärke von $1,57\text{E-}22 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ mit einer etwas geringeren Unsicherheit von $\geq 10\%$ und $< 20\%$ auf. Daher kann bei den folgenden Ergebnissen von einer Unsicherheit von etwa 20 % ausgegangen werden.

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4.14(a) ist ein Einzelscan der CO_2 -Messung bei einer lateralen Position von 1,5 mm gezeigt. Bei dieser Position herrscht eine Temperatur von 750 K und es sind bereits zahlreiche (u.a.

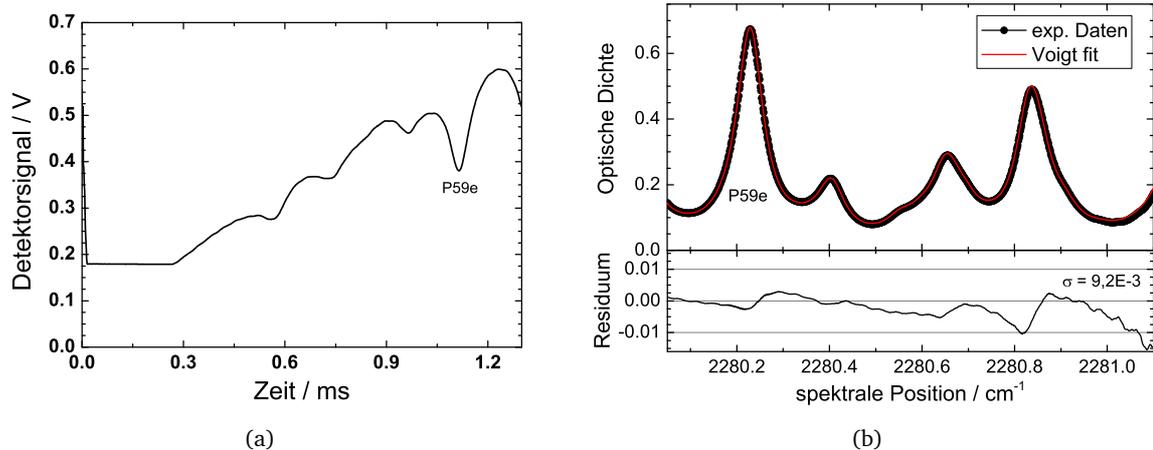


Abbildung 4.14: Unbearbeitetes Messsignal eines Einzelscans (a) und zugehöriges prozessiertes Spektrum (b) bei einer lateralen Position von 1,5 mm.

'heiße') Absorptionslinien zu erkennen, die sich alle CO₂ zuordnen lassen. In Abb. 4.14(b) ist das entsprechende prozessierte Spektrum mit Voigt-Anpassung und Residuum zu sehen. Es wurde anhand des P59e Übergangs eine Konzentration von 1,87 %_{vol} bestimmt. Mittels einer weiteren Messung des P50e bei etwas niedrigeren Wellenzahlen konnte dieser Wert bestätigt werden. Das SNR beträgt 75, so dass die Nachweisgrenze bei 250 ppmv (10 ppmv*m) liegt. Allerdings besitzt die ermittelte Nachweisgrenze nur wenig Aussagekraft, da die Konzentrationen aufgrund der Unsicherheiten der Liniendaten eine Unsicherheit von etwa 20 % aufweisen. Andere Fehlerquellen wie die Linienformanpassung oder die Temperaturunsicherheit sind demgegenüber vernachlässigbar.

Das komplette CO₂-Profil des WP-Brenners ist in Abb. 4.15 dargestellt. Aufgrund der minimalen Unterschiede von einem Flammenblatt zum Anderen, wurde der Brenner für laterale Positionen von 0 mm bis 10 mm vermessen und die Daten für das vollständige Profil anschließend gespiegelt (sämtliche Profile vom NIST sind ebenfalls gespiegelt). Im Gegensatz zu dem CO-Profil zeigen die CO₂-Konzentrationen eine weniger große Dynamik über der Position. Sie sind stets größer als 0,5 %_{vol} mit einem Maximalwert von etwa 6,5 %_{vol} bei einer lateralen Position von 6 mm.

Im Vergleich zum ebenfalls gezeigten Profil der MS-Daten lässt sich feststellen, dass der Konzentrationsverlauf sowie die markanten Punkte sehr gut vergleichbar sind, während die absoluten Konzentrationen doch eine größere Diskrepanz aufweisen, die wiederum durch die großen Fehlerbalken relativiert wird. An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass die Unsicherheit der absoluten Konzentration sämtlicher MS-Messungen mit 10 % bis 20 % angegeben wird [136]. Mit QCLAS wurden generell eher kleinere CO₂-Konzentrationen gemessen, was gerade im Bereich von 3 mm bis 7 mm deutlich wird. Aus der Diskussion um die CO-Profile wissen wir allerdings, dass die MS-Daten nur bedingt mit denen der laserbasierten Spektroskopie vergleichbar sind. Da die QCLAS

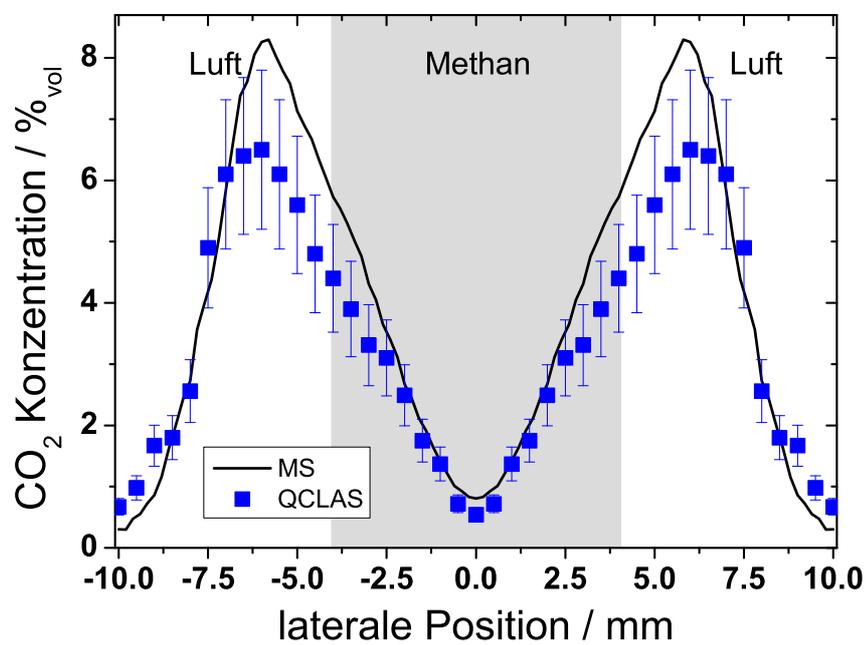


Abbildung 4.15: CO₂-Profil des Wolfhard-Parker Brenners gemessen mit QCLAS im Vergleich zu Daten die mit Massenspektrometrie (MS) am NIST gemessen wurden [136]. Die Fehlerbalken repräsentieren die Unsicherheit von 20 %.

Messungen gleichzeitig auch die ersten Laserabsorptionsmessungen sind, stehen jedoch keine weiteren Referenzdaten zur Verfügung.

Die Diskrepanz zwischen den beiden Messtechniken lässt sich damit gut erklären, dass die mittels QCLAS gemessenen CO-Konzentrationen um den Bereich der Flammenblätter durchwegs größer sind als es die MS-Daten wider geben und daher auf eine Sauerstoff-ärmere Verbrennungsumgebung in unserem modifizierten WP-Brenner geschlossen werden kann. Aufgrund dessen fallen folglich die mit QCLAS gemessenen CO₂-Konzentrationen geringer aus als die MS-Konzentrationen.

4.4 Schlussfolgerungen

Die QCLAS Messungen an dem Wolfhard-Parker Brenner stellen die ersten Messungen mit cw-QCLs an Flammen mit cw-QCLs dar und überhaupt die ersten QCL-Messungen an atmosphärischen Flammen. Sowohl für die ermittelten Temperaturen mit ZLT, als auch für die CO und CO₂ Messungen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit Referenzdaten, die an einem vergleichbaren Brenner am NIST mit Massenspektrometrie und TDLAS aufgenommen wurden. So stellen die Messungen am Wolfhard-Parker Brenner darüberhinaus eine ausgezeichnete Validierung des entwickelten QCL-Sensors dar. Die Unterschiede der in dieser Arbeit ermittelten Konzentrationsprofile und der Referenzdaten vom NIST lassen sich in erster Linie auf die zwei zusätzlichen Stickstoff-Schächte an unserem WP-Brenner und auf eine geringfügig bessere räumliche Auflösung zurückführen. Aufgrund der reduzierten Endflammen-Effekte geben die mit QCLAS gemessenen orts aufgelösten Konzentrationsprofile die in der Flamme tatsächlich herrschenden Bedingungen exakter wider. Die ausgezeichneten Nachweisgrenzen bis unter 1,8 ppmv für CO unterstreichen das große Potential der QCLAS.

5 In-situ-Messungen an einem Selbstzündungsprüfstand

In den folgenden Unterkapiteln werden Messungen mit dem QCL-Spektrometer an einem Prüfstand zur Untersuchung von Selbstzündungsprozessen vorgestellt. Diese spielen eine entscheidende Rolle in vielen technischen Anwendungen wie Dieselmotoren oder Gasturbinen mit sequentieller Verbrennung [141, 142]. Mit dem am Institut für Reaktive Strömungen und Messtechnik im Fachbereich Maschinenbau der TU Darmstadt entwickelten Prüfstand werden solche Selbstzündungsprozesse erforscht. Dabei wird ein Brennstoffstrahl in einen vorgeheizten turbulenten Luftstrom geleitet und die Selbstzündung z.B. anhand von Flammenkernen unter variierenden gut bekannten Randbedingungen untersucht.

Die genaue Kenntnis der Randbedingungen erfordert im Wesentlichen eine Untersuchung der Eigenschaften des vorgeheizten Luftstroms. Einige Parameter wie die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur sind relativ leicht zu messen, während eine exakte Quantifizierung der Gasmatrix bei den erhöhten Temperaturen im Luftstrom ein aufwändigeres Unterfangen ist. Vor allem Stickstoffverbindungen haben hierbei einen großen Einfluss auf die Zündprozesse. Die QCLAS stellt eine hervorragende Messmethode dar, um die genauen Konzentrationen der für das aufgebaute QCL-Spektrometer zugänglichen Spezies zu bestimmen. Im Folgenden wird zunächst der Prüfstand näher beschrieben und anschließend Messungen zu NO und N₂O im Luftstrom präsentiert. Zuletzt werden noch qualitative Messungen des wichtigen Verbrennungsmarkers CO in der selbstentzündeten Flamme vorgestellt. Auf die Details zur experimentellen Umsetzung der QCLAS in dieser herausfordernden Messumgebung wird in den jeweiligen Unterkapiteln eingegangen.

5.1 Beschreibung des Prüfstands

Der Prüfstand ist etwa 5 m lang und in drei wesentliche Teile aufgeteilt wie in Abb. 5.1 zu sehen. Im ersten Abschnitt (MWPH) wird entfeuchtete Luft über mehrere Zugänge in den Prüfstand geblasen und aufgeheizt. Um die Gaszusammensetzung der Luft so gering wie möglich zu verändern, wird für das Heizen ein Mikrowellengenerator mit einer Leistung von bis zu 75 kW eingesetzt. Die Mikrowellenstrahlung gelangt durch ein Quarzglasfenster in den Prüfstand und erzeugt

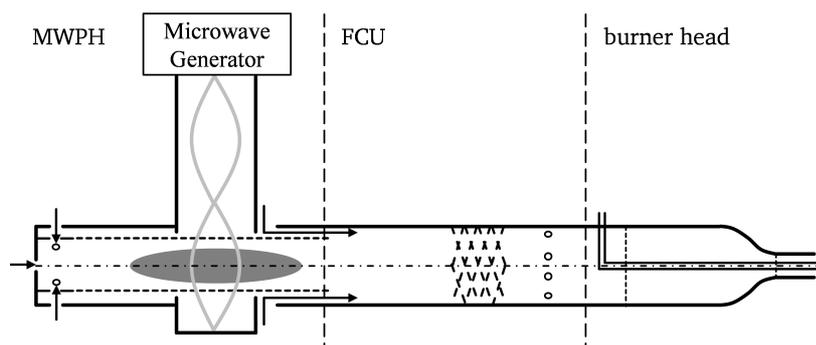


Abbildung 5.1: Vereinfachte Zeichnung des Selbstzündungs-Prüfstands (mit freundlicher Genehmigung von F. Eitel [143]). (MWPH = *Micro Wave Plasma Heater*; FCU = *Flow Conditioning Unit*)

ein Plasma. Über die eingestellte Leistung des Mikrowellengenerators und eine nachgeschaltete zusätzliche Luftzufuhr wird die Temperatur der Luftströmung geregelt.

Im anschließenden Abschnitt, der *Flow Conditioning Unit* (FCU), wird die Luft durch Strömungsgitter geleitet und durchmischt, um eine homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten. Es können dabei maximale Temperaturen von bis zu 1420 K erreicht werden bei Fluktuationen von weniger als 2 K. Am Brennerkopf ist eine Brennstofflanze mittig in dem Prüfstand integriert. Der Prüfstand verengt sich zum Auslass hin und bildet eine Düse mit einem Innendurchmesser von 82 mm in der die vorgeheizte Luft ausströmt. Im Zentrum davon befindet sich die Brennstofflanze mit einem Innendurchmesser von 6 mm, durch die der Brennstoff, im Falle der hier vorgestellten Untersuchungen Methan, in die turbulente Luftströmung eingespritzt wird.

Für die folgenden Messungen wurde die Temperatur der Luftströmung zwischen 898 K und 1323 K variiert. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug zwischen 13,2 m/s und 18,7 m/s mit entsprechenden Reynoldszahlen zwischen 9200 und 7570. Die hohen Reynoldszahlen klassifizieren eine turbulente Strömung.

5.2 NO-Nachweis im vorgeheizten Luftstrom

Stickoxide (NO_x) können einen enormen Einfluss auf Selbstzündungsprozesse von Kohlenwasserstoff/Luft-Gemischen ausüben [37]. Daher war es für die weitere Untersuchung von Selbstzündungsprozessen zunächst essentiell, die Konzentrationen dieser Molekülgruppe im vorgeheizten Luftstrom des Prüfstands zu bestimmen. In diesem Unterkapitel werden die mit dem QCL-Spektrometer durchgeführten Messungen zur Bestimmung der Konzentration von Stickstoffmonoxid (NO) bei verschiedenen Betriebspunkten des Prüfstands vorgestellt. Nach der Beschreibung der Liniendaten eines geeigneten NO-Übergangs werden die experimentellen Details der Mes-

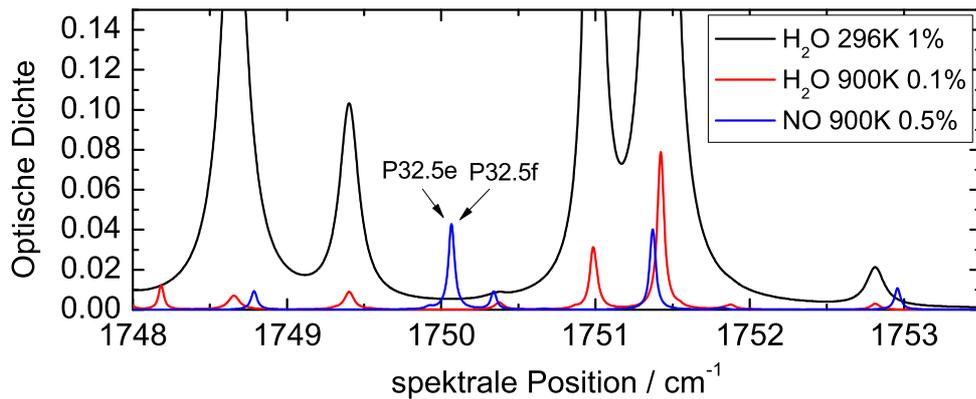


Abbildung 5.2: Simulation der im Emissionsbereich von QCL3 liegenden NO-Übergänge (blau) bei erhöhten Temperaturen. Zu berücksichtigen sind sowohl 'kalte' als auch 'heiße' Wasserlinien (schwarz bzw. rot). In der Legende sind die jeweiligen simulierten Temperaturen und Konzentrationen angegeben.

sung an dem Prüfstand erläutert. Daran anschließend erfolgt die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse.

5.2.1 Linienselektion

Unter den gegebenen Randbedingungen befinden sich nur wenige geeignete NO-Übergänge im Emissionsbereich von QCL3. Die Simulation in Abb. 5.2 zeigt zwei signifikante Absorptionspeaks von NO bei einer Temperatur von 900 K. Da dem Prüfstand trockene Luft zugeführt wird, ist der Wassergehalt im aufgeheizten Luftstrom vernachlässigbar. Viel gewichtiger sind die Wasserabsorptionen in der Raumluft, die bedingt durch den Freistrahlaufbau passiert werden muss. Diese sind selbst bei einer Luftfeuchte von etwa 30 % ($\approx 1\%_{vol}$ H₂O) sehr stark und überdecken weite Teile des zugänglichen Spektrums. Nichtsdestotrotz findet sich bei etwa 1750,1 cm⁻¹ ein NO-Übergang ausreichender Stärke, der in einem Bereich geringer Wasserabsorptionen liegt.

Genauer gesagt handelt es sich bei der Linie bei 1750,1 cm⁻¹ um die zwei Triplet-Übergänge P32.5f und P32.5e, die sehr nahe beieinander liegen und deswegen als ein Absorptionsprofil erscheinen. Beispielhaft für die sechs Linien, sind in Tabelle 5.1 die Liniendaten des mittleren Übergangs des P32.5f Triplets gezeigt. Bis auf geringe Unterschiede in der Linienposition und -stärke sind alle Liniendaten sowie deren Unsicherheiten bei allen sechs Linien der beiden Triplets P32.5f und P32.5e identisch. Die Linienstärke von $1,740\text{E-}23$ cm⁻¹ mol⁻¹ cm² scheint zunächst recht gering zu sein. Da aber alle sechs Linien zu der zu messenden Absorption beitragen und diese eine nahezu identische Linienstärke besitzen, beträgt die tatsächliche „effektive“ Linienstärke in etwa den 6-fachen Wert. Wie in Abb. 5.3 zu sehen, nimmt diese allerdings mit der Temperatur zu. Die Unsicherheiten der Triplets sind in einem akzeptablem Rahmen. Für die

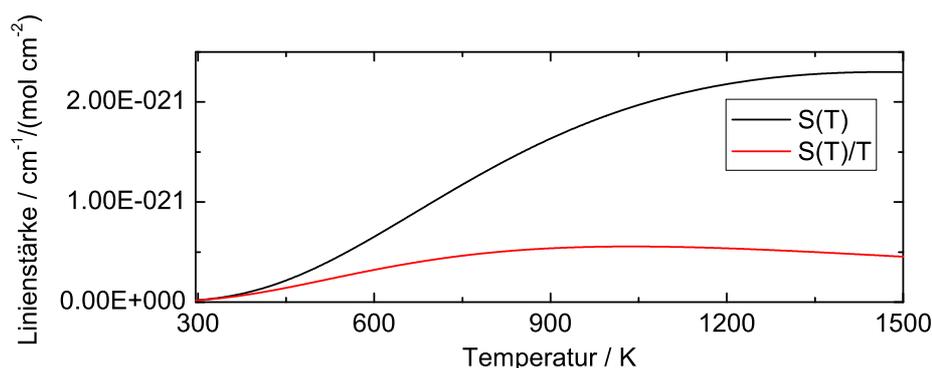


Abbildung 5.3: Temperaturverhalten der Linienstärke des mittleren Übergangs des P32.5f Triplets.

Eigenverbreiterung und den Temperaturkoeffizient wurden Standardwerte herangezogen, daher existiert hierfür keine prozentuale Unsicherheitsangabe. Vor allem der Unsicherheitsbereich der Linienstärke führt letztendlich zu einer erwarteten Messunsicherheit von etwa 20 %.

Tabelle 5.1: Liniendaten des mittleren Übergangs des P32.5f Triplets bei einer Temperatur von 296 K. Die HITRAN-Indizes können den Liniendaten entnommen werden und beschreiben die Unsicherheit der jeweiligen Parameter [120].

| Parameter | Wert | HITRAN-Index | Unsicherheit |
|---|------------|--------------|--|
| Linienposition (cm^{-1}) | 1750,06561 | 4 | $\geq 10^{-4}$ und $< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| Linienstärke ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) | 1,740E-23 | 4 | $\geq 10\%$ und $< 20\%$ |
| Luftverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,045 | 5 | $\geq 5\%$ und $< 10\%$ |
| Eigenverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,06 | 1 | „Default or Constant“ |
| Temperaturkoeffizient | 0,60 | 1 | „Default or Constant“ |
| Druckshift ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | -0.0017 | 1 | $\geq 10^{-1}$ und $< 1 \text{ cm}^{-1}$ |

Wie in Abb. 5.3 stellvertretend für alle sechs Linien der beiden Triplets zu sehen, gibt es einen moderaten Anstieg der Linienstärke $S(T)$ mit der Temperatur. Im relevanten Temperaturbereich von 900 K bis 1350 K zeigt die dichtenormierte Linienstärke $S(T)/T$ ein ausgeprägtes Plateau. Hier wirken sich Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung so gut wie gar nicht auf die Konzentrationsbestimmung des NO-Gehalts aus. Dazu ist zu sagen, dass die Temperatur der Luftströmung direkt am Auslass sehr genau durch Messungen mit Thermokopplern bekannt ist und die Unsicherheit von etwa 1% daher ohnehin kaum ins Gewicht fällt.

5.2.2 Experimentelle Details

Zur laserbasierten Messung des NO-Gehalts bietet sich der Bereich direkt am Auslass des Prüfstands an, da er leicht zugänglich ist und dort eine definierte Absorptionsstrecke vorliegt. Wie in der Frontansicht des Brennerkopfs in Abb. 5.4(a) zu sehen, wurde der Laserstrahl knapp über

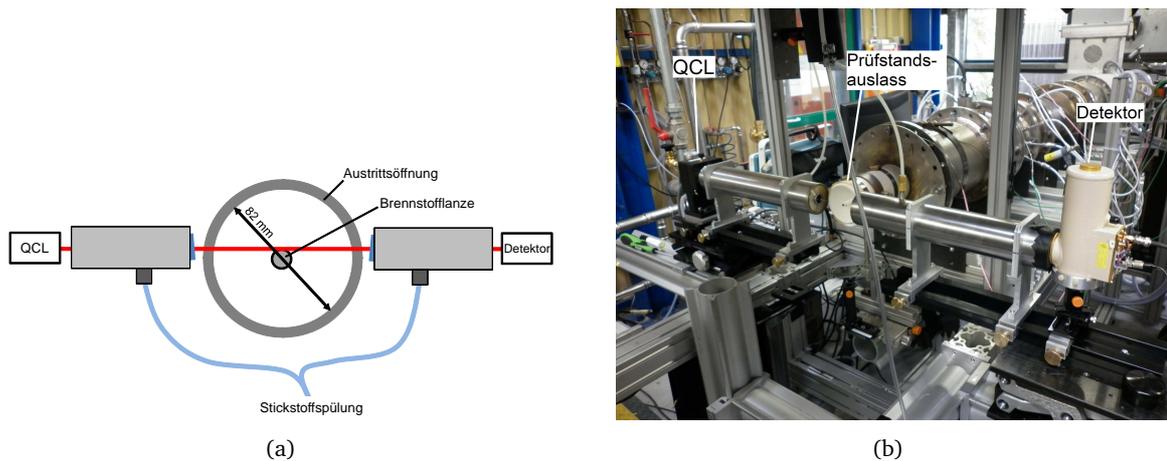


Abbildung 5.4: Experimenteller Aufbau: a) Frontansicht des Brennerkopfs mit vereinfachtem Schema des Aufbaus und b) Foto des gesamten Aufbaus am Prüfstand.

der Brennstofflanze entlanggeführt, um Verfälschungen durch herausströmenden Brennstoff zu vermeiden. Die tatsächliche Absorptionsstrecke verringert sich so geringfügig auf 79 mm.

Zur Verringerung der störenden Absorptionen durch atmosphärisches Wasser wurden zwei Stahlrohre mit einem Durchmesser von 65 mm und einer Länge von 400 mm gefertigt, die jeweils an einem Ende offen sind und am anderen Ende eine Fassung für ein 1 Zoll Fenster besitzen. Die Fassung ist um 10 Grad geneigt, so dass die Fenster keine Rückreflexion in den QCL erzeugen. Als optische Fenster wurden 5 mm dicke Kalziumfluorid-Fenster verwendet, da sie eine hohe Transmission von etwa 85 % bei $5,7 \mu\text{m}$ besitzen und von allen Materialien das hitzebeständigste ist. Weiterhin besitzen die Rohre einen Gasanschluss über den sie während der Messungen mit Stickstoff gespült werden. Somit wird der Wasseranteil über einen großen Teil der Wegstrecke vom QCL zum Prüfstand und vom Prüfstand zum Detektor stark reduziert. Aufgrund der sehr hohen Temperaturen des Luftstroms wurden die Rohre dennoch in einem Abstand von etwa 3 cm zum Auslass platziert. Grund hierfür ist vor allem der O-Ring hinter dem Fenster, welcher nur bis etwa 200°C eingesetzt werden soll. Daher treten während den Messungen trotz Stickstoff-Spülung signifikante Absorptionen durch Wasserlinien auf.

In Abb. 5.5 sind zwei typische Einzelscans gezeigt, einmal ohne und einmal mit Stickstoff-Spülung der Rohre. Die Temperatur der Luftströmung betrug bei der Messung mit Spülung 898 K und es trat bereits eine Absorption aufgrund von NO auf. Bei den Messungen ohne Spülung war die Temperatur deutlich niedriger, da die Anlage zum Messzeitpunkt erst hochgefahren wurde; dies ist zum einen an dem niedrigeren Offset zu sehen und zum anderen an der nicht beobachtbaren NO-Absorption. Ohne Spülung treten teilweise Absorptionen der Eingangsintensität von 100 % auf. Da mit den Rohren die effektive Wegstrecke durch die Atmosphäre von etwa einem Meter

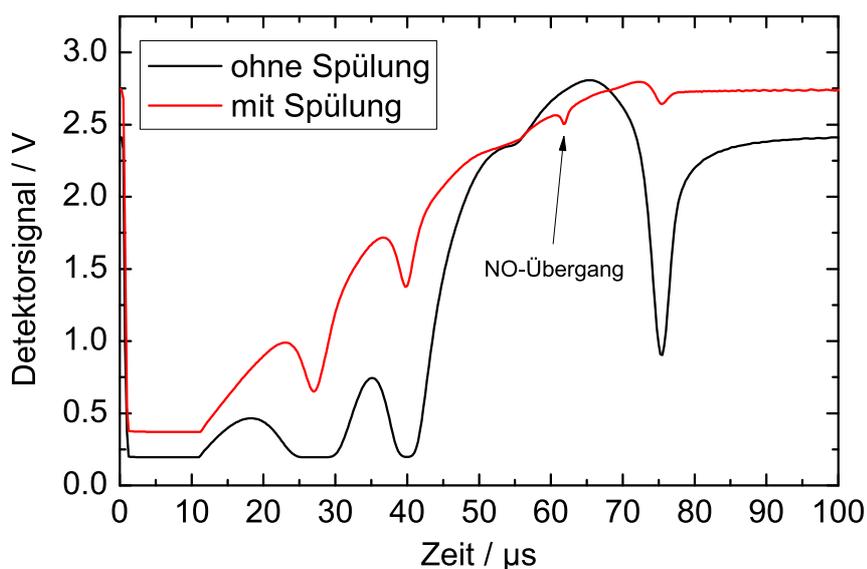


Abbildung 5.5: Einzelelms mit QCL3 zur Messung von NO mit und ohne Spülung der Rohre bei einer Temperatur der Luftströmung von 898 K. Bis auf den markierten Dip, lassen sich alle Absorptionen Wasser zuordnen.

auf wenige Zentimeter verringert wird, zeigen sich deutlich geringere Absorptionen aufgrund der Wasserlinien.

Der NO-Gehalt im Luftstrom wurde bei 5 verschiedenen Temperaturen von 898 K (625 °C) bis 1323 K (1050 °C) gemessen. Dabei musste eine hohe Modulationsfrequenz von 9,74 kHz des QCLs gewählt werden, da es aufgrund der turbulenten Strömung und der hohen Temperaturunterschiede zu starken Strahlablennungen (*beam steering*) kam. Diese, sowie die mechanischen Vibrationen der Anlage, führten zu einem stark verfälschten Signal, wenn die Modulationsfrequenz nicht höher als die entsprechenden Frequenzen der Störungen gewählt wurde. Bei ausreichend hoher Modulationsfrequenz zeigt sich ein Bild wie in Abb. 5.6 gezeigt. Innerhalb eines schnellen Scans sind die Störungen zu langsam um Auswirkungen auf das Signal zu haben, jedoch treten deutliche Unterschiede in der Signalhöhe von Scan-zu-Scan auf, die allerdings für die Auswertung unerheblich sind. QCL3 wurde bei einer Temperatur von 16 °C und einem Strom von 607,5 mA betrieben. Aufgrund der hohen Modulationsfrequenz wird der ILX Stromtreiber im *High Bandwidth Mode* betrieben, welcher auf Kosten eines minimal höheren Rauschens zu einer geringeren Abschwächung des Modulationssignals führt. Das externe Rampensignal hatte eine vergleichsweise hohe Amplitude von 1,1 V, so dass der QCL über einen sehr weiten Bereich von $2,2 \text{ cm}^{-1}$ verstimmbar war. In Kombination mit der hohen Modulationsfrequenz und der begrenzten Sample-Rate des DAQ-Moduls ergaben sich 405 Datenpunkte pro Scan.

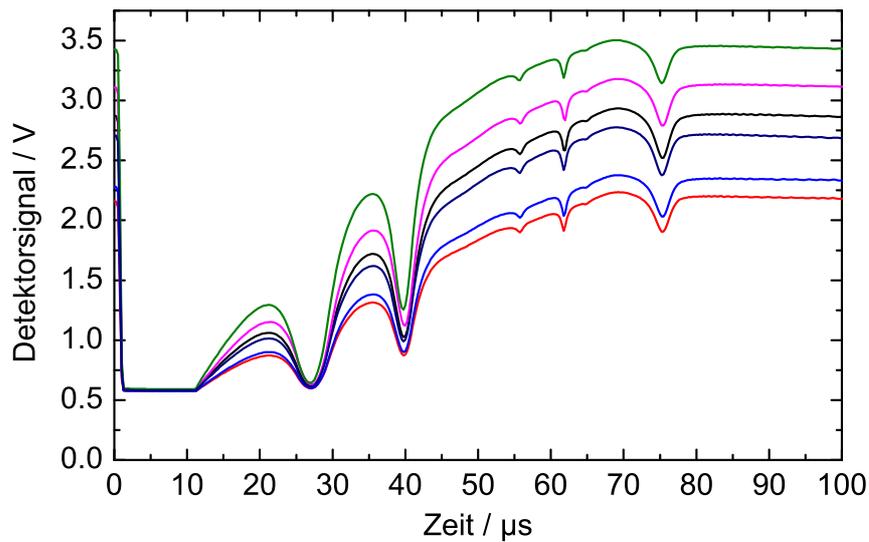


Abbildung 5.6: Sechs exemplarische Einzelscans, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten bei einer Modulationsfrequenz von 9,74 kHz und einer Temperatur der Luftströmung von 1323 K gemessen wurden. Die starken Schwankungen in der Signalstärke sind auf *beam steering* und mechanische Vibrationen zurückzuführen.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Aus den in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 schon gezeigten unbearbeiteten Einzelscans wurden nun 1000-fach gemittelte Spektren der Optischen Dichte um die NO-Linie gebildet. In Abb. 5.7 sind die Spektren bei der minimal gemessenen Temperatur der Luftströmung von 898 K und der maximalen von 1323 K gezeigt. Zunächst fällt die geringe Datenpunktdichte auf, die wie oben beschrieben auf die niedrige maximal erreichbare Anzahl der Datenpunkte und den großen Abstimmbereich zurückzuführen ist. Der große Abstimmbereich ist aber nötig, um die auftretenden Wasserabsorptionen hinreichend gut von den NO-Absorptionen abgrenzen zu können und zusätzlich eventuell auftretende 'heiße' Wasserlinien mit zu messen. Nichtsdestotrotz lassen sich an die Absorptionskurven Voigtprofile mit einer guten Genauigkeit anpassen.

Aus Abb. 5.7(a) lässt sich eine NO-Konzentration von 5230 ppm bestimmen. Das SNR beträgt knapp 104, so dass sich eine Nachweisgrenze von etwa 50 ppm bei einer Temperatur der Luftströmung von 898 K ergibt (Längennormiert: 4 ppm*m). Für die Messung und die Auswertung lässt sich aus der Standardabweichung des Residuums eine Unsicherheit von ± 150 ppm oder 2,8 % bestimmen. Für das in Abb. 5.7(b) gezeigte Spektrum lässt sich über die Linienfläche eine Konzentration von 8540 ppm berechnen. Die Nachweisgrenze bei einer Temperatur von 1323 K beträgt mit einem SNR von 96 dann 89 ppm (Längennormiert: 7 ppm*m). Die Unsicherheit ergibt sich hierbei zu ± 356 ppm oder 4,23 %. Weiterhin konnte anhand dieser Messung die Temperaturmessung der kalibrierten Thermokoppler verifiziert werden. Dabei wurde die 'heiße' NO-Linie des PP19.5 Übergangs für die ZLT herangezogen. Der PP19.5 Übergang ist ebenfalls in Abb. 5.7(b) zu

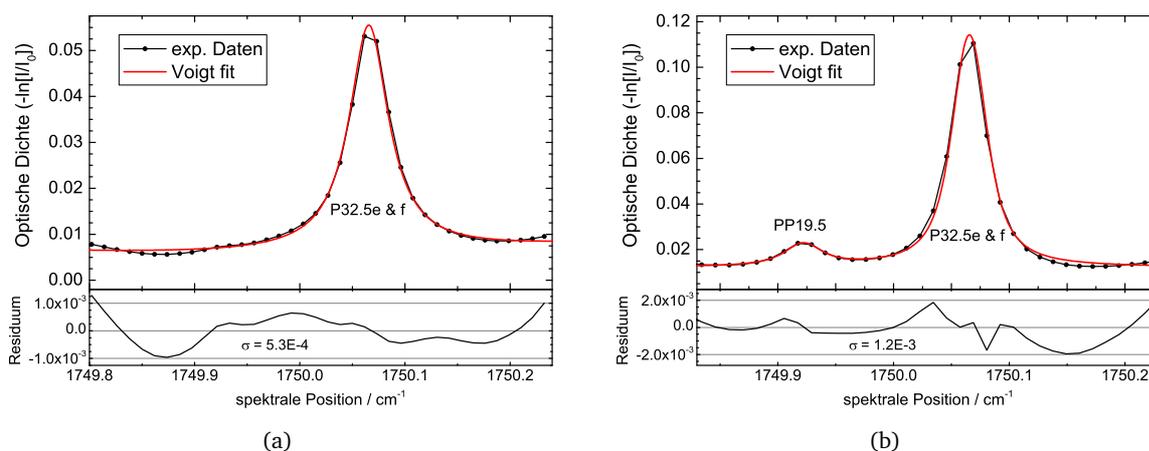


Abbildung 5.7: Prozessierte Spektren: Zu sehen ist der Bereich zwischen den Wasserlinien mit dem NO-Peak bei unterschiedlichen Temperaturen a) 898 K und b) 1323 K, bei dem auch eine 'heiße' NO-Linie auftritt.

sehen. Anhand des Verhältnisses der Linienflächen wurde eine Temperatur von 1335 K bestimmt mit einer Unsicherheit von ± 68 K. Diese deckt sich sehr gut mit der am Prüfstand gemessenen Temperatur. Bei niedrigeren Temperaturen waren die Absorptionen des PP19.5-Übergangs zu schwach, daher konnte hier keine Temperaturbestimmung durchgeführt werden.

Für die Gesamtunsicherheit der NO-Konzentrationsbestimmung müssen noch die Unsicherheiten der Liniendaten berücksichtigt werden. Da die Temperaturempfindlichkeit gering ist, ist vor allem die Unsicherheit der Linienstärke ausschlaggebend. So beträgt die Gesamtunsicherheit der ermittelten Konzentrationen im günstigsten Fall 12 % und im ungünstigsten Fall 21 % ¹⁰.

In Abb. 5.8 sind die ermittelten Konzentrationen über allen fünf gemessenen Temperaturen aufgetragen. Es zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg der NO-Konzentration mit der Temperatur der Luft. Extrapoliert man den hier gezeigte Verlauf hin zu höheren Temperaturen, ist von einer Sättigung des NO-Gehalts bei einer Temperatur von etwa 3000 K und einer Konzentration von etwa 11000 ppm auszugehen.

5.3 N₂O-Nachweis im vorgeheizten Luftstrom

Neben NO gehört auch Distickstoffmonoxid (N₂O) zur Gruppe der Stickoxide. Hohe N₂O-Konzentrationen können daher ebenfalls die zu untersuchenden Selbstzündungsprozesse stark verfälschen. Da von einem eher kleinen N₂O-Volumenanteil im Luftstrom ausgegangen wurde, wurde am Prüfstand eine Anordnung zur hochempfindlichen N₂O-Messung realisiert, die im An-

¹⁰Je nach tatsächlicher Unsicherheit der Linienstärke, die zwischen 10 und 20 % liegt.

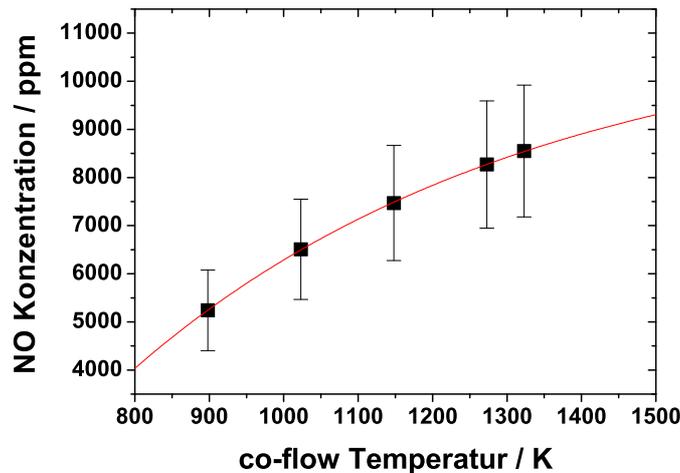


Abbildung 5.8: Ermittelte NO-Konzentrationen über der Temperatur der Luftströmung. Die Fehlerbalken stellen die Gesamt-Unsicherheit aus Mess- und Auswerteunsicherheit sowie der Unsicherheit der Liniendaten dar. Die rote Kurve stellt eine Kurvenanpassung mit einer einfachen exponentiellen Funktion dar.

schluss an den Abschnitt der Linienselektion beschrieben wird. Danach werden die Ergebnisse mit Schwerpunkt auf die erzielte Nachweisgrenze vorgestellt.

5.3.1 Linienselektion

Zur hochempfindlichen Messung der N₂O-Konzentration in der Luftströmung wurde zunächst eine Simulation der erwarteten Absorptionen im Emissionsbereich von QCL1 durchgeführt. Dabei wurde von einem Druck von 1013 hPa und einer Absorptionsstrecke von 8 cm ausgegangen. Es wurden N₂O-Spektren bei 900 K und 1320 K mit einer Konzentration von 100 ppm simuliert. Dem wurde ein CO-Spektrum bei 900 K und einer Konzentration von 50 ppm hinzugefügt. Das Ergebnis ist in Abb. 5.9 ersichtlich. Es treten zahlreiche N₂O-Peaks auf, von denen sich die vier stärksten der fundamentalen N₂O-Bande zuordnen lassen. Um Querempfindlichkeiten selbst mit geringen Mengen von CO auszuschließen, bieten sich die beiden mittleren Übergänge an. Von denen zeigt der Übergang bei etwa 2194,6 cm⁻¹ weniger Störeinflüsse durch Nebenpeaks gerade auch bei hohen Temperaturen. Daher wurden die Messungen bei diesem Übergang durchgeführt, welcher als P31e bezeichnet wird.

Wie in Abb. 5.10 zu sehen, steigt die Linienstärke des P31e-Übergangs zunächst leicht an, fällt aber dann mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab. Im relevanten Temperaturbereich zwischen 900 K und 1320 K zeigen sich keine großen Gradienten und gerade die dichtenormierte Linienstärke $S(T)/T$ weist an dieser Stelle einen sehr flachen Verlauf auf.

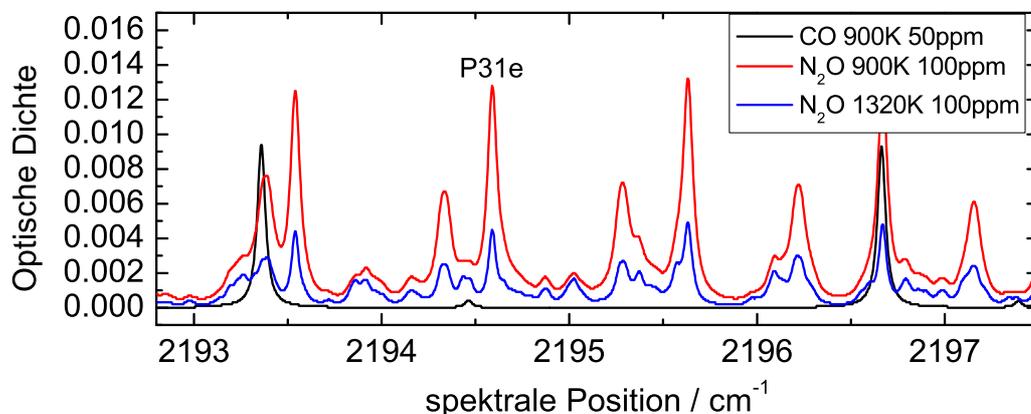


Abbildung 5.9: Simuliertes Spektrum der Absorptionslinien von CO und N₂O im Emissionsbereich von QCL1 bei einer Temperatur von 900 K. Zusätzlich ist das N₂O Absorptionsspektrum bei einer Temperatur von 1320 K gezeigt. Der Simulation wurde eine Absorptionsstrecke von 8 cm zugrundegelegt.

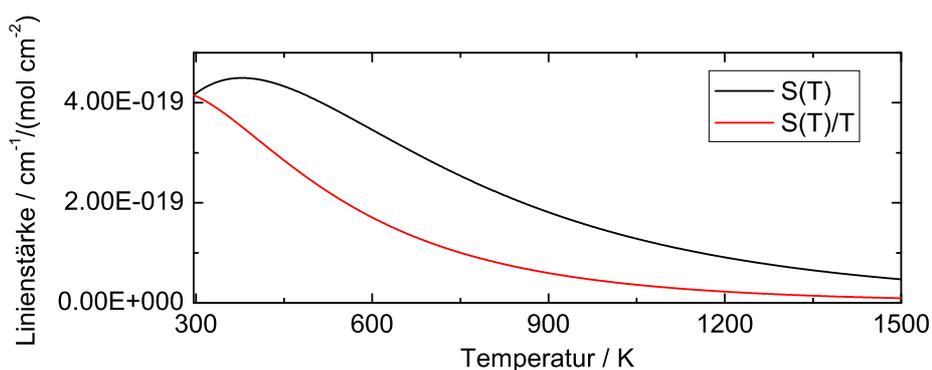


Abbildung 5.10: Temperaturverhalten der Linienstärke des P31e-Übergangs. Die Linienstärke weist zunächst einen kleinen Anstieg auf und fällt dann mit zunehmender Temperatur ab. Für Temperaturen >900 K zeigt der Übergang nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit.

Alle notwendigen Daten zur Linie P31e sind in Tabelle 5.2 zu finden. Dabei gab es keine Unterschiede zwischen der HITRAN- und der HITEMP-Datenbank. Die Linie besitzt eine sehr hohe Ausgangs-Linienstärke, die zudem nur eine Unsicherheit von $\geq 2\%$ bis $< 5\%$ hat. Auch alle anderen Werte sind hinreichend gut bekannt, so dass sich der P31e-Übergang hervorragend für die N₂O-Detektion bei erhöhten Temperaturen eignet.

Tabelle 5.2: Liniendaten des P31e-Übergangs bei einer Temperatur von 296 K. Die HITRAN-Indizes können den Liniendaten entnommen werden und beschreiben die Unsicherheit der jeweiligen Parameter [120].

| Parameter | Wert | HITRAN-Index | Unsicherheit |
|--|-----------|--------------|---|
| Linienposition (cm ⁻¹) | 2194,5897 | 4 | $\geq 10^{-4}$ und $< 10^{-3}$ cm ⁻¹ |
| Linienstärke (cm ⁻¹ mol ⁻¹ cm ²) | 4,153E-19 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Luftverbreiterung (cm ⁻¹ /atm) | 0,0709 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Eigenverbreiterung (cm ⁻¹ /atm) | 0,088 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Temperaturkoeffizient | 0,75 | 5 | $\geq 5\%$ und $< 10\%$ |
| Druckshift (cm ⁻¹ /atm) | -0.002288 | 3 | $\geq 10^{-3}$ und $< 10^{-2}$ cm ⁻¹ |

5.3.2 Experimentelle Details

Wie schon bei den NO-Messungen, wird die N₂O-Konzentration direkt am Auslass des Prüfstands gemessen. Diesmal wurde jedoch ein Mehrfachdurchgang realisiert, um die Nachweisgrenze noch weiter nach unten zu verschieben. Dabei kamen zwei 1 Zoll Goldspiegel zum Einsatz, an denen der Laserstrahl jeweils dreimal reflektiert wurde. So ergab sich ein 7-fach Durchgang mit einer Absorptionslänge von 55,3 cm. Ein vergrößertes Schema des Prüfstand-Auslasses und des realisierten Mehrfachdurchgangs ist in Abb. 5.11 dargestellt. Die Laserebene wurde wieder leicht über der Brennstofflanze platziert.

Analog zu der Beschreibung der experimentellen Details der NO-Messung, wurde auch für die N₂O Messung wegen der starken *beam steering*-Effekte eine Modulationsfrequenz von 9,74 kHz angelegt. Aufgrund dessen schnürte sich der ohnehin bei QCL1 schon begrenzte Abstimmbereich auf 0,75 cm⁻¹ zusammen. Die Laserbetriebspunkte waren hierbei -15,3 °C und 317,8 mA sowie eine Modulationsamplitude von 0,2 V. Die Anzahl der Datenpunkte blieb unverändert bei 405, jedoch ist mit einer höheren Datenpunktdichte zu rechnen, da der Abstimmbereich kleiner war als bei den NO-Messungen.

5.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Die prozessierten und 1000-fach gemittelten Messdaten sind in Abb. 5.12 zu sehen. Neben der Messung im Luftstrom (blau) ist auch eine Referenzmessung mit der 10 cm langen Gaszelle bei

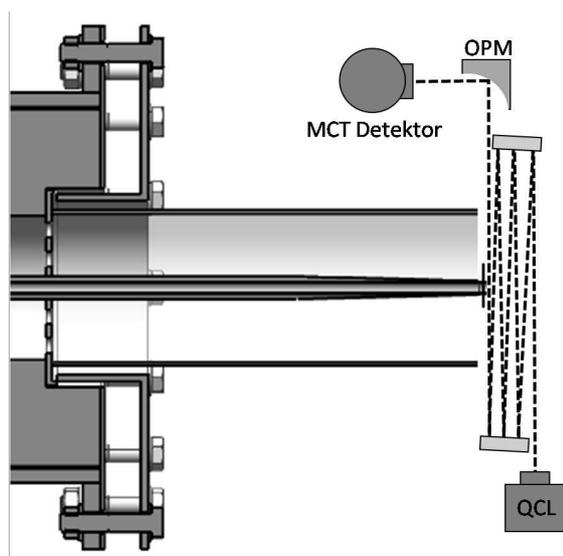


Abbildung 5.11: Vergrößerte schematische Darstellung des Prüfstand-Auslasses. Mittels zweier Goldspiegel wurde ein Mehrfachdurchgang realisiert. Der Laserstrahl ist durch eine gestrichelte Linie angedeutet.

leichtem Unterdruck (800 mbar) dargestellt (schwarz). Es konnte trotz des Mehrfachdurchgangs und zahlreicher Messungen bei den fünf verschiedenen Temperaturen keine N_2O -Absorption im Signal beobachtet werden. Die Referenzmessungen mit 2700 ppm N_2O bei Raumtemperatur dienten zur Validierung der Messungen im Luftstrom. Aus diesen lässt sich eine Nachweisgrenze von 16,4 ppm ($SNR = 164$) bei einer Temperatur von 296 K ermitteln. Umgerechnet auf die tatsächliche Absorptionsstrecke von 55,3 cm ergibt sie sich zu etwa 3 ppm. Da die Linienstärke mit der Temperatur absinkt, ist allerdings von höheren Nachweisgrenzen bei den relevanten Temperaturen des Luftstroms auszugehen.

Auch wenn aus den Messsignalen keine N_2O -Absorption ersichtlich ist, lässt sich aus diesen dennoch eine temperaturabhängige Nachweisgrenze ermitteln, um sie anschließend mit den Nachweisgrenzen aus der Referenzmessung zu vergleichen. Das Vorgehen ist im Grunde umgekehrt zum üblichen Verfahren, bei dem die ermittelte Konzentration durch das SNR geteilt wird, um die Nachweisgrenze für $SNR=1$ zu ermitteln. Da kein Signal gemessen wurde, geht man von vornherein von $SNR=1$ aus, was bedeutet dass das minimal auflösbare Absorptionssignal gerade gleich der Standardabweichung des Residuums entspricht. Durch Umstellen des Lambert-Beer-Gesetzes und unter Zuziehen der HITRAN Liniendaten lässt sich anschließend die Konzentration berechnen, die dem minimal auflösbaren Absorptionssignal bzw. der Standardabweichung des Residuums entspricht. Mit diesem Vorgehen wurde aus allen fünf Messungen bei den verschiedenen Temperaturen eine Nachweisgrenze bestimmt.

In Abb. 5.13 sind die ermittelten Nachweisgrenzen aus den Messungen im Luftstrom und der Referenzmessung gezeigt. Ausgehend von den 3 ppm bei Raumtemperatur liefert die Referenz-

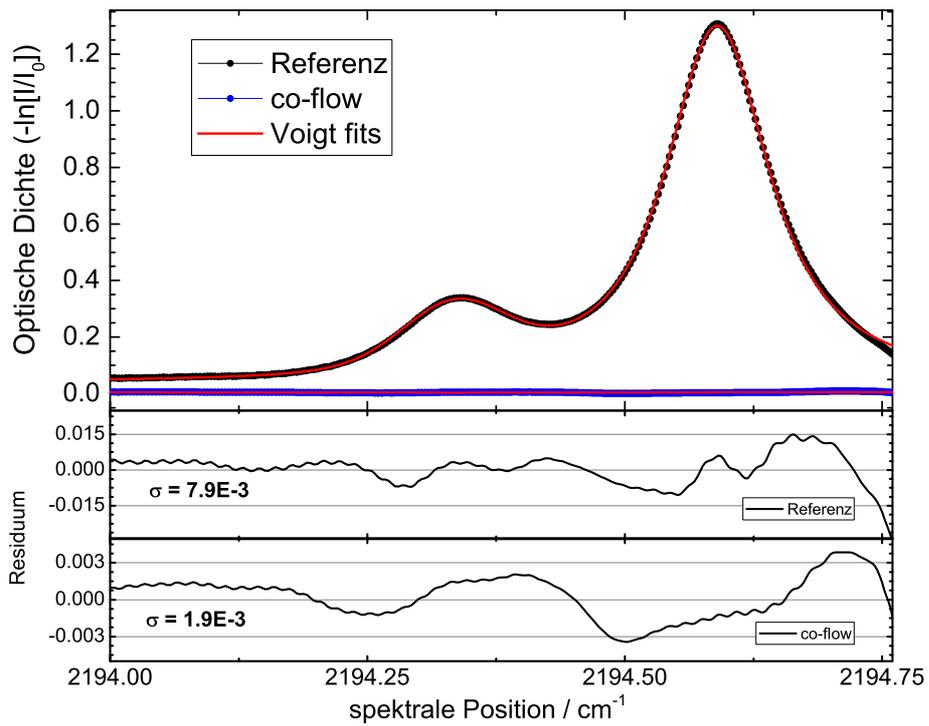


Abbildung 5.12: Prozessierte Scans der Messungen im Luftstrom bei einer Temperatur von 1148 K im Vergleich zu einer Referenzmessung bei Raumtemperatur. Der Nebenpeak lässt sich den N₂O-Linien P17e und P17f zuordnen, die jeweils eine Linienstärke bei 296 K von $5,12E-20 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ besitzen.

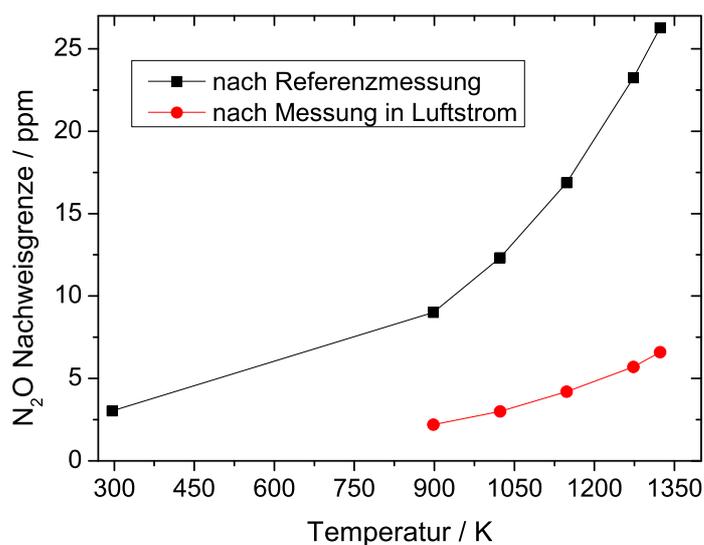


Abbildung 5.13: Berechnete N₂O-Nachweisgrenzen in Abhängigkeit der Temperatur ausgehend von den Referenzmessungen und den Messungen im Luftstrom.

messung eher pessimistische Werte zwischen 9 und 27 ppm bei erhöhten Temperaturen. Die tatsächlichen Messungen im Luftstrom zwischen 898 und 1323 K sollten sich besser für eine Abschätzung eignen. Hierbei lag die niedrigste Nachweisgrenze bei 2,2 ppm und erhöhte sich mit der Temperatur auf einen maximalen Wert von 7 ppm.

Es lässt sich folglich festhalten, dass anhand der ermittelten Nachweisgrenzen geschlossen werden kann, dass die N₂O-Konzentrationen am Auslass des Prüfstands stets unter 7 ppm bleiben und damit der Einfluss auf die Selbstzündungsprozesse vernachlässigbar ist. Der sehr niedrige N₂O-Gehalt kann durch nulldimensionale Simulationen in Cantera 2.1.2 bestätigt werden (näheres hierzu in [143]). Die Simulationen zeigen, dass sich N₂O, genau wie NO₂, zu NO zersetzt. Dieser Prozess wird durch höhere Temperaturen beschleunigt. Selbst wenn also im Plasma N₂O gebildet wird, wird es aufgrund des exponentiellen Zerfalls bis zum Auslass kaum noch messbar sein.

5.4 CO-Nachweis und Temperaturbestimmung in der selbstentzündeten Flamme

Wie in der Einleitung zu Unterkapitel 4.2 erläutert, stellt CO einen wichtigen Verbrennungsmarker dar. Dessen messtechnische Bestimmung dient beispielsweise der Validierung von Verbrennungsmodellen [106]. In diesem Unterkapitel werden die Messungen zum CO-Nachweis in der selbstentzündeten Methan/Luft Flamme behandelt. Nach dem Abschnitt der Linienselektion folgt die Beschreibung der experimentellen Details. Die größte Herausforderung hierbei war die Bestim-

mung der exakten Absorptionsstrecke durch die Flamme. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse zur ermittelten CO-Konzentration sowie der mittels Zwei-Linien-Thermometrie bestimmten Flammentemperaturen gezeigt und diskutiert.

5.4.1 Linienselektion

Zur Bestimmung der Flammentemperatur mittels ZLT an CO wurde dasselbe Linienpaar R14/R23 verwendet wie bei den Messungen am Wolfhard-Parker Brenner. Daher sei für die entsprechenden Liniendaten und die Diskussion der Unsicherheiten auf Tabelle 4.1 in Abschnitt 4.2.1 verwiesen.

Tabelle 5.3: Liniendaten des R13-Übergangs bei einer Temperatur von 296 K. Die HITRAN-Indizes können den Liniendaten entnommen werden und beschreiben die Unsicherheit der jeweiligen Parameter [119].

| Parameter | Wert | HITRAN-Index | Unsicherheit |
|---|-----------|--------------|--|
| Linienposition (cm^{-1}) | 2193,3591 | 4 | $\geq 10^{-4}$ und $< 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ |
| Linienstärke ($\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$) | 2,435E-19 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Luftverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,0555 | 7 | $\geq 1\%$ und $< 2\%$ |
| Eigenverbreiterung ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | 0,061 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Temperaturkoeffizient | 0,72 | 6 | $\geq 2\%$ und $< 5\%$ |
| Druckshift ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$) | -0.00259 | 3 | $\geq 10^{-3}$ und $< 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ |

Für Messungen zur Abschätzung der CO-Konzentration wurde der R13-Übergang ausgewählt. Dieser besitzt eine etwas größere Linienstärke als der R14-Übergang, unterscheidet sich aber sonst nicht wesentlich von diesem und besitzt dieselben Unsicherheiten. Die Liniendaten des R13-Übergangs sind in Tabelle 5.3 gelistet.

5.4.2 Experimentelle Details

Für die Untersuchungen an der selbstentzündeten Flamme waren die Betriebsparameter des Prüfstands anders als bei den Messungen im Luftstrom. Dieser wurde auf eine Temperatur von 1283 K (1010°C) geregelt mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 24,9 m/s, so dass die Reynoldszahl exakt 10000 betrug. Damit eine Flamme entsteht, wurde in die Brennstofflanze Methan eingeleitet und mit einer Ausgangsgeschwindigkeit von 32 m/s in die Luftströmung gespritzt.

Die CO-Messungen fanden in einem Abstand von mindestens 85 mm zur Brennstofflanze statt. Erste Zündkerne können zwar schon früher beobachtet werden, eine 'stabile' Verbrennung ist aber erst ab etwa 70-80 mm gegeben. Wie in Abb. 5.14 zu sehen, handelt es sich um eine ausgedehnte Flamme, die aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit horizontal ausgerichtet ist. Durch die turbulente Strömung fluktuiert die Flamme sehr stark, vor allem im hinteren Bereich,

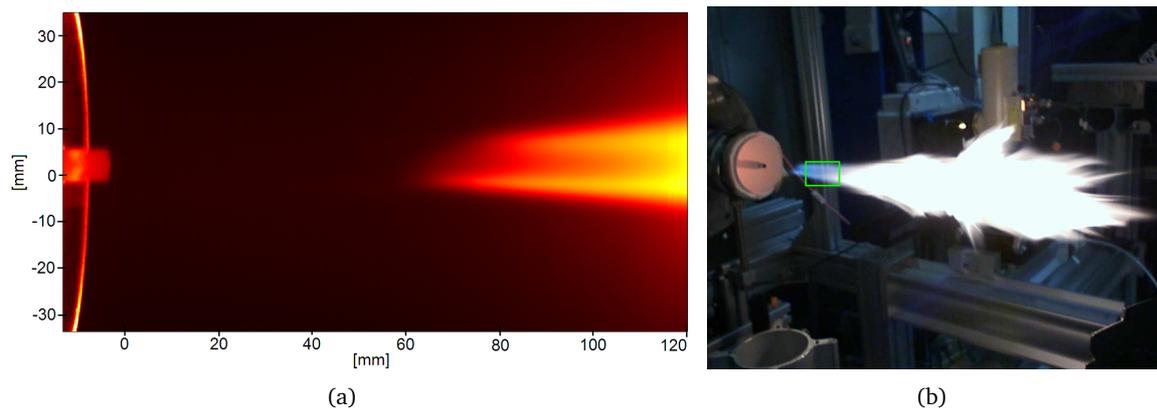


Abbildung 5.14: Bilder der selbstentzündeten Methan-Flamme: a) mit Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommen und 4000 mal gemittelt und b) Foto der Flamme. Der grüne Rahmen markiert ungefähr den Bereich der Flamme in dem die Messungen stattfanden.

wie auf dem Foto in Abb. 5.14(b) zu sehen. Die Messungen zur Bestimmung der Flammentemperatur mittels ZLT an CO wurden bei Abständen zur Brennstofflanze von 101 mm, 131 mm und 190 mm vorgenommen. Zur Abschätzung der CO-Konzentration wurde nur im vorderen Bereich der Flamme gemessen, der in Abb. 5.14(a) gut zu sehen ist. Dort ist die Ausdehnung der Flamme ziemlich konstant, so dass eine Mittelung der Daten gerechtfertigt ist und die Absorptionsstrecke über das mit der Hochgeschwindigkeitskamera aufgenommene Flammenleuchten abgeschätzt werden kann. Die Messungen fanden in 5 mm Schritten von 85 mm bis 105 mm statt.

QCL1 wurde für die ZLT-Messungen bei einer Temperatur von $-24,5^{\circ}\text{C}$ und einem Strom von 277,8 mA betrieben. Die Modulationsfrequenz betrug 9,74 kHz, die Modulationsamplitude 0,3 V, was in einem Abstimmbereich von $1,1\text{ cm}^{-1}$ resultierte. Für die Messungen an der R13-Linie wurde QCL1 bei $-10,4^{\circ}\text{C}$ und einem Strom von 318,9 mA betrieben. Die Modulationsfrequenz war bei 9,37 kHz mit einer Amplitude von 0,065 V. Der QCL wurde damit über einen Bereich von $0,3\text{ cm}^{-1}$ abgestimmt. Da die Zeitauflösung bei dieser Messung mangels genauer Kenntnis der momentanen Absorptionsstrecke unerheblich war, wurden die Messdaten direkt über ein Oszilloskop mit 10000 Datenpunkten abgespeichert. Dadurch konnte die Datendichte auf Kosten eines etwas höheren Untergrundrauschens erheblich vergrößert werden.

5.4.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 5.15 ist ein prozessiertes Spektrum zur Bestimmung der Flammentemperatur über ZLT an CO zu sehen. Das Spektrum ist das Ergebnis einer Mittelung aus 1000 Einzelscans, die in einem Abstand von 101 mm zur Brennstofflanze im Einfachdurchgang mittig durch die Flamme gemessen wurden. Neben den beiden schon bekannten CO-Übergängen, zeigt das Spektrum einen drit-

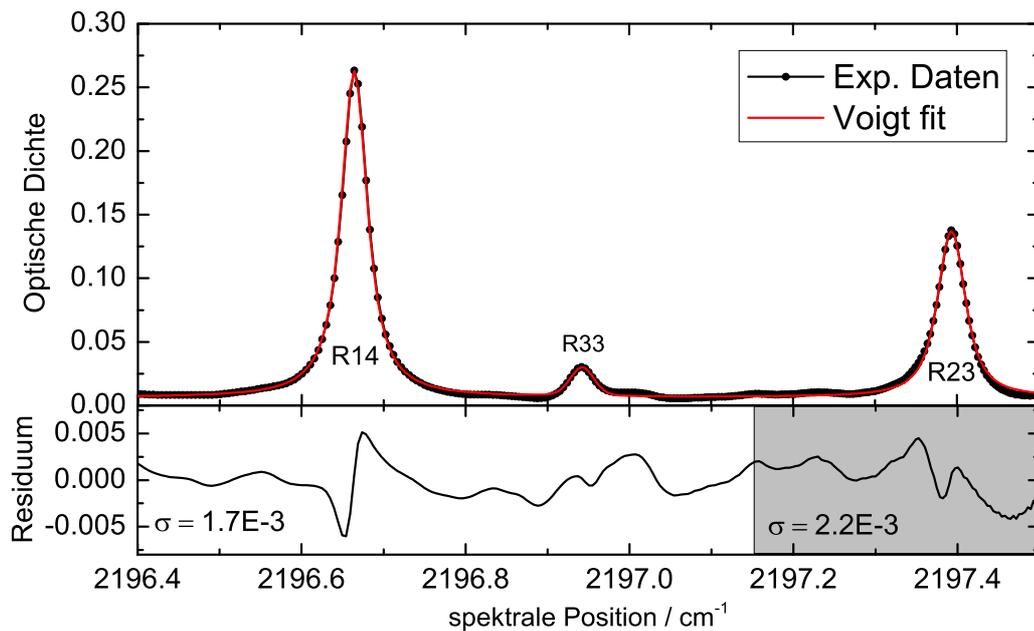


Abbildung 5.15: Prozessierte Messdaten der CO-Absorptionen in der selbstentzündeten Methan-Flamme bei einem Abstand von 101 mm zur Brennstofflanze. Es sind drei markante CO-Übergänge ersichtlich.

ten Absorptionspeak bei etwa $2196,94 \text{ cm}^{-1}$, der dem R33-Übergang zugeordnet werden kann. Absorptionen aufgrund 'heißer' CO_2 -Linien sind vor allem im Bereich zwischen 2197 cm^{-1} und $2197,3 \text{ cm}^{-1}$ noch ersichtlich und konnten mittels Simulation nicht gänzlich reduziert werden, da vermutlich die Liniendaten der HITEMP-Datenbank [120] nicht vollständig genug sind bzw. die Unsicherheiten zu hoch ausfallen. Die CO_2 -Interferenzen sind hierbei aber nicht so störend wie es beim Wolfhard-Parker Brenner bei ähnlichen Temperaturen der Fall war, was auf einen niedrigeren CO_2 -Gehalt schließen lässt.

Aus dem Flächenverhältnis der R14/R23-Profile ergibt sich eine mittlere Flammentemperatur von 2059 K. Die Mess- und Auswerteunsicherheit lässt sich hierbei wieder aus dem aufgeteilten Residuum und den entsprechenden Standardabweichungen ableiten und beträgt $\pm 185 \text{ K}$ oder etwa 9%. Berücksichtigt man auch die Unsicherheit in der Linienstärke der beiden Übergänge von kleiner 5%, ergibt sich die Gesamtunsicherheit zu 11,4%. Die adiabatische Flammentemperatur für eine Methan/Luft Verbrennung bei stochiometrischen Mischungsverhältnissen beträgt etwa 2220 K [144]. Dass die hier ermittelte mittlere Flammentemperatur kleiner ist als der Literaturwert, liegt in erster Linie daran, dass eine integrale Temperatur über die gesamte Absorptionsstrecke bestimmt wurde und somit auch Anteile von 'kaltem' CO im Randbereich berücksichtigt wurden. Wie weiter unten beschrieben wird, ist außerdem die Flammenfront nicht durchgängig oder stabil, so dass einzelne Scans eventuell ausschließlich kaltes CO messen, so dass die mittlere Flammentemperatur entsprechend geringer ausfällt.

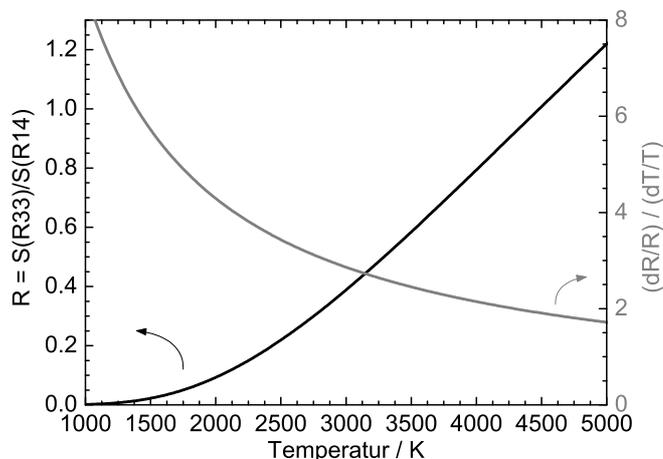


Abbildung 5.16: Linienstärkenverhältnis R und Temperatursensitivität von R für das Linienpaar R14/R33.

Weiterhin eignet sich ebenfalls der R33-Übergang zur Bestimmung der Temperatur. Dieser zeichnet sich durch eine gegenüber dem R23-Übergang deutlich höhere Grundzustandsenergie aus und erfüllt auch alle weiteren Voraussetzungen für die ZLT. Analog zu dem Graphen in Abb. 4.4 ist für das Linienpaar R14/R33 das Linienstärkeverhältnis R sowie die Temperatursensitivität von R in Abb. 5.16 gezeigt. Wegen der großen Differenz der Grundzustandsenergien der beiden Übergänge, eignet sich dieses Linienpaar vor allem für Temperaturmessungen jenseits der 2000 K. Der große Sensitivitätsbereich bis weit über 5000 K wird allerdings in der Praxis wohl wenig Anwendung finden.

Mittels ZLT sowohl mit dem R14/R23 Linienpaar als auch mit dem Linienpaar R14/R33 wurden im Folgenden die Scan-zu-Scan Schwankungen der Flammentemperatur untersucht. Dazu wurden 1900 Einzelscans ausgewertet, die jeweils mit einem zeitlichen Abstand von $102,7 \mu\text{s}$ (entsprechend $9,737 \text{ kHz}$) aufgenommen wurden. Die so ermittelten Temperaturen sind in Abb. 5.17 über der Zeit aufgetragen. Wie zu erkennen, sind die Schwankungen der mit dem Linienpaar R14/R23 ermittelten Temperaturen deutlich größer als für das andere Linienpaar. Dies bestätigt auch der Mittelwert mit Standardabweichung von $2078 \text{ K} \pm 217 \text{ K}$ gegenüber selbigem des R14/R33 Linienpaars von $1981 \text{ K} \pm 101 \text{ K}$. Die Ursache für die großen Schwankungen mit den vielen 'Ausreißern' hin zu höheren Temperaturen, dürfte vor allem die Lage des R23-Übergangs sein. Dieser befindet sich in unmittelbarer Nähe zur Emissionswellenlänge an der Laserschwelle, so dass hier wegen den schlechten SNRs die Anpassung der Basislinie erschwert ist und teilweise zu verfälschten Absorptionsprofilen des R23-Übergangs führt. Außerdem besitzt das Linienpaar R14/R23 nach Glg. 2.46 bei etwa 2000 K die höchste Sensitivität, so dass schon geringe Abweichungen in den bestimmten Profilflächen zu großen Unterschieden in den ermittelten Temperaturen führen. Der R33-Übergang befindet sich etwa in der Mitte des Abstimmbereichs und

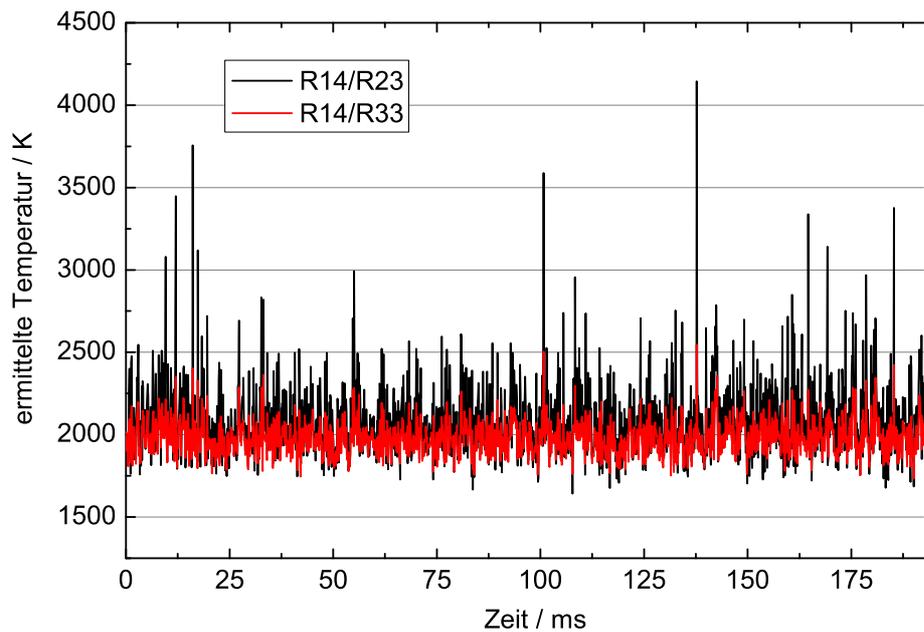


Abbildung 5.17: Schwankungen der Flammentemperatur auf einer Zeitskala von etwa $103 \mu\text{s}$. Die Temperaturen wurden sowohl mit dem Linienpaar R14/R23 (schwarz) als auch mit dem Linienpaar R14/R33 (rot) ermittelt.

näher an dem R14-Übergang, so dass Abweichungen der Basislinie geringer ausfallen und gleichermaßen auf die Linienprofile wirken und die ermittelten Temperaturen daher eine geringere Schwankung aufweisen. Dass die mit dem Linienpaar R14/R33 ermittelten Temperaturen im Mittel kleiner ausfallen, dürfte vor allem auf die etwas höhere Unsicherheit der Liniendaten des R33-Übergangs zurückzuführen sein. Im Speziellen hat die Linienstärke bei der ZLT einen entscheidenden Einfluss. Fällt diese beim R33-Übergang tatsächlich höher aus als angegeben, wäre die ermittelte Temperatur ebenfalls etwas höher. Nichtsdestotrotz bleibt festzuhalten, dass die Temperaturschwankungen nicht nur mathematischer Natur sind, sondern zumindest teilweise die tatsächlichen Schwankungen der CO-Temperatur in der Flamme wiedergeben. Wie wir weiter unten lernen werden, ist die Flamme auf einer kurzen Zeitskala sehr instabil, so dass auch von größeren Temperaturschwankungen auszugehen ist.

Die prozessierten Messdaten zur Abschätzung der CO-Konzentration sind in Abb. 5.18 gezeigt. Sie wurden 1000 mal gemittelt und zeigen den zum R13-Übergang zugehörigen Absorptionspeak beim geringsten und beim höchsten gemessenen Abstand zur Brennstoffflanze. Aus den gemittelten Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera (vgl. Abb. 5.14(a)) wurden mittlere Absorptionsstrecken zwischen 13,3 mm und 20,2 mm herausgerechnet. Unter Heranziehen der oben erhaltenen mittleren Temperatur ergeben sich für die beiden gezeigten Spektren CO-Konzentrationen von $2,24\%_{vol}$ bei 85 mm und $3,58\%_{vol}$ bei 105 mm mit Unsicherheiten von etwa 3 % bzw. unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen etwa 11 %. Die Nachweisgrenze beträgt bestenfalls

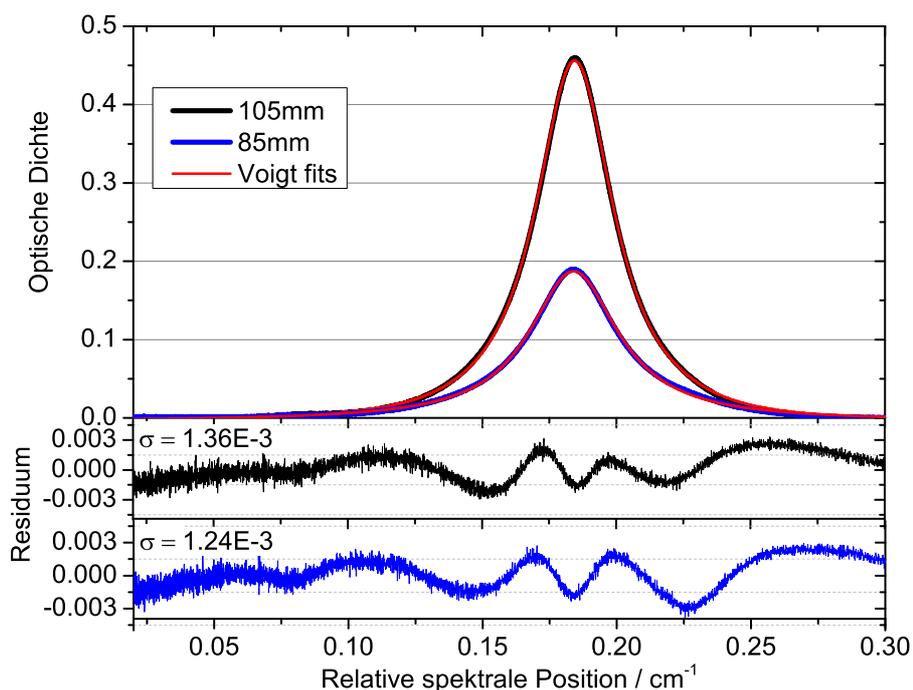


Abbildung 5.18: Prozessierte Absorptionsspektren bei zwei unterschiedlichen Abständen zur Brennstofflanze. Der Absorptionspeak lässt sich dem R13 CO-Übergang zuzuordnen.

108 ppm, was auf die kurzen Absorptionsstrecken zurückzuführen ist. Längennormiert ergibt sich eine Nachweisgrenze von 2,2 ppm*m und befindet sich damit in der gleichen Größenordnung wie bei vorherigen Messungen.

Die Abhängigkeit der CO-Konzentration vom Abstand zur Brennstofflanze ist in Abb. 5.19 gezeigt. Die Konzentration steigt in dem gemessenen Bereich stetig an, was auf einen Mangel an Sauerstoff mit zunehmender Flammenausdehnung zurückzuführen ist. Der Konzentrationsanstieg dürfte aber begrenzt sein und der CO-Gehalt gegen einen Grenzwert laufen, wie der exponentielle Fit verdeutlicht, da CO-Konzentrationen von deutlich über 4%_{vol} für eine Methan/Luft Verbrennung unrealistisch sind [145]. Im Vergleich zu den ermittelten Konzentrationen bei den WPB-Messungen, bestätigen die höheren Werte am Selbstzündungsbrenner aber die Annahme, dass der Sauerstoffgehalt in der vorgeheizten Luft zugunsten von NO (und NO₂) verringert ist und so die Reaktion $2\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ gebremst wird. Dies würde den höheren CO-Gehalt erklären.

Dennoch sind die vorgestellten Ergebnisse zur CO-Konzentration nur als Abschätzung zu sehen, da die auf Basis der Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera ermittelten Absorptionsstrecken sehr vage sind und von der Annahme ausgehen, dass eine durchgängige Flammenfront existiert. Nachträgliche Messungen mit planarer laserinduzierter Fluoreszenz (PLIF) von OH-Radikalen zeigen, wie in Abb. 5.20 dargestellt, sehr stark fluktuierende Flammenfronten, die

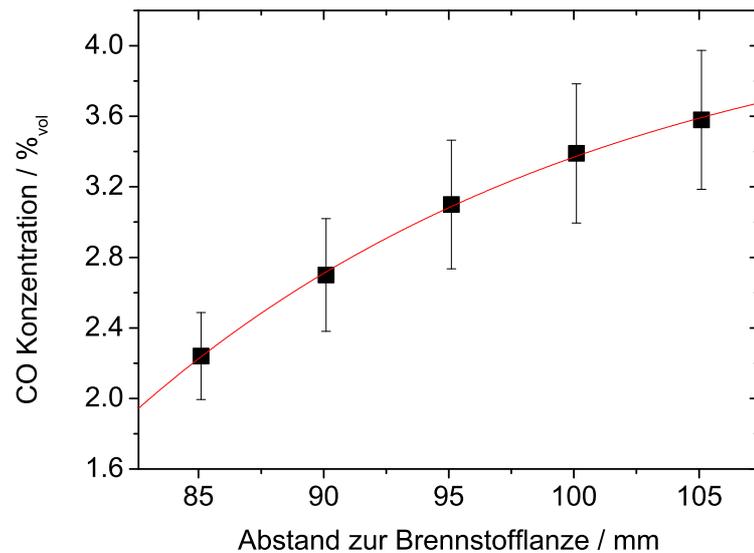


Abbildung 5.19: Abhängigkeit der CO-Konzentration vom Abstand zur Brennstofflanze. Die Fehlerbalken entsprechen einer Unsicherheit von 11 %. Die rote Linie stellt einen Fit an die Datenpunkte mit einer asymptotischen Funktion der Form $y = -b \cdot \ln c$ dar.

zudem nicht durchgängig sind. Da aufgrund der Reaktionskinetik CO und OH gemeinsam auftreten, lassen sich die Bilder eins zu eins auf CO übertragen. Die aus diesen Bildern bestimmte mittlere Absorptionsstrecke bei einem Abstand von 105 mm zur Brennstofflanze beträgt $5,9 \pm 2,6$ mm und ist damit erheblich kleiner als oben angenommen. Ausgehend von diesem Wert beträgt die CO-Konzentration dann $12,3\%_{vol}$ und ist damit unrealistisch hoch. Daher ist diese Prozedur zur Ermittlung der Absorptionsstrecke wohl nicht zielführend, da sie zu kleine Werte liefert. Eventuell ist die Annahme, dass CO ausschließlich zusammen mit OH auftritt, nicht gegeben und es wird beispielsweise eine CO-Diffusion in die Randbereiche vernachlässigt. Eine synchronisierte OH-PLIF und QCLAS Messung an CO würde mit Sicherheit mehr Aufschluß zu dieser Problematik geben, da dann ein PLIF-Schnappschuss eindeutig einem CO-Scan zugeordnet werden könnte. Dies konnte jedoch aufgrund des enormen Messaufwands in dieser Arbeit nicht mehr bewerkstelligt werden.

5.5 Schlussfolgerungen

Die vorgestellten Messungen im vorgeheizten Luftstrom stellen die ersten *in-situ* QCL-Untersuchungen zur NO-Konzentration bei Lufttemperaturen bis 1320 K dar. Die mittels QCLAS ermittelten Konzentrationen zwischen 5230 ppm und 8540 ppm zeigen einen NO-Anstieg mit zunehmender Temperatur und decken sich mit Beobachtungen in der Literatur [146, 147]. Die Untersuchungen tragen zu einem besseren Verständnis der Stickoxidbildung in Luft bei und werden durch die tem-

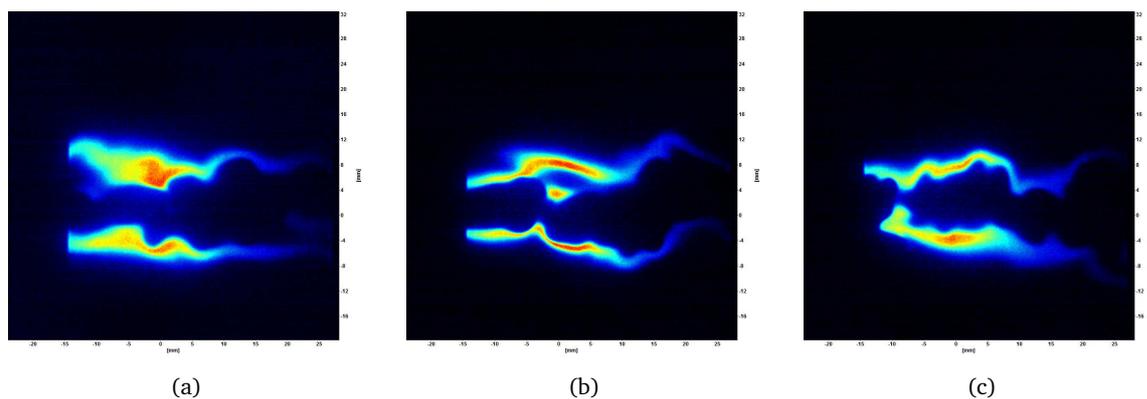


Abbildung 5.20: OH-PLIF Aufnahmen der selbstentzündeten Flamme zu unterschiedlichen Zeiten. Die Ordinate hat Abmaße von -24 mm bis +29 mm, während auf der Abszisse Werte zwischen -19 mm und +32 mm aufgetragen sind (aufgenommen von F. Eitel [143]).

peraturabhängigen Messungen an N_2O gestützt. Mit der Realisierung eines Mehrfachdurchgangs wurden sehr kleine N_2O -Nachweisgrenzen erzielt. So konnte bestätigt werden, dass die auftretende N_2O Konzentration maximal 30 ppm beträgt, wahrscheinlicher jedoch sogar geringer als 7 ppm ist. Da N_2O oder umgangssprachlich Lachgas einen enormen Einfluss auf die Zündchemie hat, ist diese Erkenntnis sehr wichtig für die Untersuchungen an dem Selbstzündungsbrenner sowie für Simulationen zum besseren Verständnis der Selbstzündungsprozesse.

Die CO-Messungen an der selbstentzündeten Methan-Flamme stellen die ersten laserbasierten spektroskopischen Untersuchungen an solch einer Flamme dar. Dabei konnten mittels QCL ZLT berührungslose Temperaturmessungen im sub-ms-Bereich demonstriert werden, die sich unter Ausnutzung einer dritten CO-Linie auf Temperaturen zwischen 800 K und über 5000 K übertragen lassen. Die so bestimmte mittlere Flammentemperatur von 2070 K wurde zu einer Abschätzung der CO Konzentration in der Flamme herangezogen. Je nach Abstand zur Brennstofflanze wurden Werte zwischen etwa $2,3\%_{vol}$ und $3,6\%_{vol}$ ermittelt. Diese gegenüber den WPB Untersuchungen leicht höheren Werte sind in einem realistischen Rahmen und können mit einem verminderten Sauerstoffgehalt in der heißen Luftströmung erklärt werden. Allerdings weisen nachträgliche OH-PLIF Messungen auf eine große Unsicherheit in der Bestimmung der exakten Absorptionsstrecke hin, so dass hier weitere Untersuchungen erforderlich sind.

6 Neuartiger Ansatz zur Verbesserung der Detektivität von QCLAS

In diesem Kapitel wird zunächst eine Möglichkeit aufgezeigt, das Intensitätsrauschen eines QCLs mit einem passiven externen Resonator zu reduzieren. Dabei bedient man sich dem Konzept des *detuned loading* welches von Vahala und Yariv im Jahr 1984 beschrieben und auf herkömmliche Halbleiterlaser angewendet wurde [148]. Dieser Teil entstand in Zusammenarbeit mit C. Juretzka im Rahmen seiner Master-Thesis [149]. Da sich ein niedriges Intensitätsrauschen generell positiv auf alle Anwendungen in denen Laser eingesetzt werden auswirkt, wird diese Technik auf ein Absorptionsexperiment übertragen. Dabei kann gezeigt werden, dass sich das verbesserte Rauschverhalten des QCLs direkt in einer niedrigeren Nachweisgrenze im Vergleich zum freilaufenden Laser äußert.

6.1 Reduzierung des Relativen Intensitätsrauschens nach dem Konzept des *detuned loading*

Beim *detuned loading* wird ein Laser optischer Rückkopplung ausgesetzt. Durch Einbringen eines dispersiven Elements im Rückkopplungsweig entstehen frequenzabhängige Verluste, gegenüber denen der Laser verstimmt (*detuned*) wird. Wie Newkirk und Vahala in einer weiteren Arbeit zeigten [150], kann auf ein zusätzliches dispersives Medium im externen Resonator verzichtet werden, da dieser aufgrund der Fabry-Perot Moden bereits frequenzabhängige Verluste mit einer Periodizität der freien Spektralbreite erzeugt. Diese führen zu veränderten Ableitungen für den Gewinn und den Brechungsindex in Bezug auf die Ladungsträgerdichte. Das wiederum führt aufgrund der Amplituden-Phasen-Kopplung zu einem modifizierten Henry-Faktor oder auch Alpha-Parameter [49]. Das Intensitätsrauschen wird dadurch beeinflusst, dass die Flanken der Fabry-Perot Moden des externen Resonators wie Diskriminatoren wirken und Phasenfluktuationen in Intensitätsfluktuationen konvertieren. Wird der externe Resonator nun phasenrichtig abgestimmt, besitzen die erzeugten Intensitätsfluktuationen gerade ein umgekehrtes Vorzeichen in Bezug auf die des Lasers, so dass sie diese verringern. In der Summe entsteht so ein niedrigeres Intensitätsrauschen.

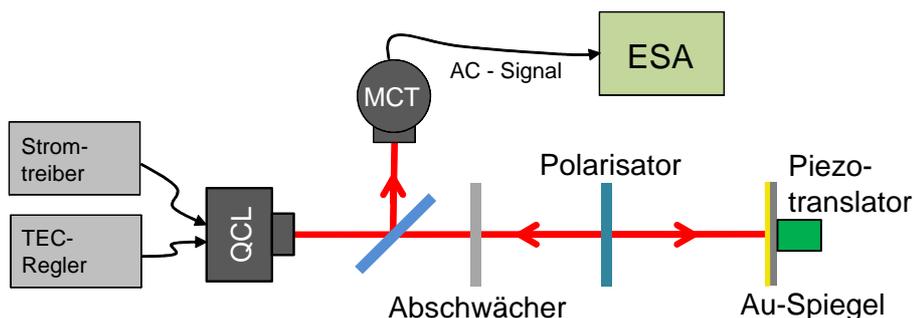


Abbildung 6.1: Experimenteller Aufbau zur Reduzierung des Intensitätsrauschens. (Muss noch aktualisiert werden)

In Abb. 6.1 ist der schematische Aufbau zur Umsetzung des *detuned loading*-Prinzips auf QCLs gezeigt. Mit einem Gold-beschichteten planparallelen Spiegel im Abstand von 60 cm zum QCL wird ein externer Resonator realisiert, dessen Länge mittels Piezotranslator sehr fein justiert werden kann. Mittels Neutralfiltern und einem Drahtgitterpolarisator wird das im externen Resonator umlaufende Licht abgeschwächt. Mit Neutralfiltern verschiedener Dicke kann die Abschwächung dabei grob eingestellt werden, während eine Feinabstimmung über eine Rotation des Drahtgitterpolarisators erfolgt. Für die Abschwächung hat sich ein Bereich von -30 dB bis -60 dB als am Vielversprechendsten herausgestellt, was ähnlichen Rückkopplungsstärken entspricht wie in [150] angegeben. Über einen resonatorinternen Strahlteiler wird ein Teil der Laserstrahlung ausgekoppelt und mit einem flüssig-Stickstoff gekühlten MCT-Detektor detektiert. Zur Justage und zur Kontrolle der mittleren Laserleistung wird der DC-Ausgang (Bandbreite: 0 Hz - 50 MHz) des Detektors an ein Oszilloskop angeschlossen, während der empfindlichere AC-Ausgang (Bandbreite: 1 kHz - 50 MHz) mit einem elektrischen Spektrumsanalysator (ESA) untersucht wird.

Je nach Phase des zurückgekoppelten Lichts kann es zu einer Verstärkung oder einer Reduktion des Intensitätsrauschens kommen. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 6.2(a) illustriert. In der Grafik ist die absolute spektrale Leistung über den Frequenzbereich von 10 kHz bis 90 kHz aufgetragen, dies entspricht den Frequenzen bei denen der Einfluss auf das Rauschen am deutlichsten beobachtet wurde. Für den freilaufenden QCL, d.h. wenn das Licht direkt hinter dem Strahlteiler zum externen Resonator geblockt wird, ergibt sich ein abfallendes Rauschen wie man es gemäß dem $1/f$ Verhalten erwartet. Wird die Resonatorlänge nun über die angelegte Piezo-Spannung verändert, lässt sich eine Verringerung oder Erhöhung des Intensitätsrauschens feststellen. Die beiden Extrema werden in Abb. 6.2(a) mit „Rückkopplung positiv“ für phasenrichtige Rückkopplung mit einer Verringerung des Rauschens, und „Rückkopplung negativ“ für die ungünstigste externe Resonatorlänge bei der das zurückgekoppelte Licht zu einer Verschlechterung des Laser-Rauschens führt, bezeichnet. Wie zu erkennen, ist die Verringerung bei einer Frequenz um 20 kHz mit bis zu -10 dB am ausgeprägtesten und nimmt zu höheren Frequenzen hin ab. Im Gegensatz dazu lässt sich die Rauschleistung nur maximal um etwa 4 dB erhöhen, dafür lässt sie sich auch für hohe Frequenzen im MHz-Bereich beobachten.

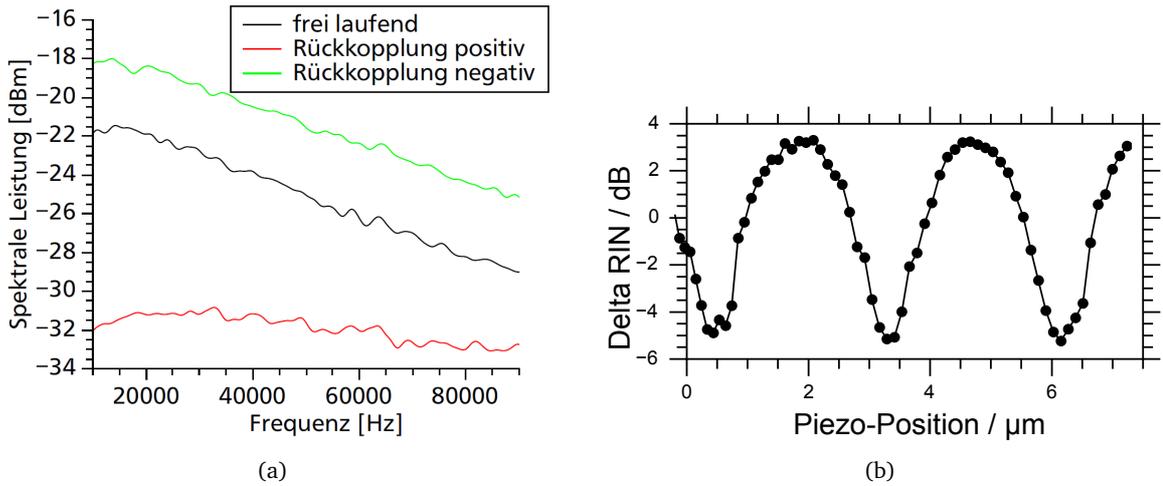


Abbildung 6.2: Einfluss des externen Resonators auf das QCL-Intensitätsrauschen: (a) Spektrale Rauschleistung aufgetragen über der Frequenz ohne Rückkopplung (schwarz) und für die zwei Extremfälle mit optischer Rückkopplung (rot und grün). (b) Veränderung des RIN in Abhängigkeit der mittels Piezotranslator fein abgestimmten Länge des externen Resonators (aus [149]).

Für die weitere Betrachtung wird im Folgenden kurz das relative Intensitätsrauschen (RIN) eingeführt. Für eine ausführlichere Behandlung wird auf [61, 63] verwiesen. Das RIN ist definiert als

$$RIN = \langle \Delta I^2 \rangle / \langle I \rangle^2 \quad (6.1)$$

und stellt ein sinnvolles Maß zum Vergleich des Rauschens verschiedener Quellen dar, da es die zeitlich gemittelten Leistungsfluktuationen $\langle \Delta I^2 \rangle$ in Bezug zur mittleren emittierten Leistung $\langle I \rangle^2$ der Quelle setzt. Wir messen das RIN mit einem ESA und einem MCT-Detektor bestehend aus einer Photodiode samt Transimpedanzverstärker. Das frequenzabhängige RIN ergibt sich dann zu

$$RIN(f) = \frac{s_p(f)}{I_{DC}^2 \cdot V \cdot R \cdot B} \quad (6.2)$$

Dabei bezeichnet $s_p(f)$ die mit dem ESA gemessene einseitige spektrale Leistung, I_{DC}^2 den DC-Strom der Photodiode, V die Verstärkung des Detektors, R den Eingangswiderstand am ESA und B die Bandbreite des ESA-Spektrums [61]. Für den verwendeten MCT-Detektor mit der Bezeichnung KMPV50 lässt sich der Photostrom leicht über das Ohm'sche Gesetz unter Kenntnis der Verstärkung des DC-Signals V_{DC} bestimmen. Außerdem gilt für die Verstärkung des AC-Signals

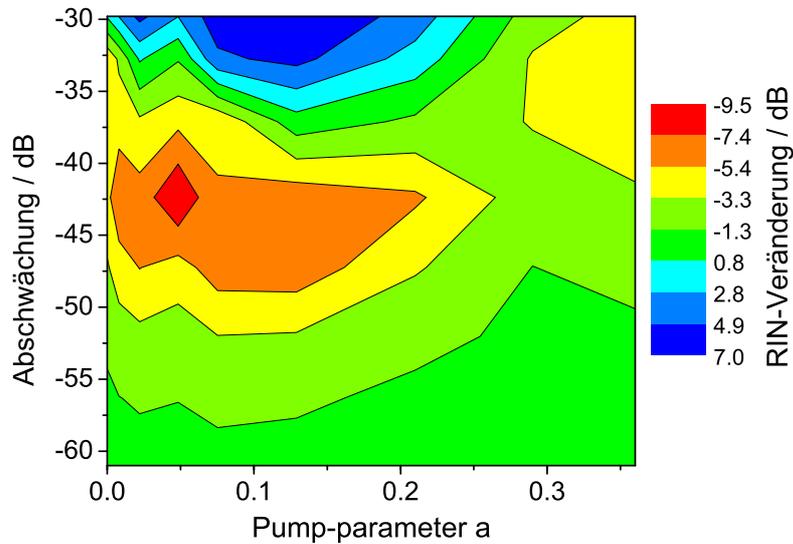


Abbildung 6.3: Contour Plot der RIN-Veränderung aufgetragen über der Abschwächung der Rückkopplungsintensität und dem Pumpparameter a . Bei moderater Abschwächung lässt sich im Bereich niedriger Pumpparameter (ca. 0,05) eine deutliche Reduzierung bis -9,5 dB des RIN beobachten.

spezifisch für den Detektor: $V_{AC} = 2 \cdot V_{DC}$. Formel 6.2 lässt sich dann für den verwendeten Detektor umschreiben zu

$$RIN_{KMPV50}(f) = \frac{s_p(f) \cdot R \cdot V_{DC}^2}{V_{AC}^2 \cdot U_{DC}^2 \cdot B} = \frac{s_p(f) \cdot R}{4 \cdot U_{DC}^2 \cdot B}, \quad (6.3)$$

wobei U_{DC} der am DC-Ausgang des Detektors gemessenen Spannung entspricht.

Nach dieser kurzen Einführung ins RIN werden im Folgenden die bei einer Frequenz von 20 kHz bestimmten RIN-Werte betrachtet. Dabei interessiert uns nur die Veränderung des RIN-Wertes in Abhängigkeit der Parameter des externen Resonators. Wie in Abb. 6.2(b) dargestellt, entsteht ein periodisches Signal wenn man den Piezotranslator und damit die Resonatorlänge kontinuierlich durchfährt. Die Periode von $2,8 \mu\text{m}$ entspricht dabei gerade der halben Wellenlänge des QCLs. Wie zu erkennen, lässt sich das RIN im einstelligen dB-Bereich verbessern oder verschlechtern. Die Form, Amplitude und Phase dieses Signals sind dabei abhängig von der Abschwächung im externen Resonator sowie des eingestellten Pumpstroms des QCLs.

Um nun die Parameter für die maximal mögliche Verbesserung des RINs zu finden, wurden zahlreiche Messungen bei unterschiedlichen Abschwächungen und Pumpströmen durchgeführt. Hierbei wurde die Piezo-Position stets so angepasst, dass der niedrigste RIN-Wert zu beobachten war. In Abb. 6.2(b) entspricht dies beispielsweise einer Piezo-Position von $6,4 \mu\text{m}$ und einer Veränderung

des RIN-Wertes von -5,5 dB. Das Ergebnis ist in Form eines Contour-Plots in Abb. 6.3 gezeigt. Dabei ist die Abschwächung (in dB) aufgetragen über dem Pump-Parameter a , welcher definiert ist als $a = I/I_{th} - 1$ mit dem Schwellstrom I_{th} . Die erzielte Reduktion im RIN ist farblich kodiert und anhand der Skala auf der rechten Seite abzulesen. Für die Extremfälle von zu starker oder zu schwacher Abschwächung des rückgekoppelten Lichts lässt sich zunächst sagen, dass für den ersten Fall überhaupt keine Veränderung des RINs beobachtet wurde, da das Licht im externen Resonator so stark abgeschwächt wurde, dass Rückkopplung vernachlässigbar ist. Im Falle von sehr schwacher Abschwächung (also hohen Rückkopplungsstärken) wirkt sich die optische Rückkopplung in den QCL eher nachteilig auf dessen Intensitätsrauschen aus und man beobachtet einen Anstieg des RIN von bis zu 7 dB. Generell kann man feststellen, dass der Dynamikbereich für niedrige Pump-Parameter, d.h. für Ströme, die wenige Prozent über der Laserschwelle liegen, höher ist. Folglich gibt es für Pump-Parameter unter 0.1 und Abschwächungen von -40 bis -45 dB einen ausgezeichneten Bereich, in dem sich das RIN um einige Dezibel verringern lässt, im günstigsten Fall bis zu einem Wert von -9.5 dB.

6.2 Anwendung in der direkten Absorptionsspektroskopie

Ausgehend von den Ergebnissen des vorherigen Unterkapitels, wird nun in einem Absorptionsexperiment gezeigt, dass sich die Verringerung des Intensitätsrauschens des Lasers direkt in einer Verbesserung der Detektionsgrenze niederschlägt. Dazu wurde der experimentelle Aufbau von Abb. 6.1 um eine 10 cm lange Gaszelle mit CaF_2 -Fenstern ergänzt, welche mit 880 ppm CO bei einem Druck von 420 mbar gefüllt ist. Um den freien spektralen Bereich zu vergrößern, wurde der externe Resonator auf eine Länge von 20 cm verkürzt. Dadurch erhöht sich der Bereich phasenrichtiger Rückkopplung, was wiederum zu einer stabileren Rauschunterdrückung bei Stromschwankungen oder -drifts führt. Der modifizierte Aufbau ist in Abb. 6.4 gezeigt. Das ESA wird hierbei nur zur Justage benutzt und wird nicht ausgelesen. Für das Absorptionsexperiment wurde der starke CO-Übergang bei $2193,36 \text{ cm}^{-1}$ untersucht. Dieser konnte aber nicht wie üblich mit einem externen Modulationssignal am Lasertreiber kontinuierlich gescannt werden, da es für jede Veränderung des Laserstroms einer Nachjustage der Abschwächung sowie der Phase der optischen Rückkopplung bedurfte, um eine optimale Rauschunterdrückung zu gewährleisten. Deshalb wurde die Absorptionslinie punktweise abgefahren und bei jeder Einstellung unter optimierten Bedingungen das Rauschverhalten untersucht.

Wie aus Abb. 6.3 des vorherigen Unterkapitels ersichtlich, liegt der optimale Bereich zur Unterdrückung des Rauschens bei etwa -42 dB Abschwächung und einem Pumpparameter von ungefähr 0,06. Um in diesem Bereich ein Absorptionsexperiment durchzuführen, wurde die Temperatur des QCLs und damit die Laserschwelle so angepasst, dass der Absorptionsübergang gerade bei einem Laserstrom zu beobachten war, der einem Pumpparameter von etwa 0,06 entspricht. Für eine

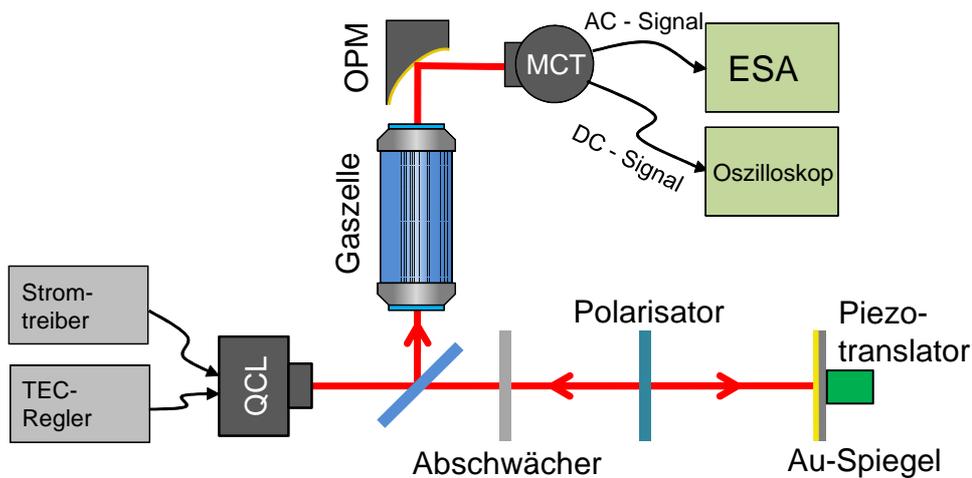


Abbildung 6.4: Modifizierter Aufbau zur Durchführung eines Absorptionsexperiments unter detuned loading.

QCL Temperatur von $-10.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergab sich eine Laserschwelle von $I_{th} = 298\text{ mA}$, während die CO-Linie bei $318,5\text{ mA}$ lag. Ausgehend von diesem zentralen Stromwert wurden 19 Einzelmessungen zwischen 311 und 325 mA , in Schritten von 1 mA durchgeführt. Im unmittelbaren Bereich der Absorptionslinie wurde die Schrittgröße auf $0,5\text{ mA}$ verringert. Diese Laserströme entsprechen dem günstigen Pumpparameter-Bereich zwischen $a = 0,044$ und $0,091$. Anhand dieser Werte lässt sich eine erste Abschätzung über die zu erwartende Verbesserung der Detektivität angeben. Da die maximale Verbesserung des RIN von $-9,5\text{ dB}$ nur in einem sehr kleinen Bereich gegeben ist, muss von einem deutlich kleineren Wert ausgegangen werden. Eine mittlere Verbesserung des RIN von -8 dB scheint hier angemessen zu sein, dies entspricht einer Reduzierung um den Faktor $0,16$. Wie aus Glg. 6.1 bekannt, werden die quadratischen Intensitäten betrachtet, daher sind im Umkehrschluss die Intensitätsfluktuationen ΔI proportional zur Wurzel des RIN. Da sich eine Reduktion in ΔI direkt in einer Verbesserung der Nachweisgrenze äußert, lässt sich folglich schreiben:

$$\frac{\Delta I_r}{\Delta I_{frei}} = \sqrt{\frac{RIN_r}{RIN_{frei}}} = \sqrt{0,16} = 0,4 \quad (6.4)$$

dabei bezeichnet ΔI_r die Intensitätsfluktuationen des QCLs unter Rückkopplung und ΔI_{frei} die Intensitätsfluktuationen für den freilaufenden Laser. Nach dieser Rechnung kann man folglich von einer maximalen Verbesserung der Detektivität von 60% ausgehen. Um diesen Wert nun zu verifizieren, wurden die Zeitserien des Signals am Oszilloskop¹¹ untersucht. Zunächst musste der für Oszilloskope charakteristische optimale 'sweep'-Parameter gefunden werden. Der 'sweep'-Parameter gibt die Zeitbasis vor mit der Signale auf dem Oszilloskop dargestellt werden und besitzt typischerweise die Einheit s/div (Zeit/Division). Je nach Einstellung des 'sweep'-Parameters

¹¹Das Oszilloskop fungiert dabei als Analog-zu-Digital Konverter genau wie die NI DAQ-Karte in den vorherigen Kapiteln.

können folglich verschieden schnelle Signale oder analog, Signale unterschiedlicher Frequenz erfasst werden. Daher gibt der 'sweep'-Parameter, wie weiter unten näher beschrieben, immer auch den Frequenzbereich vor, der vom Oszilloskop 'abgefragt' wird. Zur Bestimmung des für diese Untersuchungen optimalen 'sweep'-Parameters wurden die Zeitserien für jeden einzelnen Stromwert bei fünf unterschiedlichen 'sweep'-Parametern von $1 \mu\text{s}/\text{div}$ bis $10 \text{ ms}/\text{div}$ aufgenommen. Es wurden 1000 Datenpunkte pro Zeitserie gespeichert. Die Messungen wurden sowohl für den freilaufenden Laser als auch für den Laser unter Rückkopplung durchgeführt. Um nun eine Aussage über das jeweilige Intensitätsrauschen zu treffen, wurde für jeden Messpunkt die Standardabweichung aus der Varianz des Mittelwertes der Zeitserie berechnet. In Abb. 6.5 sind die erzielten Standardabweichungen über dem 'sweep'-Parameter doppelt-logarithmisch aufgetragen. Ein Datenpunkt entspricht hierbei den gemittelten Standardabweichungen aller Ströme für die jeweilige Messreihe. Die absoluten Werte für den freilaufenden Laser (blau) und unter Rückkopplung (rot) im oberen Plot interessieren dabei eher weniger, deswegen wurde die relative Reduktion des Rauschens aus dem Verhältnis der Standardabweichung für beide Fälle gebildet und im unteren Teil der Grafik geplottet. Hier ist deutlich zu sehen, dass die beste Rauschunterdrückung bei einem 'sweep'-Parameter von $1 \text{ ms}/\text{div}$ erzielt wurde. Das verwendete Oszilloskop verfügt über 10 Zeitabschnitte (=Divisionen) auf der x-Achse, so dass bei 1000 Datenpunkten mit einem 'sweep'-Parameter von $1 \text{ ms}/\text{div}$ entsprechend 100 Datenpunkte pro Division mit einer Zeitauflösung von 1 ms aufgelöst werden. Dies entspricht einer maximal auflösbaren Frequenz von 100 kHz . Mit $10 \text{ div} \cdot 1 \text{ ms}/\text{div} = 10 \text{ ms}$ ergibt sich die minimal auslösbare Frequenz zu 100 Hz . Der Frequenzbereich von 100 Hz bis 100 kHz entspricht gerade dem Frequenzbereich, in dem sich das RIN am stärksten durch optische Rückkopplung verbessern lässt. Demnach werden im Folgenden nur die Daten ausgewertet, die bei einem 'sweep'-Parameter von $1 \text{ ms}/\text{div}$ aufgenommen wurden.

Aus den Mittelwerten der Zeitserien lässt sich zunächst das Absorptionssignal rekonstruieren. Wie in Abb. 6.6 zu sehen, liegen die Datenpunkte für die beiden Fälle erwartungsgemäß übereinander und zeigen einen Einbruch der Intensität bei $318,5 \text{ mA}$, der sich dem CO-Übergang zuordnen lässt. An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass es keinen prinzipiellen Unterschied für dieses Experiment macht, ob der QCL nun mit einer Rampe kontinuierlich durchgestimmt wird, um so das Rauschen zu untersuchen oder ob die Absorptionslinie punktweise abgefahren wird und das zusammengesetzte Rauschen der diskreten Messpunkte betrachtet wird, solange letztere eine hinreichend große Anzahl (bzw. Dichte) aufweisen. Außerdem wird durch die Einstellung des 'sweep'-Parameters des Oszilloskops das $1/f$ -Rauschverhalten des Lasers berücksichtigt, da so in unserem Fall nur Rauschen mit Frequenzen zwischen 100 Hz und 100 kHz betrachtet wird und dieser Frequenzbereich gerade den typischen Scanraten bei TDLAS entspricht.

Zur genaueren Untersuchung des Intensitätsrauschens, im Folgenden kurz IN (für *intensity noise*) bezeichnet, wurden die berechneten Standardabweichungen nun über den zugehörigen gemessenen Strömen geplottet. Das Ergebnis ist in der oberen Darstellung in Abb. 6.7 zu sehen. Die einzelnen Werte variieren relativ stark, jedoch erkennt man deutlich, dass die Standardabwei-

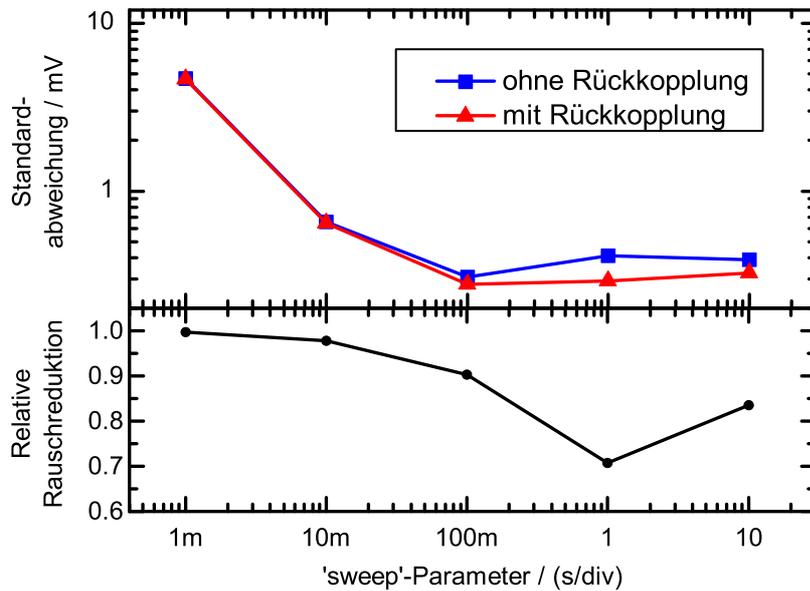


Abbildung 6.5: Oben: Erzielte Standardabweichung als Funktion des 'sweep'-Parameters des Oszilloskops ohne Rückkopplung (blau) und mit Rückkopplung (rot) in den QCL. Unten: Die sich aus den Standardabweichungen ergebende relative Reduktion des Rauschens unter Rückkopplung.

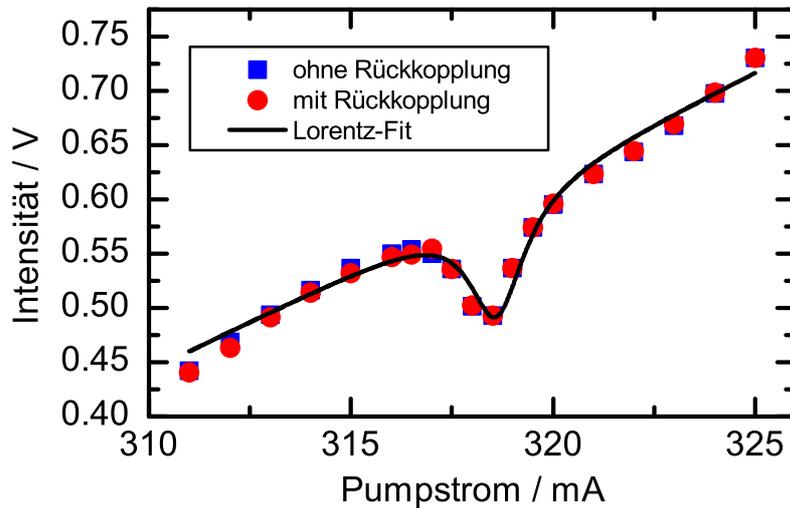


Abbildung 6.6: Rekonstruiertes Absorptionssignal aus den Mittelwerten der Zeitserien des freilaufenden Lasers (blau) und des Lasers unter optischer Rückkopplung (rot). Die schwarze Linie repräsentiert einen Lorentz-Fit an die Daten.

chungen im Fall von optischer Rückkopplung (rot) überwiegend kleiner ausfallen als jene für den freilaufenden QCL (blau). Außerdem scheinen die Werte um die Absorptionslinie eine charakteristische Ausprägung zu besitzen. So findet sich eine hohe Standardabweichung an der steilsten Flanke des Absorptionsprofils bei 319 mA vor, der sich unter *detuned loading* aber deutlich reduzieren lässt. Der gleiche Fall findet sich auch an der linken Flanke bei 318 mA, nur mit einem geringeren Ausgangswert, dafür aber einer Reduktion unter Rückkopplung um einen Faktor von 2. Im Gegensatz dazu sind die Standardabweichungen an den Stellen, wo die Steigung des Absorptionsprofils gegen Null geht, schon im freilaufenden Fall sehr klein und lassen sich mit optischer Rückkopplung kaum reduzieren. Diese Stellen befinden sich bei 316 bis 317,5 mA, dort nimmt die Absorption zu und es existiert ein Plateau mit sehr geringer Steigung, sowie in der Mitte des Absorptionsdips bei 318,5 mA, wo sich das lokale Minimum befindet. Zur Erklärung dieses Phänomens, muss neben dem reinen IN auch das auftretende Frequenzrauschen (FN) berücksichtigt werden. Wie bereits in Abschnitt 3.3.4 erläutert, wirkt das Profil der CO Absorptionslinie als Diskriminator und konvertiert das FN des QCLs in zusätzliches IN um. Um diesen Sachverhalt besser zu verstehen, wurde ein Rauschmodell erstellt, das beide Rauschkomponenten beinhaltet. Zur Umrechnung des FN in IN wurde die gefittete Lorentzfunktion als Diskriminatorekurve verwendet und entsprechend für jeden gemessenen Strom ein Wert berechnet. Dazu wurde der Einfachheit halber ein konstantes FN angenommen, welches frequenz- und stromunabhängig ist. Für diese Frequenzfluktuation der vom QCL emittierten Frequenz wurden 0.003 cm^{-1} angenommen. Dies entspricht einer Stromfluktuation von 0,1 mA unter Berücksichtigung des laserspezifischen statischen Abstimmkoeffizienten von $0,03 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. Das Modell wurde komplementiert mit einem mit wachsendem Strom leicht abfallenden IN und ist in der unteren Auftragung von Abb. 6.7 zu sehen.

Vergleicht man nun die oben zusammengefassten Merkmale der Messdaten mit dem Rauschmodell, lässt sich eine Erklärung basierend auf dem FN in der Umgebung des CO Übergangs geben. So sind die großen Standardabweichungen bei 318 und 319 mA auf das dominante FN zurückzuführen, welches in dem Modell maßgeblich zum Gesamtrauschen beiträgt. Unter Rückkopplung lassen sich diese Werte jedoch deutlich verringern. Im Gegensatz dazu findet man bei dem Plateau zwischen 316 und 317,5 mA kleine Werte für die berechneten Standardabweichungen vor, welche sich unter *detuned loading* nicht verbessern lassen. Betrachten man das Rauschmodell, so fällt auf, dass das FN an dieser Stelle verschwindend gering ist. Anhand dieser Beobachtungen lässt sich schließen, dass unter *detuned loading* vor allem das FN des QCLs reduziert wird. So konnten bei Strömen mit hohem FN durchweg niedrigere Standardabweichungen mit optischer Rückkopplung erzielt werden, während bei Strömen mit sehr kleinem FN kein positiver Einfluss des externen Resonators beobachtet wurde.

Hinsichtlich einer Verbesserung der Detektivität durch *detuned loading*, können potentielle Nachweisgrenzen basierend auf den erhaltenen Standardabweichungen abgeleitet werden. Dazu wird das SNR aus dem Spitzenabsorptionswert und der über alle Ströme gemittelten Standardabwei-

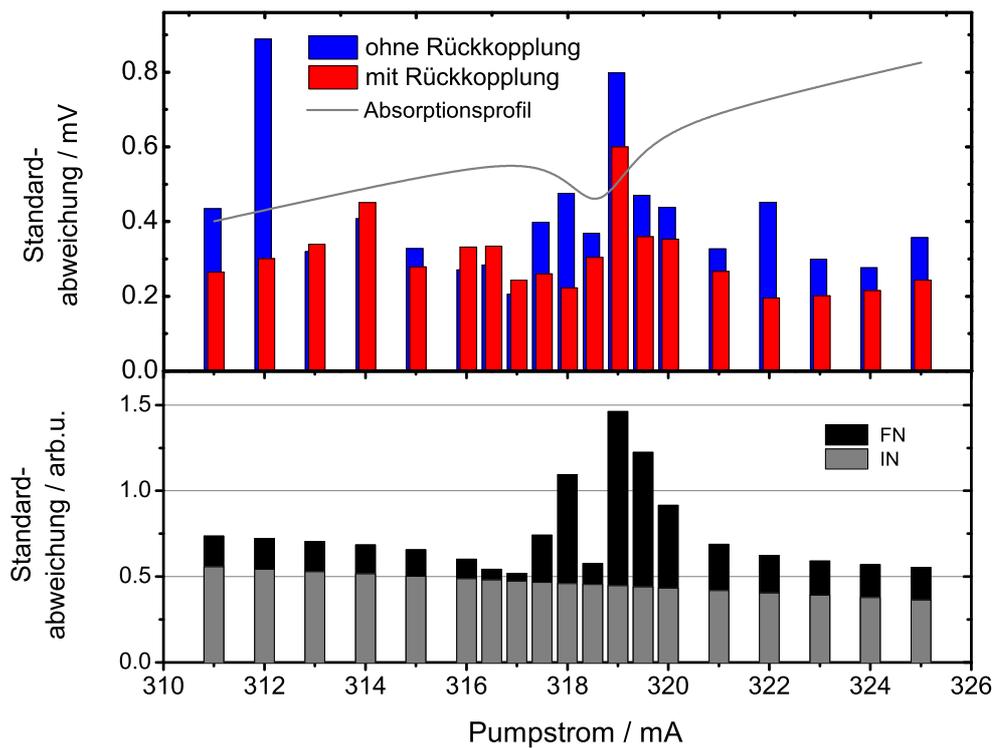


Abbildung 6.7: Oben: Die berechneten Standardabweichungen für die Zeitserien mit Rückkopplung (rot) und ohne Rückkopplung (blau) bei einem 'sweep'-Parameter von 1ms/div. Unten: Abgeleitete Standardabweichungen bestimmt mithilfe eines Rauschmodells bestehend aus reinem FN und IN, welches aus dem FN am Absorptionsprofil umgewandelt wird.

chung berechnet. Die Nachweisgrenze wird dann für ein $\text{SNR} = 1$ bestimmt [134]. Dieses Vorgehen ist analog zu der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten Prozedur, wenn gegeben ist, dass die Ungenauigkeit im Voigt-Fit vernachlässigbar ist gegenüber dem Rauschen des Signals¹². Die mittlere Standardabweichung der Zeitserien für den freilaufenden QCL beträgt $4,1\text{E-}4$. Der Spitzenabsorptionswert des CO-Übergangs wurde aus den in Abb. 6.6 gezeigten Daten zu 0,3 ermittelt. Aus diesen beiden Werten ergibt sich ein SNR von 733. Da die Gaszelle mit 880 ppm CO gefüllt war, ergibt sich aus dem Verhältnis von Konzentration und SNR eine Nachweisgrenze von 1,2 ppm. Im Falle von optimierter optischer Rückkopplung reduziert sich die durchschnittliche Standardabweichung auf einen Wert von $2,9\text{E-}4$. Das dazugehörige SNR erhöht sich dadurch auf 1048 während die Nachweisgrenze folglich auf 840 ppb ($=0,84$ ppm) sinkt. Somit ergibt sich eine um 30% niedrigere Nachweisgrenze aufgrund der Rauschreduzierung durch die Rückkopplung nach dem Prinzip des *detuned loading*. Die Diskrepanz zu dem zu Anfang abgeschätzten Wert für die Rauschreduzierung von 60% hat vor allem zwei Gründe. Zum einen ist die erzielbare Reduktion des RIN stark frequenzabhängig, so konnte das RIN vor allem im Bereich einiger kHz reduziert werden. Da in diesem Experiment aber Frequenzen von 100 Hz bis 100 kHz berücksichtigt wurden, scheint die Annahme einer Rauschunterdrückung von -8 dB für so einen großen Frequenzbereich zu hoch zu sein. Zum anderen konnte mithilfe des Rauschmodells auf ein hohes FN rückgeschlossen werden, welches sicherlich trotz der Reduktion unter Rückkopplung zu einer etwas geringeren Verbesserung der Detektivität geführt hat.

6.3 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde zum ersten Mal das Konzept des *detuned loading* für QCLs umgesetzt. Dabei konnte mit einem einfachen, kompakten Aufbau gezeigt werden, dass sich das RIN durch phasenrichtige optische Rückkopplung deutlich reduzieren ließ. Dieser Effekt wurde vor allem bei Frequenzen von einigen kHz besonders deutlich, bei denen ein um bis zu -9,5 dB geringeres RIN gemessen wurde [151].

In einer ersten Anwendung wurde der Aufbau für ein Absorptionsexperiment modifiziert, um zu untersuchen inwiefern sich das reduzierte Rauschen auf die Detektivität auswirkt. Dabei konnte unter Rückkopplung für die CO-Linie R13 eine 30% niedrigere Nachweisgrenze von 840 ppb erzielt werden im Vergleich zur ermittelten Nachweisgrenze für den freilaufenden QCL. Die gemessene charakteristische Rauschverteilung sowie die erzielte Rauschreduktion im Bereich der Absorptionslinie konnte außerdem anhand eines einfachen Rauschmodells erklärt werden [152].

¹²Diese Annahme ist in der Regel erfüllt, wenn das SNR hinreichend klein ist, wie es z.B. bei schwachen Absorptionen aufgrund von sehr geringen Gaskonzentrationen oder bei sehr kurzen Absorptionsstrecken der Fall ist.

Dabei zeigte sich erstmalig eine Abhängigkeit der erzielbaren Rauschunterdrückung von dem an den Absorptionsflanken auftretenden FN, die es in Zukunft näher zu untersuchen gilt.

Die hier vorgestellte Methode zur Rauschreduzierung eines QCLs und zur Verbesserung der Detektivität eines QCL-Spektrometers könnte vor allem in zeitkritischen Messumgebungen Anwendung finden, bei denen die Spezieskonzentrationen mit einer hohen zeitlichen Auflösung bestimmt werden sollen. Bei solchen Anforderungen ist eine Mittelung der Daten zur Erhöhung des SNR nicht zielführend, da dadurch die Zeitauflösung verschlechtert wird. Mit der in dieser Arbeit gezeigten direkten Reduzierung des Intensitäts- und Frequenzrauschens unter externer optischer Rückkopplung wird eine Verbesserung des SNR bei gleichbleibender Zeitauflösung erzielt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Optische Messtechniken ermöglichen berührungslose *in situ* Messungen mit hohen Zeitauflösungen. Aufgrund dieser Vorteile finden sie mehr und mehr Einzug in herausfordernden Messumgebungen wie der Verbrennungsdiagnostik. Neben Methoden wie der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) [153–156], der Ramanstreuung [157, 158] und der Coherent Anti-Stokes-Raman Spectroscopy (CARS) [159–161], haben sich auch Methoden der Absorptionsspektroskopie zur Untersuchung von Verbrennungsprozessen bewährt [21, 115–117, 162–166]. Besonders die direkte Absorptionsspektroskopie mit abstimmbaren Diodenlasern (TDLAS) wurde bereits vielfach in der Verbrennungsdiagnostik eingesetzt [13–20].

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein optisches Messsystem in Anlehnung an die TDLAS entwickelt und in der Verbrennungsdiagnostik eingesetzt. Um die Detektivität deutlich zu erhöhen, wurden keine herkömmlichen Halbleiterdiodenlaser verwendet, sondern neuartige Quantenkaskadenlaser (QCL)¹³. Dieser bislang jüngste Halbleiterlasertyp zeichnet sich durch Emission im mittelinfraroten Spektralbereich aus, so dass die fundamentalen Schwingungsübergänge angeregt werden und folglich aufgrund der hierfür vorliegenden hohen Absorptionsstärken sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden können.

Zu diesem Zweck wurden drei DFB-QCLs bei Wellenlängen von $4,4\ \mu\text{m}$, $4,6\ \mu\text{m}$ und $5,7\ \mu\text{m}$ ausführlich charakterisiert und hinsichtlich für die Spektroskopie relevanter Parameter untersucht. So wurde neben dem dynamischen Abstimmverhalten und dem Strahlprofil auch die Linienbreite der QCLs untersucht, deren Bestimmung aufgrund mangelnder erhältlicher MIR-Komponenten ein nichttriviales Unterfangen ist. Mittels Analyse des Frequenzrauschens an einer molekularen Transmissionsflanke konnte für den QCL bei $4,6\ \mu\text{m}$ eine Linienbreite von 3,5 MHz bei einer Beobachtungszeit von 0,1 ms gemessen werden, welche mehr als ausreichend niedrig für die Spektroskopie ist. Die Linienbreite wurde im Rahmen einer Masterarbeit für die anderen beiden QCLs u.a. durch interferometrische Verfahren bestätigt.

Das auf Basis der drei QCLs entwickelte Spektrometer ist hoch-sensitiv für CO, N₂O, CO₂, NO und H₂O. Weiterhin ließe sich noch PH₃, C₂H₂, NO⁺, H₂S und NH₃ mit guter bis sehr guter Auflösung nachweisen. Der gesamte QCL-Sensor wurde unter Laborbedingungen auf seine Stabilität und ex-

¹³Deswegen wird anstatt von TDLAS von QCLAS gesprochen.

perimentell erzielbare Nachweisgrenze untersucht. Die Analyse mittels Allan-Werle-Plot lieferte eine optimale Integrationszeit von 90 s mit einer theoretischen Nachweisgrenze von 223 ppbv für N_2O . Die experimentell erzielbare Nachweisgrenze ergab sich in einer weiteren Untersuchung zu etwa 14 ppmv N_2O , gemessen mit direkter Absorptionsspektroskopie (DAS). Bei dieser Untersuchung wurde auch die Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) angewendet, mit welcher auf Kosten einer komplexeren Methodik eine Nachweisgrenze von 480 ppbv unter denselben Bedingungen gemessen wurde. Aufgrund der möglichen besseren Zeitauflösung und des kalibrationsfreien Verfahrens wurde allerdings für die weiteren Untersuchungen die DAS-Technik der WMS-Technik vorgezogen.

Der QCL-Sensor wurde an zwei Verbrennungsprüfständen des Fachgebiets Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM) der Technischen Universität Darmstadt eingesetzt. An einem modifizierten Wolfhard-Parker Brenner wurde die chemische Zusammensetzung von zweidimensionalen, laminaren Methan/Luft-Flammen untersucht. Hierbei wurden Konzentrationsprofile von CO und CO_2 mit einer Ortsauflösung von weniger als $500 \mu\text{m}$ bestimmt. Die Flammentemperatur wurde mittels Zwei-Linien-Thermometrie an CO bestimmt und variiert zwischen 750 K und 2100 K. Die bestimmten Temperaturen decken sich sehr gut mit den mit Thermokopplern gemessenen, so dass an einigen Positionen letztere Werte herangezogen wurden. Es wurden CO Konzentrationen zwischen 65 ppmv und $3,25 \%_{\text{vol}}$ gemessen, sowie CO_2 Konzentrationen zwischen $0,5 \%_{\text{vol}}$ und $6,5 \%_{\text{vol}}$. Die mit QCLAS bestimmten Konzentrationsprofile sind in guter Übereinstimmung mit Referenzdaten vom NIST. Diese wurden für CO und CO_2 mit der Massenspektrometrie gemessen und weisen für CO eher kleinere und für CO_2 geringfügig größere Konzentrationen auf. Diese Diskrepanz lässt sich hauptsächlich auf die Modifizierung des in dieser Arbeit verwendeten Wolfhard-Parker Brenners zurückführen. Die Modifizierung führt zu geringeren Endflammeneffekten durch eine geringere Verfügbarkeit von Sauerstoff in den Randbereichen. Dies erklärt die mit QCLAS gemessenen höheren Konzentrationen von CO und die niedrigeren Werte für CO_2 . Bei den Untersuchungen an dem Wolfhard-Parker Brenner handelt es sich um erstmalige QCL-Messungen an atmosphärischen Flammen [167].

Am zweiten Prüfstand werden Selbstzündungsprozesse untersucht. Dazu wird Luft mittels Mikrowellenstrahlung auf bis zu 1050°C erhitzt. Der in dieser Arbeit entwickelte QCL-Sensor wurde zur Charakterisierung dieses heißen Luftstroms eingesetzt. Aufgrund der turbulenten Strömung und den Brechungsindexvariationen kam es zu starken Strahlablenkungen, so dass die QCL mit einer eher ungewöhnlich hohen Frequenz von etwa 10 kHz moduliert werden mussten. Dies resultierte in einer exzellenten Zeitauflösung. Es wurden NO-Konzentrationen zwischen 5230 ppmv bei einer Temperatur von 900 K und 8540 ppmv bei 1320 K nachgewiesen [168]. Dies stellen die ersten *in situ* QCL-Absorptionsmessungen von NO in so hoch erhitzter Luft dar. Weiterhin wurde mit einem Mehrfachdurchgang eine N_2O Nachweisgrenze von 7 ppmv bei einer Temperatur von bis zu 1320 K realisiert. Es konnte keine N_2O -Absorption im Luftstrom gemessen werden, so dass die QCLAS-Messungen einen N_2O -Gehalt niedriger als 7 ppmv bestätigt haben. Da N_2O einen starken

Einfluss auf die Zündchemie besitzt, ist dieses Ergebnis sehr bedeutsam für weitere Untersuchungen der Selbstzündungsprozesse. In der selbstentzündeten Methan-Flamme wurde darüberhinaus erstmals CO gemessen. Mit Zwei-Linien-Thermometrie wurde eine mittlere Flammentemperatur von 2070 K und basierend auf Absorptionsstrecken die aus dem Flammenleuchten ermittelt wurden, CO-Konzentrationen zwischen 2,3 %_{vol} und 3,6 %_{vol} bestimmt.

Resultierend aus einer betreuten Masterarbeit, ergab sich ein neuartiger Ansatz zur Verbesserung der Detektivität des QCL-Sensors. Mittels phasenrichtiger optischer Rückkopplung in den QCL ließ sich das relative Intensitätsrauschen bei Frequenzen im kHz Bereich um bis zu -9,5 dB reduzieren. Auf der Basis dieses Effekts wurde ein Absorptionsexperiment durchgeführt, welches eine um 30 % niedrigere Nachweisgrenze unter Rückkopplung im Vergleich zum freilaufenden QCL offenbarte. Mit einem einfachen Rauschmodell konnte ein Zusammenhang zwischen der erzielbaren Rauschunterdrückung und dem auftretenden Frequenzrauschen gezeigt werden [152].

In dieser Arbeit wurde ein QCL-Sensor bestehend aus drei DFB-QCLs entwickelt und erfolgreich zur Konzentrationsbestimmung in Hochtemperaturumgebungen eingesetzt. Außerdem wurde eine neuartige Methode zur Verbesserung der Detektivität der QCLAS vorgestellt. Aus den Untersuchungen mit dem QCL-Sensor ergaben sich Anknüpfungspunkte für zukünftige Arbeiten. So zeigte die Bestimmung der Absorptionsstrecke in der selbstentzündeten Methan-Flamme deutliche Diskrepanzen zwischen den Werten, die aus dem Flammenleuchten mittels Hochgeschwindigkeitskamera bestimmt wurden und denen die mit OH-PLIF bestimmt wurden. Gerade die eigentlich exaktere OH-PLIF Messung zeigte sehr kurze Absorptionsstrecken, die mit den zugrundeliegenden Absorptionmessungen zu unrealistisch hohen CO-Konzentrationen führten. Mit simultanen und zeitlich getriggerten OH-PLIF und QCLAS Messungen könnte diese Unklarheit aufgelöst werden.

Weiterhin stellt der vorgestellte Ansatz zur Verbesserung der Detektivität von QCL-Sensoren eine vielversprechende Methode dar, deren praktische Anwendung jedoch noch einiges an Entwicklungsarbeit benötigt. So muss in erster Linie eine elektronische Rückkopplungsschleife zwischen Laser und Piezotranslator implementiert werden, so dass die Länge des externen Resonators automatisch einer Modulation des QCLs angepasst wird und somit die Rauschunterdrückung beim Wellenlängen-Scan gewährleistet bleibt. Die Herausforderung hierbei ist das Generieren eines geeigneten Fehlersignals, auf welches geregelt werden kann.

Da in dieser Arbeit ein ganzes Software-Paket an Programmen zur Simulation, Datenerfassung und Datenauswertung für die Absorptionsspektroskopie geschrieben wurde, lassen sich darauf aufbauend leicht weitere Untersuchungen mit dem QCL-Spektrometer bewerkstelligen. Es befindet sich beispielweise ebenfalls im Fachgebiet RSM der TU Darmstadt ein Einzylinder-Forschungsmotor mit einem optischen Zugang durch ein Quarzglas- oder Saphirglasring. Dieser kann durch eine fasergekoppelte Schnittstelle ergänzt werden [107], so dass mit den mittlerweile erhältlichen MIR-Fasern eine elegante Lichteinkopplung in den Zylinder möglich ist. Interessante Spezies bei

der innermotorischen Gasanalyse wären CO, CO₂, H₂O und C₂H₂, die allesamt mit dem in dieser Arbeit entwickelten QCL-Sensor detektiert werden können. Durch Austausch eines DFB-QCLs ließen sich auch leicht weitere, bei der Verbrennung wichtige, Spezies wie OH oder NO₂ detektieren. Durch den Einsatz der Zwei-Linien-Thermometrie ist außerdem eine zeitlich hochaufgelöste und spezifische Bestimmung der Temperatur möglich, dessen exakte Kenntnis vor allem in Verbrennungsumgebungen essentiell ist.

Summary

Optical measurement techniques enable contactless in-situ measurements with high time resolution. Due to these advantages they are more and more employed in challenging measurement environments like combustion diagnostics. Besides optical methods like Laser-induced Fluorescence, Raman scattering and Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy, also methods based on direct absorption spectroscopy with tunable diode lasers (TDLAS) have proved themselves in the investigation of combustion processes.

In this work an optical instrument was developed following the TDLAS-approach. In order to significantly increase the detectivity, novel quantum cascade lasers (QCL) with wavelengths at $4,4\ \mu\text{m}$, $4,6\ \mu\text{m}$ and $5,7\ \mu\text{m}$ were utilized. The developed QCL-spectrometer was employed in combustion diagnostics at two test-rigs of the Fachgebiet Reaktive Strömungen und Messtechnik (RSM) at the TU Darmstadt.

At the first test-rig, spatially resolved concentration profiles of CO and CO₂ in laminar methane/air flames supported on a modified Wolfhard-Parker burner were measured. By applying two-line-thermometry, the temperature profile of the flame was also determined in the range from 750 K to 2100 K. The measured CO concentrations ranged from 65 ppmv (parts-per-million by volume) to 3,25 %_{vol}, whereas CO₂ concentrations varied between 0,5 %_{vol} and 6,5 %_{vol}. These measurements represent the first investigation with quantum cascade laser absorptions spectroscopy (QCLAS) on atmospheric flames.

The second test-rig at the Fachgebiet RSM was built for the examination of autoignition processes. For this purpose an air coflow was preheated up to a temperature of 1350 K by means of a microwave-induced plasma. The developed QCL-spectrometer was employed for the detection of nitrogen oxides in the hot air coflow. At QCL modulation frequencies of 10 kHz, highly time-resolved temperature-dependent NO-concentrations between 5230 ppmv and 8540 ppmv were measured. In a further investigation a multiple absorption pass was realized at the test-rig's outlet in order to determine the N₂O concentration with high detectivity. Although an absorption due to N₂O was not observable, the achieved detection limit for the QCL-measurements confirmed a N₂O amount not larger than 7 ppmv at 1320 K.

Furthermore, a novel approach for improving the detectivity of the QCL-sensor was found. The method is based on the detuned loading effect, which can lead to a reduction of the intensity noise of QCLs by applying phase-sensitive optical feedback. In a proof-of-principle absorption experiment, this method led to an improvement of the detection limit of 30 % in comparison to the free-running QCL. With a simple noise model a correlation between the achievable noise reduction and the arising frequency noise was deduced.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Brewster, Observations on the lines of the solar spectrum and on those produced by the earth's atmosphere, and by action of nitrous acid gas, *Trans. Roy. Soc. (Edinburgh)*, **12** (1834) 519.
- [2] G. Kirchhoff, Über die Fraunhofer'schen Linien, *Monatsbericht der Königlich-Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, (1859) 662–665.
- [3] T. Burns, Aspects of the development of colorimetric analysis and quantitative molecular spectroscopy in the ultraviolet-visible region (Burlington: Elsevier Science 1987). in C. Burgess, K. D. Mielenz "Advances in Standards and Methodology in Spectrophotometry".
- [4] G. Kirchhoff und R. Bunsen, Chemische Analyse durch spectralbeobachtungen, *Annalen der Physik*, **186** (1860) 161–189.
- [5] G. Kirchhoff und R. Bunsen, *Chemical Analysis By Spectral Observations* (New York: American Book Company 1901). in D.B. Brace "The Laws of Radiation and Absorption: Memoirs by Prévost, Stewart, Kirchhoff, and Kirchhoff and Bunsen".
- [6] J. Brand, *Lines of Light: The Source of Dispersive Spectroscopy, 1800 - 1930* (Gordon and Breach Publishers 1995).
- [7] T. H. Maiman, Stimulated optical radiation in ruby, *Nature*, **187** (1960) 493–494.
- [8] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1* (Springer Heidelberg 2011).
- [9] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2* (Springer Heidelberg 2011).
- [10] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys und R. O. Carlson, Coherent light emission from GaAs junctions, *Phys. Rev. Lett.*, **9** (1962) 366–368.
- [11] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill jr. und G. Lasher, Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions, *Appl. Phys. Lett.*, **1** (1962) 62–64.

- [12] T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter und H. J. Zeigler, Semiconductor maser of gas, *Applied Physics Letters*, **1** (1962) 91–92.
- [13] M. Lackner, Gas sensing in industry by tunable diode laser spectroscopy (TDLS): Review on state-of-the-art metrology for demanding species concentration, temperature and pressure measurement tasks (ProcessEng Engineering2008).
- [14] C. Schulz, A. Dreizler, V. Ebert und J. Wolfrum, *Combustion Diagnostics* (Springer Berlin Heidelberg2007). in Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics, C. Tropea, A. L. Yarin, und J. F. Foss, Hrsg., S. 1241-1315.
- [15] K. Kohse-Höinghaus und J. B. Jeffries, *Applied Combustion Diagnostics* (Taylor and Francis Group2002).
- [16] J. Wolfrum, T. Dreier, V. Ebert und C. Schulz, *Laser-Based Combustion Diagnostics* (John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, UK2006). in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers, Hrsg.
- [17] H. Teichert, T. Fernholz und V. Ebert, Simultaneous in situ measurement of CO, H₂O, and gas temperatures in a full-sized coal-fired power plant by near-infrared diode lasers, *Appl. Opt.*, **42** (2003) 2043–2051.
- [18] V. Ebert, T. Fernholz, C. Giesemann, H. Pitz, H. Teichert, J. Wolfrum und H. Jaritz, Simultaneous diode-laser-based in situ detection of multiple species and temperature in a gas-fired power plant, *Proc. Combust. Inst.*, **28** (2000) 423–430.
- [19] P. Ortwein, W. Woiwode, S. Fleck, M. Eberhard, T. Kolb, S. Wagner, M. Gisi und V. Ebert, Absolute diode laser-based in situ detection of HCl in gasification processes, *Exp. Fluids*, **49** (2010) 961–968.
- [20] S. Wagner, M. Klein, T. Kathrotia, U. Riedel, T. Kissel, A. Dreizler und V. Ebert, Absolute, spatially resolved, in situ CO profiles in atmospheric laminar counter-flow diffusion flames using 2.3 μm TDLAS, *Appl. Phys. B*, **109** (2012) 533–540.
- [21] J. T. Liu, G. B. Rieker, J. B. Jeffries, M. R. Gruber, C. D. Carter, T. Mathur und R. K. Hanson, Near-infrared diode laser absorption diagnostic for temperature and water vapor in a scramjet combustor, *Appl. Opt.*, **44** (2005) 6701–6711.
- [22] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson und A.Y. Cho, Quantum cascade laser, *Science*, **264** (1994) 553–556.

- [23] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Ilegems, E. Gini und H. Melchior, Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature, *Science*, **295** (2002) 301–305.
- [24] B. W. M. Moeskops, S. M. Cristescu und F. J. M. Harren, Sub-part-per-billion monitoring of nitric oxide by use of wavelength modulation spectroscopy in combination with a thermoelectrically cooled, continuous-wave quantum cascade laser, *Opt. Lett.*, **31** (2006) 823.
- [25] L. Joly, C. Robert, B. Parvitte, V. Catoire, G. Durry, G. Richard, B. Nicoullaud und V. Zéninari, Development of a spectrometer using a continuous wave distributed feedback quantum cascade laser operating at room temperature for the simultaneous analysis of n₂o and ch₄ in the earth's atmosphere, *Appl. Opt.*, **47** (2008) 1206.
- [26] R. Provencal, M. Gupta, T.G. Owano, D.S. Baer, K.N. Ricci, A. O'Keefe und J.R. Podolske, Cavity-enhanced quantum-cascade laser-based instrument for carbon monoxide measurements, *Appl. Opt.*, **44** (2005) 6712.
- [27] Y. Ma, R. Lewicki, M. Razeghi und F. K. Tittel, Qepas based ppb-level detection of co and n₂o using a high power cw dfb-qcl, *Opt. Exp.*, **21** (2013) 1008.
- [28] A. A. Kosterev, F. K. Tittel, R. Köhler, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, A. Y. Cho, S. Wehe und M. G. Allen, Thermoelectrically cooled quantum-cascade-laser-based sensor for the continuous monitoring of ambient atmospheric carbon monoxide, *Appl. Opt.*, **41** (2002) 1169.
- [29] D. D. Nelson, J. B. McManus, S.C. Herndon, J. H. Shorter, M.S. Zahniser, S. Blaser, L. Hvoz-dara, A. Muller, M. Giovannini und J. Faist, Characterization of a near-room-temperature, continuous-wave quantum cascade laser for long-term, unattended monitoring of nitric oxide in the atmosphere, *Opt. Lett.*, **31** (2006) 2012.
- [30] X. Chao, J.B. Jeffries und R.K. Hanson, Development of laser absorption techniques for real-time, in-situ dual-species monitoring (no/nh₃, co/o₂) in combustion exhaust, *Proc. Combust. Inst.*, **34** (2012) 3583.
- [31] R. M. Spearrin, C. S. Goldenstein, I. A. Schultz, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Simultaneous sensing of temperature, co, and co₂ in a scramjet combustor using quantum cascade laser absorption spectroscopy, *Appl. Phys. B*, **117** (2014) 689.
- [32] J. Vanderover und M.A. Oehlschlaeger, A mid-infrared scanned-wavelength laser absorption sensor for carbon monoxide and temperature measurements from 900 to 4000 k, *Appl. Phys. B*, **99** (2010) 353–362.

- [33] W. Ren, A. Farooq, D. Davidson und R. Hanson, Co concentration and temperature sensor for combustion gases using quantum-cascade laser absorption near $4.7 \mu\text{m}$, *Appl. Phys. B*, **107** (2012) 849–860.
- [34] R. S. M. Chrystie, E. F. Nasir und A. Farooq, Ultra-fast and calibration-free temperature sensing in the intrapulse mode, *Opt. Lett.*, **39** (2014) 6620.
- [35] M. Hübner, D. Marinov, O. Guaitella, A. Rousseau und J. Röpcke, On time resolved gas temperature measurements in a pulsed plasma using quantum cascade laser absorption spectroscopy, *Meas. Sci. Technol.*, **23** (2012) 115602.
- [36] P. Nau, J. Koppmann, A. Lackner, K. Kohse-Höinghaus und A. Brockhinke, Quantum cascade laser-based mir spectrometer for the determination of co and co2 concentrations and temperature in flames, *Appl. Phys. B*, **118** (2015) 361.
- [37] Y. Tan, C. G. Fotache und C. K. Law, Effects of no on the ignition of hydrogen and hydrocarbons by heated counterflowing air, *Combustion and Flame*, **119** (1999) 346–355.
- [38] R.F. Kazarinov und R.A. Suris, Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice, *Soviet Physics Semiconductors-USSR*, **5** (1971) 707–708.
- [39] A.Y. Cho und J.R. Arthur, Molecular beam epitaxy, *Progress in Solid State Chemistry*, **10** (1975) 157–191.
- [40] A.Y. Cho, Advances in molecular-beam epitaxy (mbe), *Journal of Crystal Growth*, **111** (1991) 1–13.
- [41] F. Capasso, Band-gap engineering - from physics and materials to new semiconductor-devices, *Science*, **235** (1987) 172–176.
- [42] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson und A.Y. Cho, Continuous wave operation of a vertical transition quantum cascade laser above $t=80 \text{ k}$, *Applied Physics Letters*, **67** (1995) 3057–3059.
- [43] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, S.-N.G. Chu und A.Y. Cho, High power mid-infrared ($\lambda \approx 5 \mu\text{m}$) quantum cascade lasers operating above room temperature, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) 3680–3682.
- [44] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. Beere, E. Linfield, A. Davies, D. Ritchie, R. Iotti und F. Rossi, Terahertz semiconductor-heterostructure laser, *Nature*, **417** (2002) 156–159.
- [45] J. Faist, *Quantum Cascade Lasers* (Oxford University Press 2013).

- [46] C. Mann, Entwurf und Charakterisierung von Quantenkaskadenlasern, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2004.
- [47] J.von Staden, Untersuchungen zur Rückkopplungsinterferometrie mit Quantenkaskadenlasern, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [48] H. Haug und H. Haken, Theory of noise in semiconductor laser emission, *Zeitschrift für Physik*, **204** (1967) 262–275.
- [49] C. Henry, Theory of the linewidth of semiconductor lasers, *IEEE J. Quantum Electron.*, **18** (1982) 259–264.
- [50] M. Osinski und J. Buus, Linewidth broadening factor in semiconductor lasers - an overview, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-32** (1987) 9–29.
- [51] K. Junghe, M. Lerttamrab, S. L. Chuang, C. Gmachl, D. L. Sivco, F. Capasso und A. Y. Cho, Theoretical and experimental study of optical gain and linewidth enhancement factor of type-i quantum-cascade lasers, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **40** (2004) 1663–1674.
- [52] M. S. Taubman, T. L. Myers, B. D. Cannon und R. M. Williams, Stabilization, injection and control of quantum cascade lasers, and their application to chemical sensing in the infrared, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60** (2004) 3457 – 3468.
- [53] T. Aellen, R. Maulini, R. Terazzi, N. Hoyler, M. Giovannini, J. Faist, S. Blaser und L. Hvoz-dara, Direct measurement of the linewidth enhancement factor by optical heterodyning of an amplitude-modulated quantum cascade laser, *Applied Physics Letters*, **89** (2006).
- [54] J. von Staden, T. Gensty, W. Elsässer, G. Giuliani und C. Mann, Measurements of the α factor of a distributed-feedback quantum cascade laser by an optical feedback self-mixing technique, *Opt. Lett.*, **31** (2006) 2574–2576.
- [55] N. Kumazaki, Y. Takagi, M. Ishihara, K. Kasahara, N. Akikusa und T. Edamura, First direkt observation of small linewidth enhancement factor of fabry-perot quantum cascade laser, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47** (2008) 1601–1608.
- [56] D. Weidmann, L. Joly, V. Parpillon, D. Courtois, Y. Bonetti, T. Aellen, M. Beck, J. Faist und D. Hofstetter, Free-running 9.1 μm distributed-feedback quantum cascade laser linewidth measurement by heterodyning with a c18o2 laser, *Opt. Lett.*, **28** (2003) 704–706.

- [57] M. Germer und M. Wolff, Quantum cascade laser linewidth investigations for high resolution photoacoustic spectroscopy, *Appl. Opt.*, **48** (2009) B80–B86.
- [58] T. Beyer, M. Braun, S. Hartwig und A. Lambrecht, Linewidth measurement of free-running, pulsed, distributed feedback quantum cascade lasers, *Journal of Applied Physics*, **95** (2004) 4551–4554.
- [59] L. Tombez, S. Schilt, D. Hofstetter und T. Südmeyer, Active linewidth-narrowing of a mid-infrared quantum cascade laser without optical reference, *Opt. Lett.*, **38** (2013) 5079–5082.
- [60] N. Mukherjee, R. Gol und C. Kumar N. Patel, Linewidth measurement of external grating cavity quantum cascade laser using saturation spectroscopy, *Applied Physics Letters*, **92** (2008).
- [61] T. Gensty, Untersuchungen des Intensitätsrauschens von Quantenkaskadenlasern in verschiedenen Konfigurationen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [62] N. Kumazaki Y. Takagi, M. Ishihara, K. Kasahara, A. Sugiyama, N. Akikusa und T. Edamura, Relative intensity noise measurements of 5 μm quantum cascade laser and 1.55 μm semiconductor laser, *Electronics Letters*, **44** (2008) 860.
- [63] T. Gensty und W. Elsässer, Semiclassical model for the relative intensity noise of intersubband quantum cascade laser, *Opt. Commun.*, **256** (2005) 171–183.
- [64] M. Yamanishi, T. Edamura und N. Akikusa und H. Kan, Theory of the intrinsic linewidth of quantum-cascade lasers: Hidden reason for the narrow linewidth and line-broadening by thermal photons, *J. Quantum Electron.*, **44** (2008) 12–29.
- [65] L. Tombez, S. Schilt, J. Di Francesco, T. Führer, B. Rein, T. Walther, G. Di Domenico, D. Hofstetter und P. Thomann, Linewidth of a quantum-cascade laser assessed from its frequency noise spectrum and impact of the current driver, *Applied Physics B*, **109** (2012) 407–414.
- [66] S. Borri, S. Bartalini, P. Cancio, I. Galli und G. Giusfredi, Quantum cascade lasers for high-resolution spectroscopy, *Opt. Eng.*, **49** (2010) 111122.
- [67] Ilia Sergachev, Richard Maulini, Alfredo Bismuto, Stéphane Blaser, Tobias Gresch, Yves Bidaux, Antoine Müller, Stéphane Schilt und Thomas Südmeyer, All-electrical frequency noise reduction and linewidth narrowing in quantum cascade lasers, *Opt. Lett.*, **39** (2014) 6411–6414.

- [68] S. Borri, S. Bartalini, P. C. Pastor, I. Galli, G. Giusfredi, D. Mazzotti, M. Yamanishi und P. De Natale, Frequency-noise dynamics of mid-infrared quantum cascade lasers, *IEEE J. Quantum Electron.*, **47** (2011) 3109–3111.
- [69] S. Schilt, L. Tombez, C. Tardy, A. Bismuto, S. Blaser, R. Maulini, R. Terazzi, M. Rochat und T. Südmeyer, An experimental study of noise in mid-infrared quantum cascade lasers of different designs, *Applied Physics B*, **119** (2015) 189–201.
- [70] L. Tombez, J. Di Francesco, S. Schilt, G. Di Domenico, J. Faist, P. Thomann und D. Hofstetter, Frequency noise of free-running 4.6 μm distributed feedback quantum cascade lasers near room temperature, *Opt. Lett.*, **36** (2011) 3109–3111.
- [71] F. Capasso, R. Paiella, R. Martini, R. Colombelli, Claire Gmachl, T.L. Myers, Matthew S. Taubman, R.M. Williams, C.G. Bethea, K. Unterrainer, Harold Y. Hwang, Deborah L. Sivco, Alfred Y. Cho, A.M. Sergent, H.C. Liu und Edward A. Whittaker, Quantum cascade lasers: ultrahigh-speed operation, optical wireless communication, narrow linewidth, and far-infrared emission, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **38** (2002) 511–532.
- [72] Gang Chen, Rainer Martini, Seong-wook Park, Clyde G. Bethea, I.-Chun A. Chen, P. D. Grant, R. Dudek und H. C. Liu, Optically induced fast wavelength modulation in a quantum cascade laser, *Applied Physics Letters*, **97** (2010) 011102.
- [73] A. Hangauer, G. Spinner, M. Nikodem und G. Wysocki, High frequency modulation capabilities and quasi single-sideband emission from a quantum cascade laser, *Opt. Express*, **22** (2014) 23439–23455.
- [74] F. Capasso, C. Gmachl, D.L. Sivco und A.Y. Cho, Quantum cascade lasers, *Physics Today by AIP Publishing*, **55** (2002) 34–40.
- [75] C. Sirtori, P. Kruck, S. Barbieri, P. Collot, J. Nagle, M. Beck, J. Faist und U. Oesterle, Gaas/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}$ as quantum cascade lasers, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3486–3488.
- [76] K. Ohtani und H. Ohno, An InAs-based intersubband quantum cascade laser, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, **41** (2002) L1279–L1280.
- [77] D. G. Revin, L. R. Wilson, E. A. Zibik, R. P. Green, J. W. Cockburn, M. J. Steer, R. J. Airey und M. Hopkinson, InGaAs/AlAs quantum cascade lasers, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 3992–3994.
- [78] Q. Yang, C. Manz, W. Bronner, C. Mann, L. Kirste, K. Köhler und J. Wagner, InGaAs/AlAs quantum cascade lasers operating up to 400 K, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 131107.

- [79] M. Rochat, D. Hofstetter, M. Beck und J. Faist, Long-wavelength ($\lambda \approx 16\mu\text{m}$) room-temperature, single-frequency quantum-cascade lasers on a bound-to-continuum transition, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 4271–4273.
- [80] S. Höfling, J. P. Reithmaier und A. Forchel, Gaas/algaas quantum cascade lasers, *Tech. Mess.*, **72** (2005) 366–373.
- [81] J. Faist, M. Beck, T. Aellen und E. Gini, Quantum-cascade lasers based on a bound-to-continuum transition, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 147–149.
- [82] S. Blaser, D. A. Yarekha, L. Hvozdar, Y. Bonetti, A. Müller, M. Giovannini und J. Faist, Room-temperature, continuous-wave, single-mode quantum-cascade lasers at $\lambda = 5.4\mu\text{m}$, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 041109.
- [83] C. Pflügl, W. Schrenk, S. Anders, G. Strasser, C. Becker, C. Sirtori, Y. Bonetti und A. Müller, High-temperature performance of gaas-based bound-to-continuum quantum-cascade lasers, *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003) 4698–4700.
- [84] L. Ajili, G. Scalari, J. Faist, H. Beere, E. Linfield, D. Ritchie und G. Davies, High power quantum cascade lasers operating at $\lambda \approx 87$ and $130\mu\text{m}$, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 3986–3988.
- [85] A. Tredicucci, F. Capasso, C. Gmachl, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, A. Y. Cho, J. Faist und G. Scamarcio, High-power inter-miniband lasing in intrinsic superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2388–2390.
- [86] G. Strasser, S. Gianordoli, L. Hvozdar, W. Schrenk, K. Unterrainer und E. Gornik, Gaas/algaas superlattice quantum cascade lasers at $\lambda \approx 13\mu\text{m}$, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 1345–1347.
- [87] S. Slivken, Z. Huang, A. Evans und M. Razeghi, High-power ($\lambda \approx 13\mu\text{m}$) quantum cascade lasers, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 4091–4093.
- [88] K. Unterrainer, R. Colombelli, C. Gmachl, F. Capasso, H. Y. Hwang, A. M. Sergent, D. L. Sivco und A. Y. Cho, Quantum cascade lasers with double metal-semiconductor waveguide resonators, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3060–3062.
- [89] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti und F. Rossi, Terahertz semiconductor-heterostructure laser, *Nature*, **417** (2002) 156–159.

- [90] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies und D. A. Ritchie, Low-threshold quantum-cascade lasers at 3.5 thz ($\lambda = 85\mu\text{m}$), *Opt. Lett.*, **28** (2003) 810–812.
- [91] S. Barbieri, J. Alton, S. S. Dhillon, H. E. Beere, M. Evans, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. Köhler, A. Tredicucci und F. Beltram, Continuous-wave operation of terahertz quantum-cascade lasers, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-39** (2003) 586–591.
- [92] N. Ulbrich, G. Scarpa, G. Bohm, G. Abstreiter und M. C. Amann, Intersubband staircase laser, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 4312–4314.
- [93] A. Friedrich, G. Bohm und M. C. Amann, Quantum-cascade lasers without injector regions operating above room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 161114.
- [94] A. Friedrich, G. Scarpa, G. Bohm und M. C. Amann, High performance injectorless quantum-cascade lasers, *Electron. Lett.*, **41** (2005) 529–531.
- [95] A. Tredicucci, F. Capasso, C. Gmachl, D. Sivco, A. Hutchinson und A. Cho, High performance interminiband quantum cascade lasers with graded superlattices, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 2101–2103.
- [96] M. A. Belkin, M. J. Fan, S. Hormoz, F. Capasso, S. Khanna, M. Lachab, A. Davies und E. Linfield, Terahertz quantum cascade lasers with copper metal-metal waveguides operating up to 178 k, *Optics Express*, **16** (2008) 3242–3248.
- [97] M. A. Belkin, M. J. Fan, S. Hormoz, F. Capasso, S. Khanna, M. Lachab, A. Davies und E. Linfield, Terahertz quantum cascade lasers operating up to 200 k with optimized oscillator strength and improved injection tunneling, *Optics Express*, **20** (2012) 3866–3876.
- [98] B. Leonhäuser-Rein, Untersuchung des Emissionsverhaltens von Quantenkaskadenlasern unter optischer Rückkopplung. Master Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [99] D. Hofstetter, J. Faist, M. Beck, A. Müller und U. Oesterle, Demonstration of high-performance 10.16 μm quantum cascade distributed feedback lasers fabricated without epitaxial regrowth, *Applied Physics Letters*, **75** (1999) 665–667.
- [100] D. Hofstetter, M. Beck, T. Aellen und J. Faist, High-temperature operation of distributed feedback quantum-cascade lasers at 5.3 μm , *Applied Physics Letters*, **78** (2001) 396–398.
- [101] C. Gmachl, A. Straub, R. Colombelli, F. Capasso, D. L. Sivco, A. M. Sergent und A. Y. Cho, Single-mode, tunable distributed-feedback and multiple-wavelength quantum cascade la-

- sers, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **38** (2002) 569–581.
- [102] A. Wittmann, Y. Bonetti, M. Fischer, J. Faist, S. Blaser und E. Gini, Distributed-feedback quantum-cascade lasers at 9 μm operating in continuous wave up to 423 k, *IEEE Photonics Technology Letters*, **21** (2009) 814–816.
- [103] W. Demtröder, *Molekülphysik* (Oldenbourg Verlag München 2013).
- [104] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie* (Wiley-VCH Verlag Weinheim 2003).
- [105] V. Ebert und J. Wolfrum, *Absorption* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001). in *Optical Measurements: Techniques and Applications* Hrsg. F. Mayinger, O. Feldmann.
- [106] S. Wagner, Ortsaufgelöste in situ Bestimmung absoluter CH_4 , H_2O , OH, CO und C_2H_2 Profile in laminaren Gegenstromflammen mittels Diodenlaser- und Cavity-Ring-down-Spektrometrie, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011.
- [107] O. Witzel, In-situ-Laserabsorptionsspektroskopie zur μs -schnellen Bestimmung von Spezieskonzentrationen und Temperaturen in Verbrennungsmotoren, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [108] I. I. Sobelman, L. A. Vainshtein und E. A. Yukov, *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1981).
- [109] J. Puerta und P. Martin, Three and four generalized lorentzian approximations for the voigt line shape, *Appl. Opt.*, **20** (1981) 3923–3928.
- [110] J. Humlicek, An efficient method for evaluation of the complex probability function: The voigt function and its derivatives, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **21** (1979) 309 – 313.
- [111] Y. Liu, J. Lin, G. Huang, Y. Guo und C. Duan, Simple empirical analytical approximation to the voigt profile, *J. Opt. Soc. Am. B*, **18** (2001) 666–672.
- [112] J.J. Olivero und R.L. Longbothum, Empirical fits to the voigt line width: A brief review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **17** (1977) 233 – 236.
- [113] L. Galatry, Simultaneous effect of doppler and foreign gas broadening on spectral lines, *Phys. Rev.*, **122** (1961) 1218–1223.
- [114] C. D. Boone, K. A. Walker und P. F. Bernath, Speed-dependent voigt profile for water vapor in infrared remote sensing applications, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative*

- Transfer*, **105** (2007) 525 – 532.
- [115] L. C. Philippe und R. K. Hanson, Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows, *Appl. Opt.*, **32** (1993) 6090–6103.
- [116] N. Kawahara, E. Tomita, A. Ohtsuki und Y. Aoyagi, Cycle-resolved residual gas concentration measurement inside a heavy-duty diesel engine using infrared laser absorption, *Proc. Combust. Inst.*, **33** (2011) 2903–2910.
- [117] G. B. Rieker, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments, *Appl. Opt.*, **48** (2009) 5546–5560.
- [118] M. P. Arroyo und R. K. Hanson, Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature, and line-shape parameters using a tunable ingaasp diode laser, *Appl. Opt.*, **32** (1993) 6104–6116.
- [119] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. LeRoy, G. Li, D. A. Long, O. Lyulin, C. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. Müller, O. Naumenko, A. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev und G. Wagner, The hitran 2012 molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **130** (2013) 4.
- [120] L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barber, H. Dothe, R. R. Gamache, A. Goldman, V. I. Perevalov, S. A. Tashkun und J. Tennyson, Hitemp, the high-temperature molecular spectroscopic database, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **111** (2010) 2139.
- [121] J. J. Moré, *The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory* (Springer Berlin Heidelberg 1978). in *Numerical Analysis*, Hrsg. G. A. Watson, S. 105-116.
- [122] P. Forster und V. Ramaswamy et al., Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, *Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (2007).
- [123] G. M. T. Chai, T. J. C. Hosea, N. E. Fox, K. Hild, A. B. Ikyo, I. P. Marko, S. J. Sweeney, A. Bachmann, S. Arafin und M.-C. Amann, Characterization of 2.3 μm gain-assisted-based vertical-cavity surface-emitting laser structures using photo-modulated reflectance, *Jour-*

- nal of Applied Physics*, **115** (2014).
- [124] K. M. Manfred, G. A. D. Ritchie, N. Lang, J. Röpcke und J. H. van Helden, Optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy with a 3.24 μm interband cascade laser, *Applied Physics Letters*, **106** (2015).
- [125] https://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=7062.
- [126] P. Jeroschewski, K. Haase, A. Trommer und P. Gruendler, Galvanic sensor for determination of hydrogen sulfide, *Electroanalysis*, **6** (2005) 769–772.
- [127] M. Jiang, P. Ning und Y. Shi, Determination of hydrogen sulfide in waste gas by gas chromatography, *Journal of Environment and Health*, **25** (2008) 1088–1089.
- [128] Nitrogen (fixed) - ammonia. 2009. in: United States Geological Survey: Mineral Commodity Summaries.
- [129] H. Ludvigsen, M. Tossavainen und M. Kaivola, Laser linewidth measurements using self-homodyne detection with short delay, *Optics Communications*, **155** (1998) 180 – 186.
- [130] G. Genty, A. Grohn, H. Talvitie, M. Kaivola und H. Ludvigsen, Analysis of the linewidth of a grating-feedback gaalas laser, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **36** (2000) 1193–1198.
- [131] G. Di Domenico, S. Schilt und P. Thomann, Simple approach to the relation between laser frequency noise and laser line shape, *Appl. Opt.*, **49** (2010) 4801–4807.
- [132] A. Fast, *Untersuchung und Kontrolle der Linienbreite von Quantenkaskadenlasern*. Master Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [133] D. W. Allan, Statistics of atomic frequency standards, *Proc. IEEE*, **54** (1966) 221–230.
- [134] P. Werle, R. Muecke und F. Slemr, The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (tdlas), *Appl. Phys B*, **57** (1993) 131–139.
- [135] J. A. Barnes, A. R. Chi, L. S. Cutler, D. J. Healey, D. B. Leeson, T. E. McGunigal, J. A. Mullen, W. L. Smith, R. L. Sydor, R. F. C. Vessot und G. M. R. Winkler, Characterization of frequency stability, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **IM-20** (1971) 105–120.
- [136] K.C. Smyth, J.H. Miller, R.C. Dorfman, W.G. Mallard und R.J. Santoro, Soot inception in a methane/air diffusion flame as characterized by detailed species profiles, *Combust. Flame*, **62** (1985) 157.

- [137] <http://www.fire.nist.gov/fire/flamedata/profiles.htm>.
- [138] J.H. Miller, S. Elreedy, B. Ahvazi, F. Woldu und P. Hassanzadehi, Tunable diode laser measurement of carbon monoxide concentration and temperature in a laminar methane-air diffusion flame, *Appl. Opt.*, **32** (1993) 6082.
- [139] S. Wagner, B. T. Fisher, J. W. Fleming und V. Ebert, Tdlas-based in situ measurement of absolute acetylene concentrations in laminar 2d diffusion flames, *Proc. Combust. Inst.*, **32** (2009) 839.
- [140] A. Fried, B. Henry, B. Wert, S. Sewell und J.R. Drummond, Laboratory, ground-based, and airborne tunable diode laser systems: performance characteristics and applications in atmospheric studies, *Applied Physics B*, **67** (1998) 317–330.
- [141] R. Cabra, J.-Y. Chen, R. W. Dibble, A. N. Karpetis und R. S. Barlow, Lifted methane - air jet flames in a vitiated coflow, *Combust. Flame*, **143** (2005) 491–506.
- [142] P. R. Medwell, P. A. M. Kalt und B. B. Dally, Imaging of diluted turbulent ethylene flames stabilized on a jet in hot coflow (jhc) burner, *Combust. Flame*, **152** (2008) 100–113.
- [143] F. Eitel, Experimentelle Untersuchung der Selbstzündung von Kohlenwasserstoffen in nicht-vorgemischten turbulenten Strömungen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2015.
- [144] J. Warnatz, U. Maas und R. W. Dibble, *Verbrennung* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001).
- [145] A. Dreizler, private communication, 2013.
- [146] M. Katsuki und T. Hasegawa, The science and technology of combustion in highly preheated air, *Symposium (International) on Combustion*, **27** (1998) 3135 – 3146.
- [147] R. M. Spearrin, I. A. Schultz, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Laser absorption of nitric oxide for thermometry in high-enthalpy air, *Measurement Science and Technology*, **25** (2014) 125103.
- [148] K. Vahala und A. Yariv, Detuned loading in coupled cavity semiconductor lasers - effect on quantum noise and dynamics, *Applied Physics Letters*, **45** (1984) 501–503.
- [149] C. Juretzka, Untersuchungen zum Intensitäts- und Frequenzrauschen von Quantenkaskadenlasern. Master Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.

- [150] M. A. Newkirk und K. J. Vahala, Amplitude-phase decorrelation: a method for reducing intensity noise in semiconductor lasers, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **27** (1991) 13–22.
- [151] C. Juretzka, S. Breuer, L. Drzewietzki, F. Schad, M. Carras und W. Elsässer, 9.5 db relative intensity noise reduction in quantum cascade laser by detuned loading, *Electronics Letters*, **49** (2013) 1548–1550.
- [152] F. Michel, C. Juretzka, M. Carras und W. Elsässer, 30% improvement in absorption spectroscopy detectivity achieved by the detuned loading of a quantum cascade laser, *Opt. Lett.*, **39** (2014) 6351–6354.
- [153] K. Kohsehoinghaus, Laser techniques for the quantitative detection of reactive intermediates in combustion systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, **20** (1994) 203–279.
- [154] C. Schulz und 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.
- [155] A.R. Masri, R.W. Dibble und R.S. Barlow, The structure of turbulent nonpremixed flames revealed by raman-rayleigh-lif measurements, *Progress in Energy and Combustion Science*, **22** (1996) 307 – 362.
- [156] R. Cabra, T. Myhrvold, J.Y. Chen, R.W. Dibble, A.N. Karpetsis und R.S. Barlow, Simultaneous laser raman-rayleigh-lif measurements and numerical modeling results of a lifted turbulent H_2/N_2 jet flame in a vitiated coflow, *Proceedings of the Combustion Institute*, **29** (2002) 1881 – 1888.
- [157] P. C. Miles, Raman line imaging for spatially and temporally resolved mole fraction measurements in internal combustion engines, *Appl. Opt.*, **38** (1999) 1714–1732.
- [158] Q.V. Nguyen, R.W. Dibble, C.D. Carter, G.J. Fiechtner und R.S. Barlow, Raman-lif measurements of temperature, major species, OH, and {NO} in a methane-air bunsen flame, *Combustion and Flame*, **105** (1996) 499 – 510.
- [159] S. Roy, Ja. R. Gord und A. K. Patnaik, Recent advances in coherent anti-stokes raman scattering spectroscopy: Fundamental developments and applications in reacting flows, *Progress in Energy and Combustion Science*, **36** (2010) 280 – 306.
- [160] R. D. Hancock, K. E. Bertagnolli und R. P. Lucht, Nitrogen and hydrogen {CARS} temperature measurements in a hydrogen/air flame using a near-adiabatic flat-flame burner,

Combustion and Flame, **109** (1997) 323 – 331.

- [161] T. Lang, M. Motzkus, H. M. Frey und P. Beaud, High resolution femtosecond coherent anti-stokes raman scattering: Determination of rotational constants, molecular anharmonicity, collisional line shifts, and temperature, *The Journal of Chemical Physics*, **115** (2001) 5418–5426.
- [162] L. A. Kranendonk, A. W. Caswell, A. M. Myers und S. T. Sanders, Wavelength-agile laser sensors for measuring gas properties in engines, *SAE Technical Paper*, **01** (2003) 1116.
- [163] M. G. Allen, Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows, *Measurement Science and Technology*, **9** (1998) 545.
- [164] N. Docquier und S. Candel, Combustion control and sensors: a review, *Progress in Energy and Combustion Science*, **28** (2002) 107 – 150.
- [165] R. M. Mihalcea, D. S. Baer und R. K. Hanson, Diode laser sensor for measurements of co, co₂, and ch₄ in combustion flows, *Appl. Opt.*, **36** (1997) 8745–8752.
- [166] S. T. Sanders, J. Wang, J. B. Jeffries und R. K. Hanson, Diode-laser absorption sensor for line-of-sight gas temperature distributions, *Appl. Opt.*, **40** (2001) 4404–4415.
- [167] F. Michel, A. Dreizler und W. Elsässer. Qclas-based sensor for co concentration and temperature determination in laminar methane/air diffusion flames, Submitted in *Appl. Phys. B*.
- [168] F. Eitel, J. Pareja, D. Geyer, A. Johchi, F. Michel, W. Elsässer und A. Dreizler, A novel plasma heater for auto-ignition studies of turbulent non-premixed flows, *Experiments in Fluids*, **56** (2015) 186.

Publikationen

Publikationen in international, begutachteten Fachzeitschriften

- F. Michel, A. Dreizler und W. Elsässer, *QCLAS-based sensor for CO concentration and temperature determination in laminar methane/air diffusion flames*. Eingereicht in Applied Physics B.
- F. Eitel, J. Pareja, D. Geyer, A. Johchi, F. Michel, W. Elsässer und A. Dreizler, *A novel plasma heater for auto-ignition studies of turbulent non-premixed flows*. Experiments in Fluids 56, 186 (2015)
- F. Michel, C. Juretzka, M. Carras und W. Elsässer, *30% improvement in absorption spectroscopy detectivity achieved by the detuned loading of a quantum cascade laser*. Optics Letters 39, 6351 (2014)
- C. Juretzka, S. Breuer, L. Drzewietzki, F. Schad, M. Carras und W. Elsässer, *9.5 dB relative intensity noise reduction in quantum cascade laser by detuned loading*. Electronics Letters 49, 1548 (2013)
- B. Leonhäuser-Rein, L. Drzewietzki, F. Schad und W. Elsässer, *Investigations of mode beat frequencies of external cavity semiconductor lasers*. Applied Physics B 113, 215 (2013)

Tagungsbeiträge

- F. Michel, C. Juretzka, S. Breuer, L. Drzewietzki, M. Carras und W. Elsässer, *Relative intensity noise reduction in QCL by detuned loading and its potential in spectroscopy*. International Conference on Semiconductor Mid-IR Materials and Optics SMMO 2014, Marburg
- A. Fast, F. Michel, L. Drzewietzki, C. Juretzka und W. Elsässer, *Investigation of the Linewidth of Quantum Cascade Lasers*. International Conference on Semiconductor Mid-IR Materials and Optics SMMO 2014, Marburg

- C. Juretzka, S. Breuer, L. Drzewietzki, F. Michel, M. Carras und W. Elsässer, *Self-injection of quantum cascade lasers for relative intensity noise reduction*. International Conference on Semiconductor Mid-IR Materials and Optics SMMO 2014, Marburg (Poster)
- A. Fast, C. Juretzka, F. Michel, M. Carras und W. Elsässer, *Taming the Noise: Some News on the Noise Properties of Quantum Cascade Lasers*. 20 Years of Quantum Cascade Laser Anniversary Workshop 2014, Zürich (Poster)
- F. Schad, F. Eitel, S. Wagner, A. Dreizler und W. Elsässer, *A Quantum Cascade Laser based Mid-Infrared Sensor for the Detection of Carbon Monoxide and Nitrous Oxide in the Jet of a Microwave Plasma preheated Auto-Ignition Burner*. Conference on Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO) 2013, München (Poster)
- F. Schad, F. Eitel, S. Wagner, A. Dreizler und W. Elsässer, *A Quantum Cascade Laser based Spectrometer at 4.5 μm for the Characterization of a Microwave Plasma preheated Auto-Ignition Burner*. 41st Infrared Colloquium 2013, Freiburg
- F. Schad, W. Elsässer und A. Dreizler, *Detection of CO and N₂O in the exhaust of a combustion engine with a DFB Quantum Cascade Laser*. DPG Frühjahrstagung 2012, Berlin (Poster)

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen beigetragen, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

- Herrn Prof. Dr. Wolfgang Elsässer danke ich für die Betreuung meiner Doktorarbeit, der steten Unterstützung zu dessen Gelingen und der Möglichkeit zur eigenständigen Umsetzung meiner Ideen. Weiterhin danke ich für die Gelegenheit im Rahmen meiner Zeit als Doktorand in der AG HLO an vielen spannenden Projekten mitgewirkt haben zu können (CSI, CLARITY, LOEWE STT).
- Herrn Prof. Dr. Andreas Dreizler danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und den teils regen Email-Verkehr zu fachlichen Themen.
- Ich danke Dr. Steven Wagner für den hilfreichen Austausch und die wertvollen Tipps rund um die TDLAS sowie Dr. Felix Eitel für die Begleitung der Messkampagnen am Fachgebiet RSM.
- Allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AG Halbleiteroptik gilt mein herzlichster Dank für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre. Im Besonderen seien an dieser Stelle erwähnt: Till für das angenehme Büroklima, Stefan für die kreativen Ideen und die Überlassung des ein oder anderen Salats, Lukas als kompetentesten 'Mann für alle Fälle', Andreas Mo. für die Mensa-Unterhaltungen und Carsten und Arthur für die gute Zusammenarbeit. Sébastien, Robert, Christoph, Oleg und Andreas Ma. danke ich für die entspannten Boulder-Trips.
- Herrn Rök und Herrn Baumann danke ich für die Hilfestellungen bei allen elektronischen 'Problemchen'. Herrn Weick und der feinmechanischen Werkstatt am IAP danke ich für die Fertigung ausgezeichneter mechanischer Komponenten.
- Ein besonderer Dank gilt der temperamentvollen guten Seele der Gruppe, Maria Musso, an die ich mich stets bei administrativen Fragen wenden konnte.

Meiner gesamten Familie gebührt mein größter Dank. Im Besonderen danke ich meiner Frau Sarah aus tiefstem Herzen für ihren bedingungslosen Rückhalt, den täglichen Zuspruch - manchmal auch ohne Worte - und die vielen unbeschreiblich schönen Stunden. Meiner Tochter Lienne danke ich für ihr Lachen - und ihr Weinen, weil es einfach zum Leben dazugehört. Sie war mein größter Lehrmeister in den letzten Jahren.