

# **Optimierung nicht-linearer laserbasierter Messmethoden zur Charakterisierung von reaktiven Strömungen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Jonas Immanuel Hölzer, M. Sc.

eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Siegen

Siegen 2024



Betreuer und erster Gutachter  
Prof. Dr.-Ing. Thomas Seeger  
Universität Siegen

Zweiter Gutachter  
Prof. Dr.-Ing. Johannes Kiefer  
Universität Bremen

Tag der mündlichen Prüfung  
9. Juli 2024



## **Widmung:**

Diese Dissertation ist meiner Großmutter Erika Zezulak (\*31.08.1933, † 22.06.2020), meiner Tante Katrin Hölzer (\*31.01.1962, †11.05.2021), meinem Vater Thomas Hölzer (\*24.01.1958 †30.09.2021) und meinem Großvater Lothar Hölzer (\*12.12.1932 †11.06.2023) gewidmet, die den Beginn und die Entwicklung dieser Arbeit mit großem Interesse verfolgt haben, aber deren Fertigstellung nicht mehr miterleben können.



**Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand als Promotionsschrift am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik Siegen an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Universität Siegen. Die Arbeit wurde zum Teil mit finanzieller Unterstützung der DFG im Rahmen des Projekts SE 804/6-1 angefertigt. Dem Zentrum für Sensorsysteme (ZESS) der Universität Siegen danke für ich ein Stipendium zu Beginn meiner Tätigkeit. Des Weiteren danke ich der LeitmarktAgentur.NRW und den beteiligten Firmen für die Unterstützung im Rahmen eines Leitmarkt EFRE Projekts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Seeger für die Betreuung dieser Forschungsarbeit. Hervorheben möchte ich zum einen die exzellente wissenschaftliche Betreuung, die ihren Ausdruck in unzähligen ergiebigen Diskussionen, Gesprächen, Denkansätzen und Anregungen fand. Außerdem danke ich ihm für die Bereitstellung der Finanzierung meiner Tätigkeit. Zum anderen hatte Herr Seeger auch immer ein offenes Ohr in persönlichen Anliegen und war mir ein Mentor und Ansprechpartner.

Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. Johannes Kiefer für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Meinen Kollegen am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik danke ich für die stets gute, zielgerichtete Zusammenarbeit und das gute Miteinander. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang meinem Vorgänger Herrn Christian Meißner für die kompetente Einführung in die CARS-Spektroskopie während meiner Masterarbeit am Lehrstuhl und zu Beginn meiner Tätigkeit. Die gute Zusammenarbeit an verschiedenen Projekten hat maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Meinem langjährigen Bürokollegen Herrn Jürgen Wultschner möchte ich für die vielen anregenden, erheiternden Gespräche und die schöne gemeinsame Zeit im Büro, wie auch für den Gedankenaustausch in Videocalls während des Lockdowns danken. Ihm und Herrn Evaggelos Sidiropoulos danke ich für die fachliche Unterstützung bei Konstruktionsaufgaben, ebenso wie für die regelmäßige Erinnerung an die Wichtigkeit von ausreichender Nahrungsaufnahme zur Mittagszeit. Meinem neuen Bürokollegen Herrn Fabian Rösner danke ich neben den angenehmen Gesprächen insbesondere für das zur Verfügung stellen seines Kaffeevollautomaten der die Schlussphase dieser Arbeit sehr unterstützte.

Herrn Dr.-Ing. Ingo Schmitz, Herrn Manfred Ulrich Göbel, Herrn Klaus Dreier danke ich für die rat- und tatkräftige Unterstützung rund um die experimentellen Arbeiten und gemeinsam mit Frau Petra Hatzig für die vielen anregenden und motivierenden fachlichen, sowie persönlichen Gespräche, auch dank derer ich mich am Lehrstuhl sehr wohlfühlt habe.

Ich danke Herrn Vitali Bondarenko und Herrn Henry Kipsang Misoi für die große Unterstützung bei der experimentellen Arbeit unter schwierigen Lockdown-Bedingungen im Rahmen ihrer Bachelor- bzw. Masterarbeit und darüber hinaus.

Teile der Ergebnisse in dieser Arbeit entstanden in Zusammenarbeit mit Dr. rer. nat. Dimitrii N. Kozlov vom Prokhorov Institut für Allgemeine Physik der Russischen Akademie der Wissenschaften, Moskau, Russland. Ihm danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor während zweier Besuche in Siegen und die regen wissenschaftlichen Beratungen über E-Mail seither.

Ich möchte mich bei allen studentischen Hilfskräften am Lehrstuhl für ihre vielfältige Unterstützung im Rahmen ihrer Tätigkeit bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Familie für ihren Rückhalt, ihre Unterstützung und das Rückenfreihalten, aber auch für die Motivation und nötigenfalls Ablenkung und Entlastung in schwierigen Phasen.

Auch danke ich meinem Freundeskreis für Zerstreuung, Spaß und Ausgleich abseits der Arbeit.

Marie danke ich für ihre unvergleichliche Art mir beizustehen, ihre Geduld und ihr Einfühlungsvermögen und die schöne Zeit neben der Arbeit.



## Kurzdarstellung

In dieser Arbeit werden Weiterentwicklungen zweier vierwellenmischungsbasierter Lasermess-techniken, der rotations-kohärenten anti-Stokes Raman Spektroskopie (RCARS) und der Laserinduzierten Gitter Technik (LIG), für die Diagnostik reaktiver Ströme vorangetrieben und vorgestellt. Die Verfahren zielen auf eine Optimierung hinsichtlich der Anwendbarkeit und Genauigkeit der Lasermessverfahren gegenüber den bislang verfügbaren Methoden ab.

Für die Diagnostik von Verbrennungsverfahren mit Sauerstoff als Probemolekül mittels der RCARS-Diagnostik werden die temperatur- und kollisionspartnerabhängigen S-Zweig Raman-Linienbreiten bestimmt. Diese werden in Konturanpassungsverfahren zur Bestimmung von Temperatur, Spezieskonzentration und Druck verwendet. Die Verwendung der bislang verfügbaren Q-Zweig Linienbreiten und die Vernachlässigung der korrekten Stoßumgebung des Sauerstoffs führen zu Abweichungen bzw. Ungenauigkeiten in den bestimmten Größen. Daher werden S-Zweig Linienbreiten von reinem Sauerstoff, Sauerstoff in Luft und in Mischung mit  $\text{CO}_2$  in einem Temperaturbereich von 295 K bis 1900 K mithilfe der zeitaufgelösten RCARS-Technik bestimmt. Hierzu ist der Einfluss des elektronischen Tripletgrundzustands des Sauerstoffs auf den Zeitverlauf der Signalintensität zu berücksichtigen und ein neues Auswerteverfahren zu entwickeln. Zudem sollen die S-Zweig Linienbreiten von  $\text{CO}_2$  in der Mischung mit Sauerstoff bestimmt werden, um zukünftig die genaue Diagnostik von Oxyfuel-Brennverfahren mit der RCARS-Technik zu ermöglichen.

Für die LIGS-Diagnostik in der Untersuchung reaktiver Ströme und Mischungsvorgänge wird häufig die leicht erhältliche Schallgeschwindigkeit als Messgröße herangezogen. Diese hängt jedoch multiparametrisch an Stoffdaten und thermodynamischen Zustandsgrößen, die unter großem Aufwand aus der gleichen LIGS-Messung erhalten werden können. In dieser Arbeit sollen daher Verfahren entwickelt werden, wie weitere Signalbeiträge, die in derselben LIGS-Messung mitgemessen werden, für die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Parameter genutzt werden können. Dies sind zum einen die direkte Zweifarben-Vierwellenmischung (TCFWM) in  $\text{CO}_2$  in Gasmischungen mit Stickstoff und zum anderen ein thermischer Signalbeitrag durch Pumpstrahlabsorption und anschließende Thermalisierung in Ammoniak-Stickstoff Mischungen. Für beide Prozesse wird jeweils ein physikalisches Modell entwickelt, das durch Einsetzen der jeweiligen stoffspezifischen Daten kalibrationsfrei auf andere Messobjekte angepasst werden kann.



**Abstract**

In this work advancements of two four-wave mixing based laser measurement techniques, the rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (RCARS) and the laser-induced grating technique (LIG), for the diagnostic of reactive flows are presented. The developed approaches aim at optimizing the diagnostic techniques regarding applicability and accuracy as compared to the so far available methods.

For the study of oxygen as a probe molecule in combustion processes using the RCARS-technique the temperature and collider dependent S-branch Raman linewidths are determined. These are required in contour-fitting algorithms for the determination of temperature, species concentration and pressure. So far, the use of the only available Q-branch linewidths and the neglect of the proper gas phase collision partners result in deviations and inaccuracies of the obtained thermodynamic conditions. Therefore, the S-branch Raman linewidths of pure oxygen, oxygen in air and a defined mixture with CO<sub>2</sub> are determined in a temperature range from 295K to 1900K applying the time resolved RCARS-technique. To this end the influence of the triplet electronic ground state of oxygen on the temporal evolution of the signal intensity need to be considered and a novel evaluation procedure needs to be developed. Furthermore, the S-branch linewidths of CO<sub>2</sub> in the mixture with oxygen are to be determined to allow for accurate diagnostics of oxyfuel-combustion processes using RCARS-diagnostics in the future.

In application of the LIGS-technique for the diagnostics of reactive flows and mixture formation processes, the evaluation is often based on the easily obtainable sound velocity. The sound velocity, however, exhibits multiparametric dependences on substance data and thermodynamic conditions, which are included in the same LIG signal profile, but are tedious to extract. Hence, in this work procedures are developed, which make use of additional signal contributions recorded within the same LIGS-measurement, to facilitate simultaneous determination of multiple thermodynamic parameters. These are on the one hand a direct two-color four-wave mixing (TCFWM) signal contribution in CO<sub>2</sub> in mixture with nitrogen and on the other hand a thermal signal contribution which is generated by pump-laser absorption and subsequent heat release in ammonia-nitrogen gas mixtures. For both process a physical model is developed, which allows application of these methods for different gas mixtures by inserting the respective substance data into the model.



**Veröffentlichungsverzeichnis**

Folgende begutachteten Journalartikel und Tagungsbände sind im Zeitraum der Bearbeitung dieser Arbeit entstanden:

Begutachtete Journalartikel

J. I. Hölzer, C. Meißner, and T. Seeger

Oxygen rotational Raman linewidth determination considering nonmonoexponential decoherence behavior

J. Raman Spectrosc. 50, 1260–1267 (2019).

C. Meißner, J. I. Hölzer, and T. Seeger

Determination of  $N_2-N_2$  and  $N_2-O_2$  S-branch Raman linewidths using time-resolved picosecond pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering

Appl. Opt. 58, C47–C54 (2019).

J. Emmert, H. Schneider, C. Meißner, E. Sidiropoulos, J. I. Hölzer, T. Seeger, B. Böhm, A. Dreizler, and S. Wagner

Characterization of temperature distributions in a swirled oxy-fuel coal combustor using tomographic absorption spectroscopy with fluctuation modelling

Appl. Energy Combust. Sci. 6, 100025 (2021).

J. I. Hölzer, C. Meißner, and T. Seeger

Improvement of the coherent model function for S-branch Raman linewidth determination in oxygen

Appl. Opt. 60, C76 (2021).

C. Meißner, H. Schneider, E. Sidiropoulos, J. I. Hölzer, T. Heckmann, B. Böhm, A. Dreizler, and T. Seeger

Investigation on wall and gas temperatures inside a swirled oxy-fuel combustion chamber using thermographic phosphors,  $O_2$  rotational and vibrational CARS

Fuel 289, 119787–119796 (2021).

H. Misoi, J. I. Hölzer, and T. Seeger

Temperature dependent determination of the S-branch Raman linewidths of oxygen and carbon dioxide in an oxyfuel relevant mixture

Appl. Opt. 60, 4410 (2021).

J. I. Hölzer, D. N. Kozlov, and T. Seeger

Single-measurement determination of molar fraction and temperature of binary gas mixtures from combined laser induced grating and four-wave mixing signals

in ATHENA Research Book, Volume 1, J. Györkö, et al., eds., 1st Edition (University of Maribor Press, 2022), pp. 265–269.

J. I. Hölzer, D. N. Kozlov, and T. Seeger

Two-color four-wave mixing contribution to an electrostrictive laser-induced grating signal in  $CO_2-N_2$  mixtures and gas diagnostics

Appl. Opt. 62, 8115 (2023).

Begutachtete Tagungsbände:

C. Meißner, J. Hölzer, and T. Seeger

Determination of  $O_2$ - $O_2$  S-branch Raman linewidths using time resolved picosecond pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering  
in Imaging and Applied Optics 2018 (3D, AO, AIO, COSI, DH, IS, LACSEA, LS&C, MATH, pcAOP) (OSA, 2018), p. LW2C.5.

J. I. Hölzer, C. Meißner, and T. Seeger

Modification of the coherent model function for S-branch Raman linewidth determination in oxygen  
in Optical Sensors and Sensing Congress (OSA, 2020), p. LM2A.6.

J. I. Hölzer, D. N. Kozlov, and T. Seeger

Simultaneous multiparameter evaluation from laser-induced grating experiments  
in Optical Sensors and Sensing Congress (OSA, 2022), p. LW3D.4.

**Inhaltsverzeichnis**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Danksagung</b> .....   | <b>I</b>   |
| <b>Kurzdarstellung</b> .....                                    | <b>III</b> |
| <b>Abstract</b> .....   | <b>V</b>   |
| <b>Veröffentlichungsverzeichnis</b> .....                       | <b>VII</b> |
| <br>  |            |
| <b>0 Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis</b> .....         | <b>XI</b>  |
| <br>  |            |
| <b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....                       | <b>1</b>   |
| <br>  |            |
| <b>2 Theorie von Spektroskopie und Vierwellenmischung</b> ..... | <b>5</b>   |
| 2.1 Molekülspektroskopie.....                                   | 5          |
| 2.2 Vierwellenmischung.....                                     | 9          |
| 2.2.1 Physikalische Beschreibung.....                           | 10         |
| 2.2.2 Polarisationsabhängigkeit.....                            | 13         |
| <br>  |            |
| <b>3 Kohärente anti-Stokes Raman Streuung</b> .....             | <b>19</b>  |
| 3.1 Stand der Forschung und Problemstellung.....                | 19         |
| 3.2 Theorie der CARS-Spektroskopie.....                         | 23         |
| 3.2.1 Phasenanpassung.....                                      | 25         |
| 3.2.2 Linienbreiten.....  | 27         |
| 3.2.3 Zeitaufgelöste Linienbreitenmessung.....                  | 30         |
| 3.3 Experimentalteil.....                                       | 32         |
| 3.3.1 Optischer Aufbau.....                                     | 32         |
| 3.3.2 Rohrofen und Mischungspräparation.....                    | 35         |
| 3.3.3 Linienbreiten Code.....                                   | 36         |
| 3.3.4 CARS-Temperaturauswertung.....                            | 38         |
| 3.4 Ergebnisse und Diskussion.....                              | 39         |
| 3.4.1 Raman-Linienbreitenbestimmung in reinem Sauerstoff.....   | 39         |
| 3.4.2 Auswirkungen auf die Thermometrie.....                    | 49         |
| 3.4.3 Linienbreitenbestimmung in Mischungen von Sauerstoff..... | 51         |
| 3.4.4 Linienbreitenbestimmung für die Oxyfuel-Diagnostik.....   | 55         |
| 3.5 CARS-Zusammenfassung.....                                   | 61         |
| <br>  |            |
| <b>4 Laserinduzierte Gitter Technik</b> .....                   | <b>63</b>  |
| 4.1 Stand der Forschung und Problemstellung.....                | 63         |
| 4.2 Theorie.....  | 65         |
| 4.3 Experimentalteil.....                                       | 70         |
| 4.3.1 Aufbau.....   | 70         |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.3.2    | Datenaufbereitung und -auswertung .....                  | 72         |
| 4.4      | Ergebnisse und Diskussion .....                          | 74         |
| 4.4.1    | Zweifarbenvierwellenmischung in CO <sub>2</sub> .....    | 74         |
| 4.4.2    | Konzentrationsbestimmung mit TCFWM und LIG .....         | 82         |
| 4.4.3    | Ausnutzen eines geringen thermischen Signalanteils ..... | 93         |
| 4.4.4    | Fourier-Analyse des thermischen Signalbeitrags.....      | 104        |
| 4.5      | LIGS-Zusammenfassung.....                                | 108        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>                | <b>110</b> |
| <b>6</b> | <b>Literaturverzeichnis.....</b>                         | <b>113</b> |



**0 Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis**

Englische Begriffe werden kursiv gesetzt. In der Regel werden in dieser Arbeit die in der Literatur etablierten aus dem Englischen abgeleiteten Abkürzungen verwendet. Formelzeichen sind kursiv gesetzt. Vektoren sind fett und kursiv geschrieben bzw. in Formeln mit einem Pfeil überstrichen. Matrizen sind fett und gerade geschrieben bzw. in Formeln zweifach unterstrichen dargestellt. Operatoren werden durch ein Dach gekennzeichnet.

Abkürzungen:

|            |  |
|------------|--|
| AGR        | Abgasrückführung   |
| Bel. Einh. | Beliebige Einheit  |
| BOXCARS    | Phasenanpassung mit gekreuzten Strahlen                                  |
| CARS       | <i>Coherent anti-Stokes Raman scattering</i>                             |
| CCD        | <i>Charge-coupled device</i>   |
| CCS        | Kohlenstoffabscheidung und Sequestrierung                                |
| CoP        | <i>Counter-propagating</i>   |
| CPP        | <i>Chirped probe pulse</i>   |
| CSRS       | <i>Coherent Stokes Raman scattering</i>                                  |
| DCM        | 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran          |
| DFG        | <i>Difference frequency generation</i>                                   |
| DFWM       | <i>Degenerate four-wave mixing</i>                                       |
| exp        | Exponentialfunktion  |
| ERE        | <i>Electronic resonance enhanced</i>                                     |
| FFT        | <i>Fast Fourier transformation</i>                                       |
| FWM        | <i>Four-wave mixing</i>  |
| FWHM       | <i>Full width at half maximum</i>  |
| HITRAN     | <u><i>High-resolution transmission molecular absorption database</i></u> |
| HKA        | Hauptkomponentenanalyse  |
| HR         | Hohe Reflektivität   |
| HWHM       | <i>Half width at half maximum</i>  |
| IR         | Infrarot   |
| KI         | Künstliche Intelligenz   |
| LIG        | Laserinduziertes Gitter  |
| LIGS       | Laserinduzierte Gitterspektroskopie                                      |
| LIEG       | Laserinduziertes elektrostriktives Gitter                                |
| LITA       | Laserinduzierte thermische Akustik                                       |

|                 |  |
|-----------------|--|
| LITG            | Laserinduziertes thermisches Gitter                      |
| LIPG            | Laserinduziertes Besetzungs- (Populations-) Gitter       |
| MEG             | Modifiziertes Energielückengesetz                        |
| Nd:YAG          | Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat                |
| ND              | Neutrale Dichte  |
| NN              | Neuronales Netz  |
| NO <sub>x</sub> | Stickstoffoxide (Oberbegriff)                            |
| NR              | Nichtresonant  |
| NRPFWM          | Nichtresonanter-Pump- resonante Abfrage-FWM              |
| OD              | Optische Dichte  |
| rot             | Index für „rotations“                                    |
| RET             | Rotationsenergietransfer                                 |
| RCARS           | <i>Rotational coherent anti-Stokes Raman scattering</i>  |
| SCR             | <i>Selective catalytic reduction</i>                     |
| SFG             | <i>Sum frequency generation</i>                          |
| SHG             | <i>Second harmonic generation</i>                        |
| SRG             | <i>Stimulated Raman gain</i>                             |
| SRL             | <i>Stimulated Raman loss</i>                             |
| SRS             | Stimulierte Raman Streuung                               |
| TC              | <i>Two-color</i>   |
| THG             | <i>Third harmonic generation</i>                         |
| VET             | Vibrations-(Schwingungs-)energietransfer                 |
| vib             | Index für „schwingungs“                                  |
| VCARS           | <i>Vibrational coherent anti-Stokes Raman scattering</i> |

Lateinische Formelzeichen:

|               |  |   |
|---------------|--|---|
| $a$           | Isotroper Anteil der Raman Suszeptibilität 3. Ordnung    | $[\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2}]$              |
| $a$           | Parameter des MEG-Modells                                | [-]   |
| $a$           | Parameter von Polynommodellen                            | [-]   |
| $a_{N'',J''}$ | Amplitude der Frequenzkomponenten der Quantenschwebungen | [-]   |
| $A_f$         | Parameter des hydrodynamischen Modells für LIGS          | [-]   |
| $A$           | Skalierungsfaktor  | [-]   |
| $A_i$         | Amplitude der Linearkombination von Gauß-Funktionen      | [-]   |
| $A_T$         | Skalierungsfaktor bei konstanter Temperatur              | $[\text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$ |
| $b$           | Anisotroper Anteil der Raman-Suszeptibilität 3. Ordnung  | $[\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2}]$              |

|   |  |  |
|---|--|--|
| $b$   | Parameter von Polynommodellen                          | [-]                                    |
| $B_e$   | Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand          | [cm <sup>-1</sup> ]                    |
| $c$   | Lichtgeschwindigkeit                                   | [m·s <sup>-1</sup> ]                   |
| $c_p$   | Isobare Wärmekapazität                                 | [J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] |
| $c_v$   | Isochore Wärmekapazität                                | [J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ] |
| $D_0$   | Zentrifugalverzerrungskonstante                        | [cm <sup>-1</sup> ]                    |
| $D$   | Diffusionskonstante                                    | [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]      |
| $e$   | Euler'sche Zahl  | [-]                                    |
| $\mathbf{e}_i, \vec{e}_i$                               | Einheitsvektor   | [-]                                    |
| $E$   | Energie  | [J]                                    |
| $\Delta E_{J,J'}$                                       | Energiedifferenz zwischen den Zuständen $J'$ und $J''$ | [J]                                    |
| $E$   | Betrag der elektrischen Feldstärke                     | [V·m <sup>-1</sup> ]                   |
| $\mathbf{E}, \vec{E}$                                   | Elektrische Feldstärke                                 | [V·m <sup>-1</sup> ]                   |
| $f$   | Brennweite   | [m]                                    |
| $f$   | Index des Endzustands (final)                          | [-]                                    |
| $\Delta f_n$  | Frequenzbreite   | [Hz]                                   |
| $F$   | Freiheitsgrad  | [-]                                    |
| $F_{\text{vib}}$  | Schwingungsfreiheitsgrad                               | [-]                                    |
| $F(\omega)$   | Fourier-Amplitude                                      | [-]                                    |
| $g(\omega)$   | Amplitude der Lorentz-Funktion                         | [-]                                    |
| $g_{l,i}$   | Entartungsgrad der Kernspinwellenfunktion              | [-]                                    |
| $g_{J,i}$   | Entartungsgrad der Rotationswellenfunktion             | [-]                                    |
| $G(t, \sigma_{\text{Laser}})$                           | Gauß-Funktion  | [-]                                    |
| $\mathbf{G}(\omega), \underline{\underline{G}}(\omega)$ | Gordon-Matrix  | [cm <sup>-1</sup> ]                    |
| $G(\omega)_{J,J'}$                                      | Matrixelement der Gordon-Matrix                        | [cm <sup>-1</sup> ]                    |
| $\hbar = h / 2\pi$                                      | Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum               | [J·s]                                  |
| $h$   | Planck'sches Wirkungsquantum                           | [J·s]                                  |
| $\mathbf{H}, \hat{H}$                                   | Hamilton-Operator                                      | [J]                                    |
| $i$   | Imaginäre Einheit                                      | [-]                                    |
| $i$   | Index des Ausgangszustands (initial)                   | [-]                                    |
| $i,j,k,l$   | Indizes der Suszeptibilität dritter Ordnung            | [-]                                    |
| $I$   | Intensität   | [J·s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]   |
| $I$   | Kernspinquantenzahl                                    | [-]                                    |
| $I_0$   | Intensität zum Zeitpunkt 0                             | [J·s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]   |

|                                |  |                                      |
|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| $I, \vec{I}$                   | Kernspindrehimpuls   | [kg·m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] |
| $J$                            | Gesamtdrehimpulsquantenzahl  | [-]                                  |
| $\mathbf{J}, \vec{J}$          | Gesamtdrehimpulsvektor   | [kg·m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] |
| $J'$                           | Rotationsquantenzahl des Ausgangszustands                                      | [-]                                  |
| $J''$                          | Rotationsquantenzahl des Endzustands   | [-]                                  |
| $k$                            | Index der Dunham-Entwicklung   | [-]                                  |
| $\mathbf{k}, \vec{k}$          | Wellenvektor   | [cm <sup>-1</sup> ]                  |
| $k_B$                          | Boltzmann-Konstante  | [J·K <sup>-1</sup> ]                 |
| $k_f$                          | Parameter des Modells für LIGS   | [-]                                  |
| $k_{J,J''}$                    | Kollisionsrelaxationsrate  | [s <sup>-1</sup> ]                   |
| $\Delta k$                     | Phasenfehlانpassung  | [cm <sup>-1</sup> ]                  |
| $l$                            | Schwingungsdrehimpulsquantenzahl   | [-]                                  |
| $l$                            | Index der Dunham-Entwicklung   | [-]                                  |
| $l$                            | Länge des Interaktionsvolumens   | [m]                                  |
| $m$                            | Masse eines Moleküls   | [kg]                                 |
| $m$                            | Parameter des MEG-Modells  | [-]                                  |
| $m_N$                          | Magnetquantenzahl  | [-]                                  |
| $M$                            | Molare Masse   | [g·mol <sup>-1</sup> ]               |
| $M_i, M_f, M_e$                | Amplituden für den instantanen, finiten und elektrostriktiven Anteil<br>an LIG | [-]                                  |
| $M_{\text{therm}}$             | Effektiver thermischer Signalanteil  | [-]                                  |
| $n$                            | Brechungsindex   | [-]                                  |
| $n$                            | Laufindex für Summen   | [-]                                  |
| $(\partial n / \partial \rho)$ | Gradient des Brechungsindex mit der Dichte                                     | [m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]  |
| $\Delta n = n - 1$             | Brechungsindex   | [-]                                  |
| $n$                            | Entartungsgrad der Wellen in FWM-Prozessen                                     | [-]                                  |
| $n$                            | Ordnung der Suszeptibilität  | [-]                                  |
| $N$                            | Anzahl der Teilchen  | [mol]                                |
| $N$                            | Kernrotationsquantenzahl   | [-]                                  |
| $N$                            | Parameter des MEG-Modells  | [-]                                  |
| $\mathbf{N}, \vec{N}$          | Kernrotationsdrehimpuls  | [kg·m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] |
| $N_0$                          | Anzahl der Teilchen im Grundzustand  | [-]                                  |
| $N_i$                          | Besetzungszahl im Zustand $i$  | [-]                                  |
| $\Delta N_j$                   | Besetzungszahldifferenz  | [-]                                  |

|                                 |  |   |
|---------------------------------|--|---|
| $p$                             | Druck  | $[\text{N}\cdot\text{m}^{-2}]$            |
| $P_x^{(3)}, P_y^{(3)}$          | Komponenten des Polarisationsvektors dritter Ordnung | $[\text{C}\cdot\text{m}^{-2}]$            |
| $\mathbf{P}^{(n)}, \vec{P}$     | Polarisation $n$ -ter Ordnung                        | $[\text{C}\cdot\text{m}^{-2}]$            |
| $r$                             | E-Feldamplitudenverhältnis von FWM und LIG           | $[-]$                                     |
| $\mathbf{r}, \vec{r}$           | Ortsvektor   | $[\text{m}]$                              |
| $R^2$                           | Bestimmtheitsmaß                                     | $[-]$                                     |
| $\mathbf{R}_{if}, \vec{R}_{if}$ | Übergangsdipolmoment                                 | $[\text{C}\cdot\text{m}]$                 |
| $S$                             | Gesamtspinquantenzahl                                | $[-]$                                     |
| $S$                             | Querschnittsfläche des Laserüberlapps                | $[\text{m}^2]$                            |
| $\mathbf{S}, \vec{S}$           | Spindrehimpulsvektor                                 | $[\text{kg}\cdot\text{m}^2\text{s}^{-1}]$ |
| $t$                             | Zeit   | $[\text{s}]$                              |
| $\Delta t$                      | Zeitdifferenz  | $[\text{s}]$                              |
| $\Delta t$                      | Laserpulslänge                                       | $[\text{s}]$                              |
| $T$                             | Temperatur   | $[\text{K}]$                              |
| $T$                             | Verschiebungsvariable der Faltungsfunktion           | $[\text{s}]$                              |
| $T_0$                           | Referenztemperatur                                   | $[\text{K}]$                              |
| $T_a$                           | Akustische Periodendauer                             | $[\text{s}]$                              |
| $\bar{v}$                       | Durchschnittliche Geschwindigkeit                    | $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$            |
| $\nu$                           | Schwingungsquantenzahl                               | $[-]$                                     |
| $\nu_s$                         | Schallgeschwindigkeit                                | $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$            |
| $\nu_w$                         | Wahrscheinlichste Geschwindigkeit                    | $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$            |
| $w_0$                           | Durchmesser der Strahltaile                          | $[\text{m}]$                              |
| $x$                             | Molenbruch   | $[-]$                                     |
| $x$                             | Ortskoordinate für x-Richtung                        | $[\text{m}]$                              |
| $y$                             | Ortskoordinate für y-Richtung                        | $[\text{m}]$                              |
| $Y_{k,l}$                       | Dunham-Koeffizient                                   | $[-]$                                     |
| $z$                             | Ortskoordinate für z-Richtung                        | $[\text{m}]$                              |
| $Z(T)$                          | Temperaturabhängige kanonische Zustandsfunktion      | $[-]$                                     |

Griechische Formelzeichen:

|                       |   |                                   |
|-----------------------|---|-----------------------------------|
| $\mathbf{a}, \vec{a}$ | Vektor der Übergangsamplituden          | $[\text{m}^3]$                    |
| $\alpha$              | Absorptionskoeffizient                  | $[\text{cm}^{-1}]$                |
| $\alpha$              | Rotations-Schwingungskopplungskonstante | $[\text{cm}^{-1}]$                |
| $\beta$               | Parameter des MEG-Modells               | $[\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}]$ |

|                                     |   |  |
|-------------------------------------|---|--|
| $\beta$                             | Polarisationswinkel des NR-Anteils                                      | [°]                                    |
| $\beta_p$                           | Isobarer Wärmeausdehnungskoeffizient                                    | [K <sup>-1</sup> ]                     |
| $\Gamma$                            | Vollwertlinienbreite  | [cm <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ]  |
| $\Gamma_{A-A}$                      | Selbstverbreiterte Linienbreite der Spezies A                           | [cm <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ]  |
| $\Gamma_{A-M_k}$                    | Fremdverbreiterte Linienbreite der Spezies A mit Spezies M <sub>k</sub> | [cm <sup>-1</sup> atm <sup>-1</sup> ]  |
| $\gamma$                            | Halbwertslinienbreite   | [cm <sup>-1</sup> ]                    |
| $\gamma$                            | Dämpfungskonstante des harmonischen Oszillators                         | [s <sup>-1</sup> ]                     |
| $\gamma$                            | Isentropenexponent  | [-]                                    |
| $\delta$                            | Kronekersymbol  | [-]                                    |
| $\delta$                            | Parameter des MEG-Modells   | [-]                                    |
| $\epsilon_0$                        | Permittivität des Vakuums   | [A·s·V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ] |
| $\Delta\epsilon_i$                  | Pro Kollision übertragener Energiebetrag (instantan)                    | [J]                                    |
| $\Delta\epsilon_f$                  | Pro Kollision übertragener Energiebetrag (finit)                        | [J]                                    |
| $\eta_0$                            | Magnetische Feldkonstante   | [N·A <sup>-2</sup> ]                   |
| $\theta$                            | Anteil inelastischer phasenstörender Kollisionen                        | [-]                                    |
| $\theta$                            | Öffnungswinkel des Strahlüberlapps                                      | [°]                                    |
| $\Theta$                            | Öffnungswinkel des Strahlüberlapps                                      | [°]                                    |
| $\Theta$                            | Polarisationswinkel   | [°]                                    |
| $\kappa$                            | Wärmeleitfähigkeit  | [W·m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]   |
| $A$                                 | Streifenabstand   | [m]                                    |
| $\lambda$                           | Wellenlänge   | [m]                                    |
| $\mu$                               | Dynamische Viskosität   | [Pa·s]                                 |
| $\mu, \hat{\mu}$                    | Dipolmomentoperator   | [C·m]                                  |
| $\nu$                               | Frequenz  | [Hz]                                   |
| $\tilde{\nu}$                       | Wellenzahl  | [cm <sup>-1</sup> ]                    |
| $\Delta\tilde{\nu}$                 | Bandbreite des Lasers   | [cm <sup>-1</sup> ]                    |
| $\pi_u$                             | Irreduzible Darstellung aus der D <sub>∞h</sub> Punktgruppe             | [-]                                    |
| $\rho$                              | Teilchendichte  | [mol·m <sup>-3</sup> ]                 |
| $\rho$                              | Gasdichte   | [kg·m <sup>-3</sup> ]                  |
| $\sigma$                            | Nichtresonanter Anteil der Suszeptibilität 3. Ordnung                   | [m <sup>2</sup> ·V <sup>-2</sup> ]     |
| $\sigma_b$                          | Querschnitt für die Linienverbreiterung                                 | [m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]   |
| $\sigma_s$                          | Querschnitt für die Linienverschiebung                                  | [m <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]   |
| $(\partial\sigma/\partial\Omega)_j$ | Differentieller Raman-Streuquerschnitt                                  | [m <sup>2</sup> ·sr <sup>-1</sup> ]    |
| $\tau$                              | Lebensdauer der Raman-Kohärenz  | [s]                                    |
| $\tau_{1/e}$                        | Laser Pulslänge bei 1/e Intensität                                      | [s]                                    |

|                   |   |                            |
|-------------------|---|----------------------------|
| $\Delta\tau$      | Ungenauigkeit der Lebensdauer   | [s]                        |
| $\tau_a$          | Akustische Dämpfungskonstante   | [s]                        |
| $\tau_D$          | Diffusionszeitkonstante   | [s]                        |
| $\tau_f$          | Zeitkonstante des finiten Energieübertrags                            | [s]                        |
| $\tau_{th}$       | Dämpfung des Dichtegitters  | [s]                        |
| $\tau_{Rf}$       | Zeitkonstante des schnellen Kollisionsenergieübertrags                | [s]                        |
| $\tau_{tr}$       | Zeitkonstante des Verlassens des Probevolumens                        | [s]                        |
| $\varphi$         | Phasenwinkel  | [°]                        |
| $\chi^{(n)}$      | Suszeptibilität $n$ -ter Ordnung                                      | $[(m \cdot V^{-1})^{n-1}]$ |
| $\chi'$           | Realteil der Suszeptibilität 3. Ordnung                               | $[m^2 \cdot V^{-2}]$       |
| $\chi''$          | Imaginärteil der Suszeptibilität 3. Ordnung                           | $[m^2 \cdot V^{-2}]$       |
| $\chi^R$          | Resonante Suszeptibilität 3. Ordnung                                  | $[m^2 \cdot V^{-2}]$       |
| $\chi^{NR}$       | Nichtresonante Suszeptibilität 3. Ordnung                             | $[m^2 \cdot V^{-2}]$       |
| $\psi$            | Wellenfunktion  | [-]                        |
| $\Psi$            | Gesamtwellenfunktion  | [-]                        |
| $\Psi$            | Phasenverschiebung von resonanter und nichtresonanter Suszeptibilität | [rad]                      |
| $\omega$          | Kreisfrequenz eines Photons   | $[s^{-1}]$                 |
| $\omega'$         | Doppler-Verschiebung  | $[cm^{-1}]$                |
| $\omega_e$        | Schwingungskonstante  | $[cm^{-1}]$                |
| $\omega_e x_e$    | Anharmonizitätskonstante  | $[cm^{-1}]$                |
| $\omega_e y_e$    | Anharmonizitätskonstante zweiter Ordnung                              | $[cm^{-1}]$                |
| $\delta\omega_D$  | Doppler-Linienbreite  | $[cm^{-1}]$                |
| $\Delta\omega_J'$ | Frequenzverstimmung   | $[cm^{-1}]$                |
| $\Omega_a$        | Akustische Frequenz   | [Hz]                       |
| $\Omega_J''$      | Frequenz der Quantenschwebung   | $[s^{-1}]$                 |





## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die energiewirtschaftlichen Umstellungen zur Eindämmung des Klimawandels erfordern umfangreiche Einsparungen an fossilen Energiequellen und die Umstellung auf regenerative und „grüne“ Energieträger [1]. Die Einsparungen des fossilen Energieumsatzes bedingt, neben der Umrüstung auf elektrische Energiezufuhr in Form von Wärmepumpen oder elektrothermischem Heizen sofern möglich, im Wesentlichen eine Optimierung bestehender technischer Prozesse hinsichtlich ihrer Energieeffizienz und Treibhausgasemissionen [1]. Im Bereich von Verbrennungsprozessen kann dies durch Verwendung von CO<sub>2</sub>-Sequestrierung (engl. *carbon capture and storage*, kurz: CCS) bis hin zur Verwendung CO<sub>2</sub>-freier Technologie oder durch die Umstellung auf Brennstoffe mit geringem oder nicht vorhandenem Treibhausgasausstoß z. B. Wasserstoff oder Ammoniak erfolgen [1, 2].

Aufgrund abweichender physikalischer Eigenschaften der Brennstoffe und des Verbrennungsprozesses müssen die existierenden Verbrennungsanlagen jedoch auf die neuen Energieträger angepasst werden. So führt beispielsweise eine Umstellung auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit reinem Sauerstoff statt Luft, die sogenannte Oxyfuel-Verbrennung, gemäß der adiabaten Flammtemperatur zu einer höheren Verbrennungstemperatur von ca. 3500°C gegenüber ca. 2000°C [2]. Um dem entgegenzuwirken, wird eine Mischung aus 30-35% Sauerstoff als Oxidator mit 70-65% CO<sub>2</sub> aus dem rezirkulierten und entwässerten Abgas (Abgasrückführung, kurz AGR) zur Temperaturregulierung verwendet. Diese Mischung führt zu vergleichbaren Flammentemperaturen wie eine entsprechende Brennstoff-Luft Verbrennung, da die Wärmekapazitäten der Gase ähnlich sind [2–4]. Auf diesem Wege lässt sich auch das CO<sub>2</sub> im Abgas stark anreichern, was ein anschließendes Abscheiden und Sequestrieren erleichtert [2]. Andererseits wird erwogen, kohlenstoffbasierte Brennstoffe durch Ammoniak bzw. Ammoniak-Wasserstoff-Gemische zu ersetzen [1, 2, 5, 6]. Auch für diese Verbrennung werden deutlich abweichende Reaktionskanäle, Flammgeschwindigkeiten und Schadstoffe, insbesondere Stickoxide (NO<sub>x</sub>) erwartet, sodass die Prozessführung der Verbrennung zum Erreichen gewünschter Eigenschaften angepasst werden muss [5, 7–9]. Wie hieraus zu ersehen ist, ist für die Umstellung der Prozesse die genaue Kenntnis der resultierenden thermodynamischen Verhältnisse und möglicher Stellgrößen notwendig, wodurch neben der numerischen Simulation der Diagnostik dieser Prozesse eine große Bedeutung zukommt [10]. Die veränderten Messumgebungen erfordern allerdings wiederum eine Anpassung bzw. Erweiterung der Fähigkeiten der Messverfahren sowie der Auswertung der daraus gewonnenen Daten [10].

In der Gasphasen- und Verbrennungsdiagnostik bieten laserbasierte Messverfahren gegenüber physischen Sonden diverse Vorteile. Insbesondere verschiedene Vierwellenmischverfahren

(engl. *four-wave mixing*, kurz FWM) haben sich für die Temperatur-, Spezieskonzentrations- und Druckmessungen in reaktiven Umgebungen wie Verbrennungen aber auch Misch- und Einspritzprozessen etabliert [11–14]. Den FWM-Techniken ist gemein, dass die Signalerzeugung durch die passende Wahl der Einstrahlgeometrie der drei einfallende Photonen auf ein kleines Raum- und Zeitfenster hin optimiert werden kann, was eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung nach sich zieht [11, 15]. Zudem wird ein kohärenter „laserartiger“ Signalstrahl erzeugt, der gegenüber isotropen Streu- und Emissionstechniken, wie der linearen Raman-Streuung oder der laserinduzierten Fluoreszenz, die Detektion eines Gros‘ der erzeugten Signalphotonen und somit hohe Signalintensitäten erlaubt [11]. Hervorzuhebende Techniken sind hier die kohärente anti-Stokes Raman Streuung (CARS) sowie die laserinduzierte Gitter Technik (LIG), die sich gegenüber vielen anderen Techniken für die Diagnostik etablieren konnten [11–14]. Die Datenextraktion basiert in der Regel auf der physikalischen Beschreibung der zugrundeliegenden FWM-Prozesse.

Bei der **CARS-Spektroskopie** werden die Rotations- oder Schwingungsübergänge einer oder mehrerer Probemolekülspezies abgefragt, die jeweils ein charakteristisches Lichtsignal abhängig von der Spezieszusammensetzung, der Temperatur und dem Druck erzeugen [11]. Ein Vergleich bzw. eine Anpassung des gemessenen Signalprofils mit modellierten Signalprofilen (Konturanpassungsroutine) erlaubt so den Rückschluss auf die thermodynamischen Eigenschaften des untersuchten Systems [16–18]. Aufgrund der komplexen Physik der Signalentstehung sind zum Teil empirische Daten wie die Raman-Linienbreite von Nöten, um eine genaue spektrale Modellierung zu erhalten. Diese Linienbreiten sind allerdings zurzeit noch nicht für alle relevanten Messsysteme verfügbar.

Die **LIG-Messtechnik** basiert auf der Erzeugung eines Dichtegitters durch zwei Anregungsstrahlen und die Untersuchung dessen zeitlicher Entwicklung. In diesem Signal ist, neben der einfach erhältlichen Schallgeschwindigkeit, die genaue Information über die zugrundeliegenden Energieübertragungsmechanismen durch Kollisionen enthalten [19–23]. Die Anpassung des resultierenden Signalverlaufs ist dadurch herausfordernd, dass der komplette Informationsgehalt nur nach einer aufwendigen Auswertung gewonnen werden kann [13]. Für die Diagnostik von technischen Systemen, für die eine große Anzahl an Messdaten verwertet werden muss, ist dieser Grad an Aufwand nicht zu stemmen. Daher wird häufig nur ein Parameter über die Schallgeschwindigkeit bestimmt. Alle anderen Parameter müssen hierfür abgeschätzt, angenähert oder anderweitig bekannt sein, was die universelle exakte Anwendbarkeit der Technik begrenzt [13, 24].

KI-basierte Methoden zur schnellen Verarbeitung großer Datensätze, wie neuronale Netzwerke (NN) oder die Hauptkomponentenanalyse (HKA) für die Auswertung haben sich in der Gasphasendiagnostik mittels FWM-Prozessen bislang nicht etablieren können. Es mag verschiedene Gründe haben, warum hierzu nur wenige Arbeiten (z. B. [25–30]) veröffentlicht wurden. Zum Training dieser Methoden werden große Datensätze von Spektren bzw. Signalverläufen exakt definierter thermodynamischer Bedingungen benötigt. Für die Beschreibung dynamischer reaktiver Systeme wie der Verbrennung sind große Bereiche in Temperatur und Druck für eine Vielzahl an Molekülen zu berücksichtigen, sodass ein derartiger Datensatz kaum sinnvoll experimentell aufgenommen werden kann. Wird hingegen nur ein kleinerer Datensatz für das Training herangezogen und für die Auswertung gewissermaßen extrapoliert stellt sich die Frage der Aussagekraft außerhalb des Definitionsbereichs des mathematischen Modells.

Aus diesem Grunde wird in dieser Arbeit die Weiterentwicklung der RCARS- und der LIGS-Technik auf Grundlage der physikalischen Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse vorgestellt. Aufgrund eines ähnlichen physikalischen Hintergrundes beider Techniken werden in **Kapitel 2** die Theorie der Molekülspektroskopie sowie der Vierwellenmischung vorgestellt.

Für die Weiterentwicklung der RCARS-Technik (**Kapitel 3**) liegt der Fokus auf der Bestimmung der Raman-Linienbreiten des S-Zweigs für reinen Sauerstoff, sowie für Sauerstoff in Luft und in Mischung mit CO<sub>2</sub>, sowie CO<sub>2</sub> in Mischung mit Sauerstoff für verschiedene Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1900 K. Diese empirischen Daten spielen eine wichtige Rolle in der korrekten spektralen Modellierung von Sauerstoff für die Adaption der RCARS Messtechnik für Oxyfuel-Verbrennungsvorgänge. Diese Daten sollen in zukünftigen Untersuchungen die Genauigkeit der ausgewerteten Temperatur und Spezieskonzentrationen verbessern.

Für die LIGS-Messtechnik werden in **Kapitel 4** neu entwickelte Methoden vorgestellt, mit denen simultan die Temperatur und die Spezieskonzentration bestimmt werden können. Hierzu werden optische Signalbeiträge herangezogen, die zusammen mit dem LIG-Signal erzeugt werden, und neben der Schallgeschwindigkeit einfach auszuwerten sind, sodass kein zusätzlicher experimenteller Aufwand betrieben werden muss. Diese Verfahren werden anhand zweier industriell relevanter Gasgemische vorgestellt. In CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Gemischen, die als vereinfachtes Modell für Verbrennungsabgas herangezogen werden können, tritt bei Anregung mit Laserpulsen bei 1064 nm ein zusätzlicher direkter Vierwellenmischprozess auf. In NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>-Gemischen kann hingegen die Absorption der Pumpstrahlung und der daraus resultierende thermische Signalanteil für die simultane Diagnostik herangezogen werden. Dies kann zum einen für die Untersuchung der Umsetzungsrate in der Selektiv-Katalytischen Reduktion (SCR) zur Abgasnachbehandlung verwendet werden [31, 32], zum anderen wird Ammoniak als

Wasserstoffträger [33, 34] und Brennstoff [5–8, 35] zunehmend relevant, sodass sein Vermischungsverhalten nach Injektion in ein Puffergas (Stickstoff) von Interesse ist. Für beide Prozesse soll eine grundlagen-orientierte physikalische Beschreibung entwickelt werden, sodass sich diese Verfahren für andere molekulare Systeme adaptieren lassen.

## 2 Theorie von Spektroskopie und Vierwellenmischung

### 2.1 Molekülspektroskopie

In der nichtrelativistischen Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems von Punktteilchen durch die Wellenfunktion  $\Psi(x,t)$  definiert, dessen zeitliche Entwicklung durch die zeitabhängige Schrödingergleichung gegeben ist (Gleichung (2.1)), wobei  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ( $= h / 2\pi$ ) und  $\hat{H}$  den Hamilton-Operator darstellt [36]. Handelt es sich um eine stehende Welle, wird der Zustand als stationärer Zustand bezeichnet. In diesem Fall ergibt die zeitunabhängige Schrödingergleichung die Energie des Systems als Eigenwert des Hamilton-Operators (zweite Zeile von Gleichung (2.1)).

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle &= \hat{H} |\Psi(t)\rangle \\ \hat{H} |\Psi(t)\rangle &= E |\Psi(t)\rangle\end{aligned}\tag{2.1}$$

Der Hamilton-Operator setzt sich aus der Summe der kinetischen und potenziellen Energieoperatoren zusammen, die passend zum untersuchten System zu definieren sind. Ebenso müssen die Wellenfunktionen systemspezifisch anhand von Randbedingungen definiert werden. Eine detaillierte Diskussion der Eigenschaften der Operatoren und der Wellenfunktion führt an dieser Stelle zu weit. Der Leser sei hier auf die Fachliteratur, z. B. *Ideas of Quantum Chemistry* von Lucjan Piela verwiesen [36]. Eine analytische Lösung für die Energie des Systems kann nur für wenige z. T. stark idealisierte Systeme gefunden werden. Zu diesen gehören der starre Rotator, der Massen, die mit fester Geometrie um ihren Schwerpunkt rotieren, darstellt; der harmonische Oszillator, der die Schwingung von Massen beschreibt, die mit unzerbrechlichen Federn verbunden sind und der Morse-Oszillator, der, über den harmonischen Oszillator hinausgehend, Dissoziation (das „Brechen der Feder“) zweiatomiger linearer Moleküle abbilden kann. Als Folge der Randbedingungen der Wellenfunktionen treten stationäre Zustände nur für diskrete Energieniveaus auf (Quantisierung), die über die Quantenzahlen für die Rotation  $J$  bzw. Schwingung  $\nu$  bezeichnet werden. In der Spektroskopie wird die Energie dieser Beiträge in Termwerten ausgedrückt [37]. Für den harmonischen Oszillator bzw. den starren Rotator sind diese proportional zu  $\nu$  bzw.  $J(J+1)$ . Werden nun im Falle der Schwingung durch Betrachtung des Morse-Oszillators die Idealisierungen des harmonischen Oszillators aufgeweicht (der Realität angenähert), tritt zusätzlich ein in  $\nu$  quadratischer Korrekturterm auf [37]. Im Falle des Rotators erhöht sich mit steigender Rotationsenergie die Bindungslänge (Zentrifugalverzerrung), wodurch die Rotationskonstante abhängig von  $J$  abnimmt. Resultat ist ein quadratischer Term in  $J(J+1)$  [37]. Beide Korrekturterme zum idealisierten Fall können als Entwicklung der Terme in eine Reihe in den jeweiligen Quantenzahlen bis zum zweiten Grad aufgefasst werden. Bisweilen wird dieses Verfahren bis auf einen Term dritter Ordnung erweitert, wobei die Größenordnung

der Proportionalitätskonstante mit der Ordnung der Korrektur abnimmt und nur bei ausreichend hohen Schwingungs- bzw. Rotationsenergien signifikant zum Tragen kommt [37]. Somit beschreibt jeweils der Term erster Ordnung den idealisierten Fall. Der Termwert für die Rotationsenergie ergibt sich zu der Gleichung (2.2), wobei  $J$  die Rotationsquantenzahl und  $B_e$  bzw.  $D_0$  die Rotationskonstante im Gleichgewichtsabstand bzw. die Zentrifugalverzerrungskonstante (im Schwingungsgrundzustand  $v = 0$ ) bezeichnen.

$$E_{\text{rot}} = B_e J(J+1) - D_0 (J(J+1))^2 \dots \quad (2.2)$$

Der Term für die Schwingungsenergie des Zustands, der durch die Schwingungsquantenzahl  $v$  beschrieben wird, ergibt sich gemäß Gleichung (2.3) mit der Schwingungskonstante  $\omega_e$  und den Anharmonizitätskonstanten erster und zweiter Ordnung  $\omega_e x_e$  und  $\omega_e y_e$ .

$$E_{\text{vib}} = \omega_e (v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 + \omega_e y_e (v+1/2)^3 \dots \quad (2.3)$$

Aus den Termen ist erkennbar, dass eine vollständige Separation von Schwingungs- und Rotationsbewegung angenommen wird. Diese ist jedoch in der Realität nicht gegeben, sodass weitere Korrekturterme für die gemeinsame Beschreibung von Rotation und Schwingung eingeführt werden. Die Rotations-Schwingungskopplung erster Ordnung wird über die Konstante  $\alpha$  abgebildet. Eine einheitliche Formulierung (nebst Verfeinerungen des Modells, auf die hier nicht eingegangen werden soll) für die RoVib-Energie bietet die Dunham Entwicklung (Gleichung (2.4)) [38]. Hier bezeichnen  $Y_{k,l}$  die jeweiligen Konstanten des Grades  $k$  (für die Schwingung) und  $l$  (für die Rotation). Somit sind  $Y_{0,1}$  und  $Y_{0,2}$  äquivalent zu  $B_e$  bzw.  $-D_0$  (mit der Vorzeichenkonvention von Huber und Herzberg [37]) in Gleichung (2.2) sowie  $Y_{1,0}$  und  $Y_{2,0}$  äquivalent zu  $\omega_e$  bzw.  $\omega_e x_e$  in Gleichung (2.3). Terme für  $k > 0$  und  $l > 0$  bezeichnen nun die erwähnte Kopplung von Rotation und Schwingung (z. B. bei Huber und Herzberg  $Y_{1,1} = \alpha$ ).

$$E(v, J) = \sum_{k,l} Y_{k,l} (v+1/2)^k [J(J+1)]^l \quad (2.4)$$

Für zweiatomige, also lineare, Moleküle lassen sich aus den Rotations- und Schwingungskonstanten direkt molekulare Eigenschaften, wie die Bindungslänge und die Massen der Atome, bestimmen. Dies ermöglicht einen einfachen Zugang zur Strukturauflösung [39]. Allgemein kann gesagt werden, dass die Energieabstände für steigende Atom- bzw. Molekülmassen abnehmen und die Zustandsdichte also zunimmt. Für  $N$ -atomige Moleküle ergibt sich die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade gemäß  $F = 3N - 5$  für lineare Moleküle bzw.  $F = 3N - 6$  für nichtlineare Moleküle. Diese vollständig entkoppelten, linear unabhängigen Schwingungen werden als Normalmoden bezeichnet. In der Realität ist die Entkopplung jedoch nur näherungsweise gegeben. Durch die größere Zahl an nichtentkoppelten Normalmoden und die höhere Zustandsdichte ist eine genaue Beschreibung mit zunehmender Molekülgröße und -komplexität

sehr aufwendig. Dies sei exemplarisch an  $N_2$ ,  $O_2$  und  $CO_2$  in der Modellierung der Spektren für Schwingungsenergieniveaus  $< 5000\text{cm}^{-1}$  gezeigt. Während für  $N_2$  ( $F_{\text{vib}} = 1$ ) 3 Zustände zu berücksichtigen sind, sind es durch die kleinere Schwingungskonstante für  $O_2$  ( $F_{\text{vib}} = 1$ ) bereits 4. Für  $CO_2$  ( $F_{\text{vib}} = 3$ ) sind es hingegen 90, was einen großen Rechenaufwand bedeutet [40].

Durch die Beschreibung der molekularen Zustände über Wellenfunktionen ergibt sich auch eine Beschreibung für den Übergang zwischen zwei Zuständen  $i$  und  $f$ . Mathematisch wird dies als das Übergangsmoment  $\underline{R}_{if}$  beschrieben [39]. Ist dieses ungleich 0, so ist der Übergang erlaubt. Die Intensität der entsprechenden gemessenen Spektrallinie hängt quadratisch am Übergangsmoment. Das Übergangsmoment wird gemäß Gleichung (2.5) berechnet [39].

$$\underline{R}_{if} = \langle \Psi_i | \underline{\hat{\mu}} | \Psi_f \rangle = \int \Psi_i^* \underline{\hat{\mu}} \Psi_f d\tau \quad (2.5)$$

Die Ermittlung des Übergangsmoments kann durch Symmetriebetrachtungen sehr erleichtert werden. Den Wellenfunktionen  $\Psi$ , wie auch dem Dipolmomentoperator  $\underline{\mu}$  können gemäß ihrem Verhalten unter bestimmten Symmetrieeoperationen irreduzible Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls zugeordnet werden [41]. Üblicherweise werden die Zustände auch anhand dieser Symmetrieeigenschaften ihrer Wellenfunktion benannt. Verhält sich das Übergangsmoment wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe, ist der Übergang erlaubt. Andernfalls wird er als verboten bezeichnet. Die Symmetrieeigenschaften des Dipolmomentoperators  $\underline{\mu}$  sind abhängig vom betrachteten Prozess (z. B. elektronischer Übergang, Dipolübergang oder Raman-Übergang) und können für verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich ausfallen (z. B. Photonenpolarisation entlang der Molekülachse erlaubt, parallel zur Molekülachse verboten) [37, 39, 41, 42]. Es sei angemerkt, dass die Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung im körperfesten Koordinatensystem eines einzelnen Moleküls zutrifft, die Molekülachsen eines Ensembles im isotropen Fluid jedoch zufällig angeordnet sind. Hieraus lassen sich Auswahlregeln formulieren, die für verschiedene Prozesse in Tabelle 1 zusammengefasst sind. In der Spektroskopie werden die Übergänge, die eine bestimmte Änderung einer Quantenzahl nach sich ziehen, einem spektralen Zweig zugeordnet, der ebenfalls in Tabelle 1 angegeben ist.

*Tabelle 1: Zusammenstellung der Auswahlregeln für verschiedene Prozesse*

| Prozess                  |             | Auswahlregel (spektraler Zweig)          |
|--------------------------|-------------|--|
| Dipolübergang            | Rotation    | $\Delta J = +1$ (R)                      |
|                          | Schwingung  | $\Delta v = +1$ (R)                      |
| Rayleigh-Streuung        |             | $\Delta v = 0, \Delta J = 0$ (Q)         |
| Rotations Raman-Streuung | Stokes      | $\Delta v = 0, \Delta J = +2$ (S)        |
|                          | Anti-Stokes | $\Delta v = 0, \Delta J = -2$ (O)        |
| RoVib Raman-Streuung     | Stokes      | $\Delta v = +1, \Delta J = 0$ (Q)        |
|                          | Anti-Stokes | $\Delta v = -1, \Delta J = 0$ (Q)        |
|                          | Stokes      | $\Delta v = +1, \Delta J = \pm 2$ (S, O) |
|                          | Anti-Stokes | $\Delta v = -1, \Delta J = \pm 2$ (S, O) |

Im Molekülensemble hängt die Übergangswahrscheinlichkeit und folglich die zu erwartende Signalintensität neben dem Übergangsmoment an der Besetzungszahl der beteiligten Zustände. Soll ein Ensemble von Molekülen beschrieben werden, so verteilt sich die Population  $N$  abhängig von der Temperatur auf die Energieniveaus. Die Besetzungszahl  $N_i$  eines Zustands  $i$  wird durch die Boltzmann-Verteilung gemäß Gleichung (2.6) beschrieben. Hier bezeichnen  $Z(T)$  die temperaturabhängige kanonische Zustandssumme,  $g_{J,i}$  und  $g_{I,i}$  den Entartungsgrad von Rotations- und Kernspinwellenfunktionen (s.u.) und  $E_i$  die Energie.

$$N_i = N g_{J,i} g_{I,i} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) / Z(T) \quad (2.6)$$

Der Entartungsgrad hängt generell von der Anzahl orthonormalen Funktionen, die dieselbe Energie haben (entartet sind), ab. Dies kann über die Symmetrieeigenschaften des Zustands hergeleitet werden – so ist die  $\nu_2$  Mode (Symmetrie  $\pi_u$ ) von  $\text{CO}_2$ , welche die senkrecht zueinanderstehenden symmetrischen Biegeschwingungen darstellen, zweifach entartet – zum anderen an den möglichen Einstellungen des Gesamtdrehimpulsvektors  $\mathbf{J}$ . Somit weist jedes Rotationsenergieniveau eine  $2(J+1)$ -fache Entartung  $g_J$  auf. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Drehimpuls der Molekülrotation  $\mathbf{N}$ , mit dem des Elektronenspins  $\mathbf{S}$  und des Kernspins  $\mathbf{I}$  koppelt [43, 44]. Hierdurch wird die Entartung aufgehoben und es kommt zur Fein- bzw. Hyperfeinstrukturaufspaltung [39]. Für viele „kleine“ Moleküle ist der elektronische Gesamtspin im Grundzustand  $S = 0$  (Singulett Zustand), sodass dieser keine Rolle spielt und  $\mathbf{N} = \mathbf{J}$  gilt. Eine Ausnahme bilden unter anderem (Di-)Sauerstoff  $\text{O}_2$ , welcher mit  $S = 1$  über einen Triplett-Grundzustand verfügt und verschiedene Stickoxide, sowie weitere Radikale mit  $S = 1/2$ , welche Duplett-Grundzustände aufweisen [45]. Fein- und Hyperfeinstrukturaufspaltung sind nur in hochauflösender Spektroskopie als separierte Linien zu beobachten. In Molekülen mit Inversionszentrum ist der Einfluss des Kernspins auf das Rotationsspektrum dennoch bereits bei geringerer Auflösung zu berücksichtigen, da gemäß Pauli-Prinzip nur bestimmte Symmetriekombinationen der Beiträge zum Gesamtdrehimpuls erlaubt sind [39]. Dies geschieht über Kernspingewichte  $g_I$ , die zu bestimmten Intensitätsverhältnissen zwischen geraden und ungeraden Rotationsniveaus führen. Auf Grundlage der adiabatischen Näherung (auch Born-Oppenheimer-Näherung) wird hierzu angenommen, dass die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{gesamt}}$  in ein Produkt der Wellenfunktionen der elektronischen Bewegung  $\psi_{\text{el}}$ , der Schwingung  $\psi_{\text{vib}}$ , der Rotation  $\psi_{\text{rot}}$  und des Kernspins  $\psi_{\text{ks}}$  separiert werden kann. Eine erlaubte Gesamtwellenfunktion für Bosonen ( $I$  ist ganzzahlig) muss sich nun symmetrisch unter Austausch der Kerne verhalten. Für Fermionen ( $I$  ist halbzahlig) ist dieses Verhalten antisymmetrisch [39]. Somit ergeben sich nur bestimmte erlaubte Kombinationen von  $\psi_{\text{el}}$ ,  $\psi_{\text{vib}}$ ,  $\psi_{\text{rot}}$  und  $\psi_{\text{ks}}$ . Dies wurde für einige Moleküle beispielhaft in Tabelle 2 zusammengefasst [39]. Hieraus ergibt sich, dass für  $^{14}\text{N}_2$



Zustände mit gerader Rotationsquantenzahlen  $J$ , nur mit symmetrischen Kernspinfunktionen auftreten, während ungerade  $J$  nur mit antisymmetrischen Kernspinfunktionen auftreten können. Da für den Kernspin in  $N_2$  ( $I(^{14}N) = 1$ ) 9 Funktionen existieren, von denen 6 symmetrisch und 3 antisymmetrisch sind, ergibt sich für gerade und ungerade  $J$  ein Populationsverhältnis von 2:1. Für Sauerstoff ( $I(^{16}O) = 0$ ) hingegen ist die elektronische Wellenfunktion antisymmetrisch. Da für  $I = 0$  allerdings nur symmetrische Kernspinfunktionen existieren sind gerade  $J$  nicht erlaubt. Umgekehrt sieht es bei  $CO_2$  ( $I(^{12}C) = I(^{16}O) = 0$ ) aus. Hier ist die elektronische Wellenfunktion symmetrisch und folglich sind nur gerade Rotationszustände erlaubt.

Tabelle 2: Symmetrieeigenschaften der elektronischen, Schwingungs-, Rotations- und Kernspin-Komponenten der Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{tot}$  unter Austausch der Kerne (elektronischer und Schwingungsgrundzustand werden angenommen) für ausgewählte Moleküle.

| Molekül                                     | $\psi_{el}$ | $\psi_{vib}$ | $J$ | $\psi_{rot}$ | $\psi_{ks} (\#^a)$ | $I$ | $\Psi_{tot}$ | $g_I$ |
|---|-------------|--------------|-----|--------------|--------------------|-----|--------------|-------|
| $^{14}N_2$<br>$I(^{14}N) = 1$               | s           | s            | g   | s            | s (6)              | 2   | s            | 6     |
|   |             |              | u   | a            | a (3)              | 0   | s            | 3     |
| $^{16}O_2$<br>$I(^{16}O) = 0$               | a           | s            | g   | s            | a (-)              | -   | a            | 0     |
|   |             |              | u   | a            | s (1)              | 0   | s            | 1     |
| $^{12}C^{16}O_2$<br>$I(^{12}C, ^{16}O) = 0$ | s           | s            | g   | s            | s (1)              | 0   | s            | 1     |
|   |             |              | u   | a            | a (-)              | -   | a            | 0     |
| $H_2$<br>$I(^1H) = 1/2$                     | s           | s            | g   | s            | a (1)              | 0   | a            | 1     |
|   |             |              | u   | a            | s (3)              | 1   | a            | 3     |

a) Anzahl der Funktionen mit jeweiliger Symmetrie.

## 2.2 Vierwellenmischung

Vierwellenmischung ist ein Oberbegriff für verschiedene Prozesse, die auf der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung basieren. Die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung stellt in einer Reihenentwicklung eine höhere Ordnung der Polarisierbarkeit dar und geht folglich in die Berechnung des Übergangsdipolmoments in Gleichung (2.5) ein. Generell kann der Prozess als Erzeugung einer Kohärenz durch zwei Photonen aufgefasst werden. Von dieser Kohärenz streut ein drittes eingehendes Photon und erzeugt die Signalwelle. Hierzu gehören entartete Vierwellenmischung (engl. *degenerate FWM*, DFWM) [13, 14, 46, 47], Zweifarben-Vierwellenmischung (engl. *two-color-FWM*, TC-FWM) [48–50], Stimulierte Raman Streuung (SRS), Stimulierter Raman Zuwachs (engl. *gain*) bzw. Verlust (engl. *loss*) (SRG/SRL) und die kohärente Stokes bzw. anti-Stokes Raman Streuung (CSRS/CARS) [11, 14]. Auch die Beugung an laserinduzierten Gittern kann als Vierwellenmischprozess beschrieben werden [51, 52]. In der praktischen Anwendung zur Diagnostik haben sich viele dieser Techniken nicht etablieren können. Ausnahmen, insbesondere im Bereich der Gasphasen- und Verbrennungsdiagnostik bilden CARS und LIGS, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden sollen [13, 14]. Da

beide Techniken FWM-Verfahren sind, werden zunächst allgemein die Theorie der Signalentstehung und der Polarisationsabhängigkeit diskutiert. In den Kapiteln 3 und 4 wird dann spezifisch auf die Techniken eingegangen.

### 2.2.1 Physikalische Beschreibung

Die Feldstärke  $\vec{E}(\omega, \mathbf{r}, t)$  einer elektromagnetischen Welle mit Frequenz  $\omega$ , zum Zeitpunkt  $t$ , an einem Ort  $\mathbf{r}$ , die sich gemäß dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ausbreitet, kann mathematisch durch Gleichung (2.7) ausgedrückt werden. Hier ist  $E_j$  der Betrag der Feldstärke und  $\hat{e}_j$  dessen Einheitsvektor [11, 53].

$$\vec{E}_j(\omega_j, \vec{r}, t) = E_j(\omega_j) \hat{e}_j \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r} - i\omega_j t) \quad (2.7)$$

Wie leicht zu erkennen ist, kann die zeitliche von der räumlichen Abhängigkeit separiert werden. Passiert eine solche elektromagnetische Strahlung ein dielektrisches Medium, kann eine induzierte makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}$  beobachtet werden [39]. Diese Polarisation kann mikroskopisch als oszillierende Elektronendichteverchiebung im Medium aufgefasst werden, die zur Abstrahlung eines weiteren Photons führt. Diese induzierte Polarisation entspricht dem Übergangsmoment aus der allgemeinen Gleichung für Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen (Gleichung (2.5)) [39]. Die Polarisation kann mathematisch nach den Feldamplituden  $\mathbf{E}$  der einfallenden Strahlung in eine Potenzreihe entwickelt werden, wobei  $\mathbf{P}^{(n)}$  und  $\chi^{(n)}$  die induzierte Polarisation bzw. Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung darstellen und  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums bezeichnet (Gleichung (2.8)) [11].

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \left( \underline{\underline{\chi}}^{(1)} \vec{E} + \underline{\underline{\chi}}^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \underline{\underline{\chi}}^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \text{p.p.} \right) \quad (2.8)$$

Die Suszeptibilität ist ein Tensor ( $n + 1$ )-ter Stufe und kann als Maß für die Polarisierbarkeit des Mediums interpretiert werden [6, 7]. Eine eventuelle gerichtete makroskopische Polarität des Mediums  $\mathbf{P}^{(0)}$  wird hier vernachlässigt, da sie üblicherweise nur in Festkörpern bestimmter Kristallstrukturen auftritt. Diese ist zu unterscheiden vom molekularen Dipolmoment, z. B. des CO Moleküls, welches aber im Ensemble in der Gasphase isotrop verteilt ist und somit nicht in einer makroskopischen Polarität des Mediums resultiert [11, 39, 53]. Die in  $\mathbf{E}$  lineare Polarisation erster Ordnung  $\mathbf{P}^{(1)}$  steht hier für Zweiphotonenprozesse wie Rayleigh- und (linearer) Raman-Streuung [11, 53]. Die Polarisation zweiter Ordnung ist ursächlich für Dreiphotonenprozesse, wie Summen- bzw. Differenzfrequenzerzeugung (SFG/DFG) und Frequenzverdopplung (SHG) in doppelbrechenden Kristallen [39]. Die Polarisation dritter Ordnung ist charakteristisch für eine Vielzahl von Vierphotonenprozessen (daher Vierwellenmischung). Zu diesen gehört die Frequenzverdreifachung (THG), der Kerr-Effekt und die bereits

erwähnten CARS-, CSRS-, SRS-, SRG-/SRL- und DFWM-Prozesse, die sich im Wesentlichen durch die Frequenzen der Wellen und deren Einstrahlgeometrie unterscheiden [11, 54]. Da in isotropen Medien, wie Gasen oder Flüssigkeiten, aufgrund der Symmetrieeigenschaften alle geraden Terme der Polarisation verschwinden, wird im Folgenden der Fokus auf die Polarisation dritter Ordnung, als erstem nichtlinearen Term gelegt [11]. Aus der nichtlinearen Natur dieser Prozesse ergeben sich vorteilhafte Eigenschaften gegenüber den linearen Prozessen, die zu vielfältigen diagnostischen Anwendungen führen. So ist das abgestrahlte Photon gerichtet und polarisiert, verhält sich also analog einem Laserstrahl, sodass gegenüber der isotropen linearen Raman Streuung auch in großer Entfernung vom Interaktionsvolumen große Signalstärken erreicht werden können. Hierdurch ist eine räumliche Filterung von z. B. Streulicht der Anregungslaser möglich [11].

In allgemeiner Form kann die Abhängigkeit der Polarisation dritter Ordnung von den eingestrahnten Feldern  $\mathbf{E}$  wie in Gleichung (2.9) beschrieben werden. Hier sind  $i, j, k$  und  $l$  die Indizes des Tensors der Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  [53].

$$\vec{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \underline{\chi}_{ijkl}^{(3)} (\pm\omega_4, \pm\omega_1, \pm\omega_2, \pm\omega_3) \vec{E}_1(\omega_1) \vec{E}_2(\omega_2) \vec{E}_3(\omega_3) \quad (2.9)$$

Die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung ist mathematisch ein Tensor vierter Stufe und hat folglich 81 Komponenten. Unter Berücksichtigung der Permutationssymmetrie in Bezug auf Austausch der Paare  $(j, \omega_1)$ ,  $(k, \omega_2)$ ,  $(l, \omega_3)$  und der Symmetrieeigenschaften von Gasen - reduziert sich die Zahl linear unabhängiger Komponenten jedoch auf 48 [54]. Eine weitere Reduzierung ergibt sich aus der Betrachtung der Resonanzbedingungen des jeweils untersuchten Prozesses. Im Fall von CARS erfüllen nur acht Komponenten die Resonanzbedingung  $\omega_1 + \omega_3 = \omega_2 + \omega_4$ . Hierdurch ergibt sich eine Proportionalitätskonstante von  $(48 / 8) / n! = 6 / n!$  wobei  $n$  die Zahl der entarteten Wellen bezeichnet. Von diesen acht Komponenten sind wiederum nur drei linear unabhängig. Diese Komponenten werden üblicherweise mit  $\chi^{(3)}_{1122}$ ,  $\chi^{(3)}_{1221}$  und  $\chi^{(3)}_{1212}$  bezeichnet, aus deren Summe sich  $\chi^{(3)}_{1111}$  ergibt [54]. Wird nur die räumliche Entwicklung der eingestrahnten Felder aus Gleichung (2.7) für die drei unabhängigen Komponenten betrachtet und in Gleichung (2.9) eingesetzt, erhält man Gleichung (2.10).

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_4, \vec{r}) = \varepsilon_0 \frac{6}{n!} \left( \begin{array}{l} \underline{\chi}_{1212}^{(3)}(-\omega_4, +\omega_1, -\omega_2, +\omega_3) \hat{e}_1(\hat{e}_2 \cdot \hat{e}_3) \\ + \underline{\chi}_{1122}^{(3)}(-\omega_4, +\omega_1, -\omega_2, +\omega_3) \hat{e}_2(\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_3) \\ + \underline{\chi}_{1221}^{(3)}(-\omega_4, +\omega_1, -\omega_2, +\omega_3) \hat{e}_3(\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2) \end{array} \right) \cdot E_1(\omega_1, \vec{r}) E_2^*(\omega_2, \vec{r}) E_3(\omega_3, \vec{r}) \cdot \exp\left(i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2 + \vec{k}_3) \vec{r}\right) \quad (2.10)$$

Die Polarisation aus Gleichung (2.10) kann nun als Quellterm in die Fourier-Transformierte der Wellengleichung eingesetzt werden, welche sich aus der Maxwell-Gleichung für eine

makroskopische Polarisation ergibt [11]. Somit lässt sich die Feldstärke des Signalfeldes berechnen. Für die genauen Rechenschritte wird auf die Literatur verwiesen [11]. Die Strahlungsintensität (bzw. Bestrahlungsstärke) der einzelnen Felder wird anschließend gemäß Gleichung (2.11) berechnet, wobei  $n_i$  der Brechungsindex bei der Frequenz des Feldes  $i$  ist [53].

$$I_i = \frac{n_i c \varepsilon_0}{2} |\vec{E}_i|^2 \quad (2.11)$$

Die Strahlungsintensität des Signals ergibt sich in der Folge zu Gleichung (2.12), wobei  $l$  die Länge des Wechselwirkungsvolumens und  $\Delta k$  die Phasenanpassung bezeichnen. Auf die Phasenanpassung und genutzte Geometrien für CARS wird in Kapitel 3.2.1 genauer eingegangen. Wie hieraus zu erkennen ist, ist die Signalintensität direkt proportional zur Intensität jedes einzelnen eingehenden Laserstrahls sowie quadratisch zum Betrag der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung.

$$I = \frac{\omega_4^2}{n_1 n_2 n_3 n_4 c^4 \varepsilon_0^2} I_1 I_2 I_3 |\chi^{(3)}|^2 l^2 \left( \frac{\sin(\Delta k l / 2)}{\Delta k l / 2} \right)^2 \quad (2.12)$$

Die physikalische Beschreibung der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung basiert auf dem Dichtematrixformalismus (DFT) der Quantenmechanik und der Störungstheorie unter Berücksichtigung von Stößen der Moleküle im Ensemble. Für eine detaillierte Herleitung wird an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen. [11, 55–58]. Die nichtlineare Suszeptibilität eines Zustandes  $j$  am Beispiel des CARS-Prozesses mit linear und gleich polarisierten Laserstrahlen ist in Gleichung (2.13) dargestellt, wobei  $c$ ,  $\varepsilon_0$  und  $\hbar$  die Lichtgeschwindigkeit, die Permittivität des Vakuums und das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum;  $n(\omega)$  den Brechungsindex bei Frequenz  $\omega$ ,  $\Delta N_j$  die partielle Besetzungszahldifferenz zwischen den beteiligten Zuständen,  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_j$  den differentiellen Raman-Querschnitt und  $\Gamma_j$  die Linienbreite des Übergangs bezeichnen. Die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi_{\text{NR}}$  kann über weite Frequenzbereiche als konstant angenommen werden [11].

$$\begin{aligned} \chi_{\text{CARS}}^{(3)}(-\omega_{\text{CARS}}, \omega_1, -\omega_2, \omega_3) &= \sum_j (\chi'_{\text{R}} + i\chi''_{\text{R}})_j + \chi_{\text{NR}} \\ &= K \cdot \sum_j \frac{\Delta N_j}{2((\omega_{\text{CARS}} - \omega_3) - \omega_1 + \omega_2) - i\Gamma_j} \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_j + \chi_{\text{NR}} \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\text{mit } K = \frac{(4\pi\varepsilon_0)^2 n(\omega_1) c^4 N}{\varepsilon_0 n(\omega_2) \hbar \omega_2^4}$$

Wie hieraus erkennbar ist, ist  $\chi_{\text{CARS}}$  eine komplexe Größe. Der resonante Anteil setzt sich aus Real- und Imaginärteil zusammen. Genau bei Resonanz wird die Differenz  $\omega_{\text{CARS}} - \omega_3 - \omega_1 + \omega_2$  null und somit der resonante Anteil rein imaginär. Das spektrale Profil des Imaginärteils weist

disperses Verhalten auf. Das des Realteils hingegen ergibt sich durch die Faltung der spektralen Profile der einfallenden Felder [11]. Da die beobachtbare Signalintensität gemäß Gleichung (2.12) vom Quadrat der Suszeptibilität abhängt, treten Interferenzen zwischen Real- und Imaginärteil auf. Somit ist die einzelne CARS-Linie in der Frequenz asymmetrisch und fällt zur höherfrequenten Seite steiler ab. Der Einfluss des nichtresonanten Anteils kann bei hohen Spezieskonzentrationen vernachlässigt werden, da der resonante Anteil das Signal dominiert [11, 59]. Bei geringen Konzentrationen hingegen hebt  $\chi_{NR}$  die Amplitude des Realteils zusätzlich an, wodurch eine Modulation des Signals entsteht, die in der theoretischen Beschreibung des Signalprofils zu berücksichtigen ist [60].

### 2.2.2 Polarisationsabhängigkeit

Für das Verständnis der Abhängigkeit der Signalintensität und -polarisation von der Polarisation der einfallenden Strahlen wird wiederum die induzierte Polarisation aus Gleichung (2.10) zugrunde gelegt. Die einfallenden E-Felder wurden hier bereits in deren Betrag  $|E_i|$  und deren Polarisationsrichtung in Form des Einheitsvektors  $\hat{e}$  zerlegt. Die Komponente in Ausbreitungsrichtung (z-Achse) wird vernachlässigt. Es ergibt sich folgender Ansatz für die E-Feldvektoren (Gleichung (2.14)). Dieser entspricht der Darstellung des E-Feldvektors in einem zweidimensionalen Zeigerdiagramm.

$$\vec{E}_i = \hat{e}_i |E_i| = \begin{pmatrix} \cos(\Theta_i) \\ \sin(\Theta_i) \\ 0 \end{pmatrix} |E_i| \quad (2.14)$$

Wird nun die Polarisation des Pumpstrahls willkürlich als x-Achse definiert ( $\Theta_1 = 0$ ) und dieser Ansatz in Gleichung (2.10) eingesetzt, ergibt sich getrennt nach x- und y-Komponente  $P_x^{(3)}$  und  $P_y^{(3)}$  in Gleichung (2.15).

$$\begin{aligned} P_x^{(3)} &= \varepsilon_0 \frac{6}{n!} \left[ \begin{array}{l} \chi_{1212}^{(3)} (\cos(\Theta_2)\cos(\Theta_3) + \sin(\Theta_2)\sin(\Theta_3)) \\ + \chi_{1122}^{(3)} \cos(\Theta_2)\cos(\Theta_3) \\ + \chi_{1221}^{(3)} (\cos(\Theta_2)\cos(\Theta_3)) \end{array} \right] E_1 E_2^* E_3 \\ &= \varepsilon_0 \frac{6}{n!} \left[ \begin{array}{l} \chi_{1111}^{(3)} \cos(\Theta_2)\cos(\Theta_3) \\ + \chi_{1212}^{(3)} \sin(\Theta_2)\sin(\Theta_3) \end{array} \right] E_1 E_2^* E_3 \\ P_y^{(3)} &= \varepsilon_0 \frac{6}{n!} \left[ \chi_{1122}^{(3)} \sin(\Theta_2)\cos(\Theta_3) + \chi_{1221}^{(3)} \cos(\Theta_2)\sin(\Theta_3) \right] E_1 E_2^* E_3 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Hieraus resultiert der Polarisationswinkel der induzierten Molekulpolarisation. Da deren Oszillation die Eigenschaften der Signalwelle definiert, ist deren Polarisation gleich derer des

Signals  $\Theta_{\text{Signal}}$  und lässt sich nach Gleichung (2.16) berechnen. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Schreibweise nur das Verhalten im ersten und zweiten Quadranten korrekt wiedergibt.

$$\Theta_{\text{Signal}} = \arccos\left(\frac{P_x^{(3)}}{|P^{(3)}|}\right) = \arcsin\left(\frac{P_y^{(3)}}{|P^{(3)}|}\right) = \arctan\left(\frac{P_y^{(3)}}{P_x^{(3)}}\right) \quad (2.16)$$

Wie in Kapitel 2.2.1 dargelegt, ist die Signalintensität proportional zum Quadrat des Betrags der induzierten Polarisation. Der Betrag wird gemäß Gleichung (2.17) berechnet. Hier ist ersichtlich, dass durch Verdrehung der Laserpolarisation nicht nur die Signalpolarisation variiert, sondern auch die Intensität beeinflusst wird.

$$\begin{aligned} \frac{|P^{(3)}|}{\epsilon_0 \frac{6}{n!} E_1 E_2^* E_3} &= \sqrt{P_x^{(3)^2} + P_y^{(3)^2}} \\ &= \sqrt{\left[\chi_{1111}^{(3)} \cos(\Theta_2) \cos(\Theta_3) + \chi_{1212}^{(3)} \sin(\Theta_2) \sin(\Theta_3)\right]^2} \\ &\quad + \left[\chi_{1122}^{(3)} \sin(\Theta_2) \cos(\Theta_3) + \chi_{1221}^{(3)} \cos(\Theta_2) \sin(\Theta_3)\right]^2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Das Verhältnis der linear-unabhängigen Beiträge der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung sind in allgemeiner Form in Gleichung (2.18) dargestellt [54]. Es sei darauf hingewiesen, dass die Zuweisung der Indizes nach Owyong [54] verwendet wird. Andere Autoren verwenden abweichende Bezeichnungen. Diese setzen sich aus den molekülabhängigen Parametern  $\sigma$ ,  $a$  und  $b$  zusammen, welche den nichtresonanten (bzw. elektronischen), isotropen bzw. anisotropen Anteil der Polarisation bezeichnen [11, 54].

$$\begin{aligned} \chi_{1122}^{(3)} &= \frac{1}{24} (\sigma + 2a(\omega_3 - \omega_2) + b(\omega_1 - \omega_2) + b(\omega_1 + \omega_3)) \\ \chi_{1221}^{(3)} &= \frac{1}{24} (\sigma + 2a(\omega_1 - \omega_2) + b(\omega_3 - \omega_2) + b(\omega_1 + \omega_3)) \\ \chi_{1212}^{(3)} &= \frac{1}{24} (\sigma + 2a(\omega_1 + \omega_3) + b(\omega_3 - \omega_2) + b(\omega_1 - \omega_2)) \\ \chi_{1111}^{(3)} &= \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Gleichung (2.18) erlaubt die Separation der Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität in resonante und nichtresonante Anteile. Allerdings sind die drei linear-unabhängigen Komponenten der Suszeptibilität nicht für jede Einstrahlgeometrie und Polarisationsanordnung identisch. Für die weiteren Betrachtungen wird der Fall zweier identischer Pump- und Stokes-Strahlen verwendet, wie dies für die *Dual-Broadband-Rotations-CARS* Technik und TCFWM der Fall ist. Unter diesen Bedingungen sind nur die Terme mit  $\omega_1 - \omega_2$  zu berücksichtigen. Die Komponenten der nichtresonanten Suszeptibilität sind weiterhin genau 1/3 von  $\chi_{1111}^{\text{NR}}$ . Für den resonanten Anteil eines Rotations-Raman-Übergangs gilt zudem  $b = -3a$  [58]. Die resultierenden

Zusammenhänge für die resonanten Anteile sind in Gleichung (2.19) gezeigt. Hier ist zu bemerken, dass für Schwingungs-Raman-Übergänge für viele gleich- und zweiatomige Gase  $a \gg b$  gilt. Außerdem werden für Schwingungs-CARS (VCARS) häufig die gleichen Laser für Pump- und Abfragestrahl verwendet, sodass sowohl die Terme  $\omega_1 - \omega_2$  als auch  $\omega_3 - \omega_2$  berücksichtigt werden müssen. Daher sehen die Verhältnisse für VCARS deutlich anders aus [11, 58, 59].

$$\begin{aligned}
 \chi_{1122}^{(3)R} &= \frac{1}{24} (b(\omega_1 - \omega_2)) = \frac{1}{24} (-3a(\omega_1 - \omega_2)) \\
 \chi_{1221}^{(3)R} &= \frac{1}{24} \left( \frac{2}{3} b(\omega_1 - \omega_2) \right) = \frac{1}{24} (2a(\omega_1 - \omega_2)) \\
 \chi_{1212}^{(3)R} &= \frac{1}{24} (b(\omega_1 - \omega_2)) = \frac{1}{24} (-3a(\omega_1 - \omega_2)) \\
 \chi_{1111}^{(3)R} &= \frac{1}{24} \left( \frac{4}{3} b(\omega_1 - \omega_2) \right) = \frac{1}{24} (-4a(\omega_1 - \omega_2))
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Die Verläufe des normierten Betrags sowie der  $x$ - und  $y$ -Komponenten der resonanten und nichtresonanten Anteile der Suszeptibilität sind in Abbildung 1 dargestellt. Wie hieraus zu erkennen ist, verhält sich die Intensität der beiden Anteile unterschiedlich, sodass durch Verdrehen der Abfragepolarisation auf  $90^\circ$  die resonante und nichtresonante Polarisation auf  $1/2$  bzw.  $1/3$  gegenüber der parallelen Konfiguration abfallen. Hierdurch ist also bereits eine relative Unterdrückung des nichtresonanten Anteils erreicht. Diese lässt sich durch die Verwendung eines Polarisationsfilters, des Analysators, im Signalstrang deutlich verbessern.

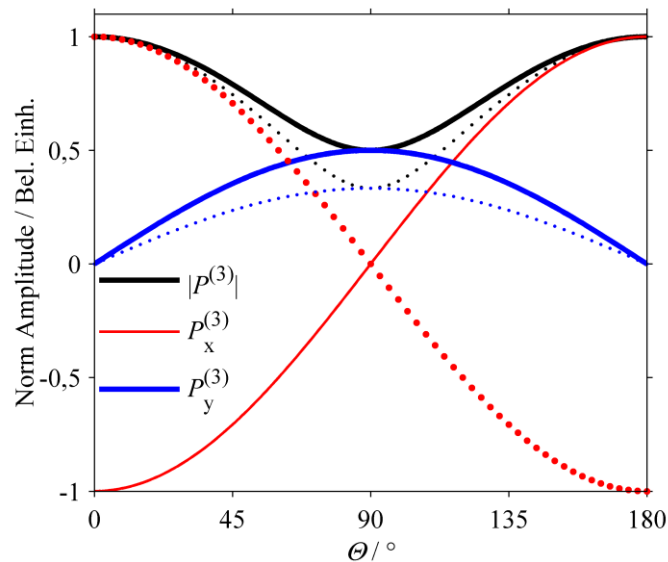


Abbildung 1: Darstellung des Betrags (schwarz) sowie der  $x$ - (rot) und  $y$ -Komponenten (blau) des Polarisationsvektors des resonanten (durchgezogene Linie) und nichtresonanten Signalanteils (gepunktet). Die Komponenten wurden jeweils auf den Betrag des maximalen resonanten bzw. nichtresonanten Signalanteils normiert.

Soll diese Technik nun verwendet werden, um gezielt den nichtresonanten Signalanteil zu unterdrücken, muss der Analysator berücksichtigt werden. Für eine effiziente Unterdrückung muss dieser gegenüber dem nichtresonanten Anteil um  $90^\circ$  verdreht sein. Gleichzeitig soll aber ein Maximum an resonanter Signalintensität detektiert werden. Auf Grundlage dieser Kriterien kann eine optimale Konfiguration gefunden werden [11, 59]. Hierzu muss der Polarisationswinkel des resonanten und des nichtresonanten Signals berechnet werden. Vereinfachend soll nur ein Winkel variiert werden. Da das Verhältnis von  $\chi_{1221}^R / \chi_{1111}^R$  größer ist, als das der anderen Komponenten, ist gemäß den Zusammenhängen in Gleichungen (2.17) und (2.19) zu erwarten, dass eine Variation von  $\Theta_3$ , also der Polarisation des Abfragelasers, die größte Separation von resonantem und nichtresonantem Anteil erzielt. Für diesen Fall vereinfachen sich die Zusammenhänge aus den Gleichungen (2.15) und (2.17) zu den in Gleichung (2.20) dargestellten Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 P_x^{(3)} &= \varepsilon_0 \frac{6}{n!} \left[ \chi_{1111}^{(3)} \cos(\Theta_3) \right] E_1 E_2^* E_3 \\
 P_y^{(3)} &= \varepsilon_0 \frac{6}{n!} \left[ \chi_{1221}^{(3)} \sin(\Theta_3) \right] E_1 E_2^* E_3 \\
 \frac{|P^{(3)}|}{\varepsilon_0 \frac{6}{n!} E_1 E_2^* E_3} &= \sqrt{\left[ \chi_{1111}^{(3)} \cos(\Theta_3) \right]^2 + \left[ \chi_{1221}^{(3)} \sin(\Theta_3) \right]^2}
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Der Polarisationswinkel des resonanten Signalanteils  $\Theta^R$  und des nichtresonanten Anteils  $\Theta^{NR}$  (in der Literatur auch als  $\beta$  bezeichnet) ergibt sich unter Einbeziehung der Verhältnisse der Beiträge der Suszeptibilität aus Gleichung (2.18) gemäß Gleichung (2.21) [60].

$$\begin{aligned}
 \tan \Theta_{\text{Signal}}^R &= \frac{P_y^{(3)R}(\Theta_3)}{P_x^{(3)R}(\Theta_3)} = -\frac{1}{2} \tan \Theta_3 \\
 \tan \beta &= \frac{P_y^{(3)NR}(\Theta_3)}{P_x^{(3)NR}(\Theta_3)} = \frac{1}{3} \tan \Theta_3
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Werden die Polarisationswinkel dieser beiden Anteile gemäß Gleichung (2.16) bzw. Gleichung (2.21) separat betrachtet, wie in Abbildung 2 dargestellt, fällt auf, dass diese nur für bestimmte Konfigurationen von Einstrahlwinkeln zusammenfallen. Hierauf basiert im Wesentlichen die Polarisationsunterdrückung ungewünschter Signalanteile, z. B. des nichtresonanten Anteils oder des polarisierten Streulichts [11, 58, 59, 61]. Hierbei ist zu beachten, dass dies mit weiteren Einbußen beim resonanten Signal verbunden ist.



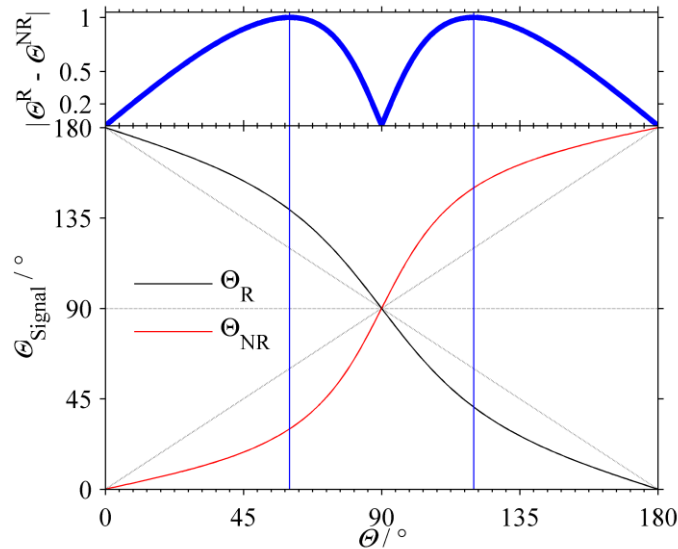


Abbildung 2: Polarisationswinkel der resonanten (schwarz) und nichtresonanten (rot) Signalanteile bei Verdrehung des Abfragestrahls (durchgezogene Linie). Die konstant gehaltenen Polarisationswinkel wurden jeweils auf  $0^\circ$  (definiert als die x-Achse) gesetzt. Die Nulllinie und Winkelhalbierende sind zur Führung des Auges eingefügt. Die obige Erweiterung zeigt den Betrag des Differenzwinkels als dicke blaue Linien mit der größten Separation als blaue senkrechte Linien.

Da der Analysatorwinkel  $\alpha$  auf  $\beta + 90^\circ$  festgelegt ist und der transmittierte Anteil des Signals vom Winkel zwischen Analysator und Signalpolarisation abhängt, muss die Winkeldifferenz zwischen nichtresonantem und resonantem Anteil maximiert werden [11]. Aus diesem Verfahren ergibt sich ein Maximum bei  $\Theta_3 = 60^\circ$ , sodass das resonante Signal bei  $-40,9^\circ$  und der nichtresonante Anteil bei  $\beta = 30^\circ$  entsteht [61]. Somit wird der Analysator auf  $120^\circ$  eingestellt. Die gesamten Signaleinbußen setzen sich aus dem Signalverlust durch das Verdrehen der Abfragepolarisation ohne Analysator und dem Winkelunterschied zwischen Signal- und Analysatorpolarisationen zusammen. Der Signalverlust ohne Analysator ergibt sich aus Gleichung (2.20). Der Analysatorwinkel wird senkrecht zur Polarisation des nichtresonanten Anteils festgesetzt. Der Signalverlust ergibt sich aus dem Kosinus des Differenzwinkels (Gleichung (2.22)).

$$\left| P_{\text{An}}^{(3)}(\Theta_3) \right| = \left| P_{\text{Pol}}^{(3)}(\Theta_3) \right| \cos(\Theta_{\text{Signal}}^R - (\beta + 90^\circ)) \quad (2.22)$$

Für die NR-Unterdrückung in RCARS ist das Signal um den Faktor von 0,39 kleiner [61]. In Tabelle 3 sind die Auswirkungen verschiedener Laserpolarisationskonfigurationen auf die Signalintensitäten von resonantem und nichtresonantem Signal zusammengestellt. Die ersten beiden Einträge werden für die Diskussion der Polarisationsabhängigkeit von TCFWM in Kapitel 4.4.1 ohne Analysator benötigt. Die weiteren Einträge stellen die etablierten Winkelkonfigurationen für die Unterdrückung des nichtresonanten Untergrunds im VCARS und RCARS-Verfahren (grafisch dargestellt in Abbildung 3) sowie zur Unterdrückung des polarisierten Streulichts (Analysator senkrecht auf Abfragepolarisation) für RCARS dar.

Tabelle 3: Zusammenstellung verschiedener Polarisationswinkelkombinationen und Auswirkungen auf die Signalstärke von resonantem und nichtresonantem Anteil

| Methode                  | $\Theta_{\text{Pump}}$ | $\Theta_{\text{Stokes}}$ | $\Theta_{\text{Abfrage}}$ | $\Theta_{\text{Analysator}}$ | $\Theta_{\text{Signal}}$ | $\beta$      | Signalfaktor | NR-Faktor |
|--------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------|--------------|-----------|
|                          | $0^\circ$              | $0^\circ$                | $90^\circ$                | -                            | $90^\circ$               | $90^\circ$   | 0,5          | 0,11      |
|                          | $0^\circ$              | $90^\circ$               | $0^\circ$                 | -                            | $90^\circ$               | $90^\circ$   | 0,56         | 0,11      |
| NR (Vib.)                | $0^\circ$              | $60^\circ$               | $0^\circ$                 | $120^\circ$                  | $+40,9^\circ$            | $30^\circ$   | 0,063 [58]   | 0         |
| NR (Rot.)                | $0^\circ$              | $0^\circ$                | $60^\circ$                | $120^\circ$                  | $-40,9^\circ$            | $30^\circ$   | 0,39 [61]    | 0         |
| Polarisiertes Streulicht | $0^\circ$              | $0^\circ$                | $45^\circ$                | $135^\circ$                  | $-26,6^\circ$            | $18,4^\circ$ | 0,56 [58]    | 0,2 [58]  |

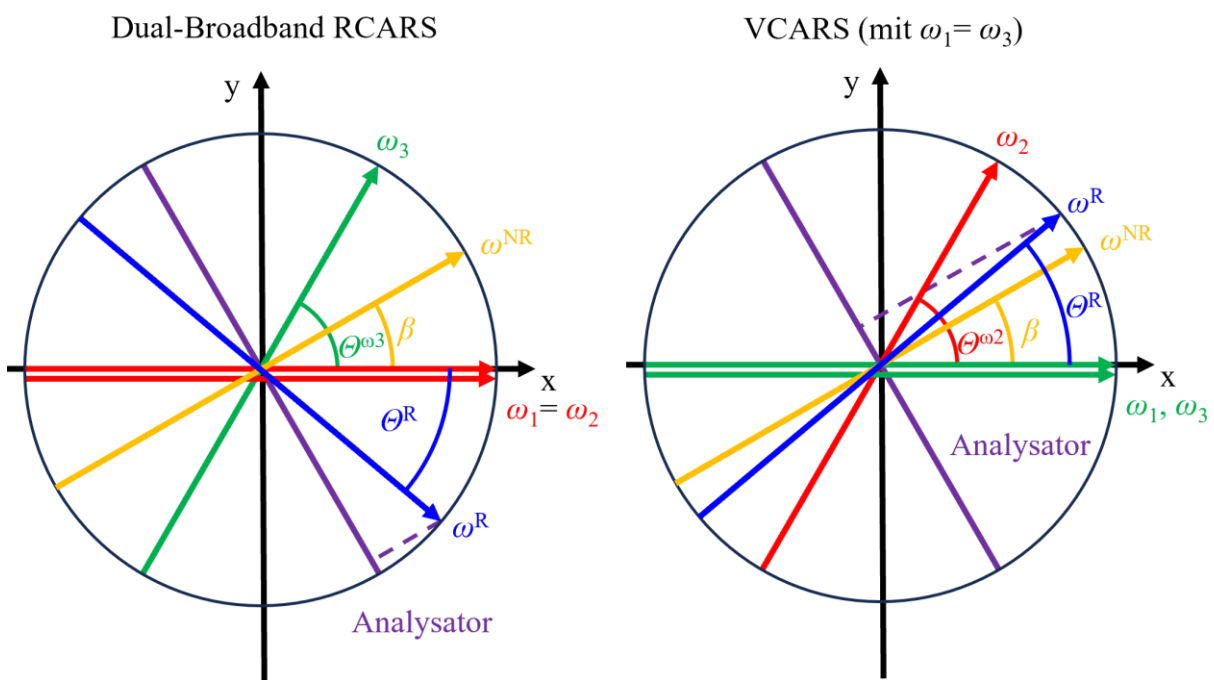


Abbildung 3: Polarisationsvektordiagramm für die Unterdrückung des nichtresonanten Untergrunds in Dual-Broadband RCARS-(links) bzw. VCARS-Untersuchungen (rechts) (für den Fall von entarteten Pump- und Abfragestrahlen). Alle Winkel sind bezogen auf die x-Achse. Zusätzlich ist die Analysatorpolarisation senkrecht zum NR-Anteil (lila) gezeigt mit der Projektion des resonanten Signalanteils (gestrichelt), der den Analysator passiert.

### 3 Kohärente anti-Stokes Raman Streuung

#### 3.1 Stand der Forschung und Problemstellung

Die CARS-Technik bildet seit ca. 5 Jahrzehnten einen wichtigen Teil der Diagnostik von technischen Verbrennungsvorgängen [11]. Die CARS-Messtechnik basiert auf drei Laserstrahlen (Pump-, Stokes- und Abfragestrahlen), deren Wechselwirkung mit dem Medium am gemeinsamen Kreuzungspunkt zur Erzeugung eines kohärenten Signalstrahls führt. Im Gegensatz zu physischen Sonden, wie einem Thermoelement, arbeitet sie kontaktlos und erlaubt zusätzlich die Datenaufnahme mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung. Aufgrund der langen Historie der CARS-Spektroskopie kann hier kein vollständiger Überblick gegeben werden, sondern es wird der Fokus auf die neueren Entwicklungen, insbesondere im Bereich der zeitaufgelösten CARS-Spektroskopie für die Gasphasendiagnostik, gelegt. Eine Zusammenstellung der Möglichkeiten der CARS-Spektroskopie findet sich bei Eckbreth et al. [11] und weiterführend bis 2009 bei Roy et al. [12].

Eine wesentliche Weiterentwicklung der CARS-Messtechnik gegenüber den konventionellen robusten Nanosekundenlasersystemen geht mit der Verwendung von Piko- und Femtosekunden-Lasersystemen einher [12]. Ein Vorteil von Femtosekundensystemen ist die höhere Repetitionsrate von Kilohertz bis hin zu Megahertz gegenüber einigen zehn Hertz bei den Nanosekundensystemen, die die zeitkorrelierte Untersuchung von dynamischen Prozessen ermöglichen [14]. Insbesondere ist hier die Entwicklung des „pulse-burst Lasers“ zu erwähnen, der bei Repetitionsrate im MHz-Bereich hohe Pulsenergien in einer kurzen Pulssequenz liefern kann [62, 63]. Ein weiterer Vorteil von Piko- und Femtosekundenlasern ist die geringere Pulslänge. Die Länge der Laserpulse liegt in derselben Größenordnung oder unterhalb der Zeitskala molekularer Stoßprozesse bei Umgebungsdruck [64, 65]. Durch Verzögerung des Abfragestrahls gegenüber den Pump- und Stokes-Strahlen, z. B. über eine Flugzeitverzögerungsstrecke, kann somit der quasi-instantane nichtresonante Untergrund gegenüber dem resonanten CARS-Signal mit finiter Lebensdauer unterdrückt werden, was die spektrale Modellierung vereinfacht [64–66]. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass durch die  $J''$ -Abhängigkeit der Relaxationsrate die Intensitätsverteilung der resonanten Linien mit der Verzögerung zunehmend verzerrt wird (bei  $N_2$  ab ca. 200 ps), was zu einer Überbestimmung der Temperatur führt [64]. Zudem können im Zeitbereich molekulare Effekte wie die Spin-Spin-Kopplung in Sauerstoff anhand kurzskaliger Interferenzeffekte wie der  $^S$ R-Quantenschwebungen mit einer Periodendauer von ca. 17 ps [67], der Kohärenztransfer in hochangeregtem  $CO_2$  untersucht werden [68]. Über die genaue Kenntnis der zeitlichen Entwicklung des CARS-Signals im kurzen ps-Bereich kann durch einen abgestimmten Kontrollpuls die Kohärenz eines Moleküls in einer Mischung gezielt gestört werden, ohne, das andere Molekül zu stören. Dadurch lassen

sich spektrale Beiträge eines Moleküls (oder genauer bestimmter Rotationsfrequenzen) „abschalten“. Andererseits kann eine Verstärkung des Signals erreicht werden, ohne dass das Risiko von Plasmadurchbrüchen oder Mehrphotonenprozessen durch hohe Laserfluenzen steigt. Diese Technik wird als Kohärenzkontrolle (engl. *coherence control*) bezeichnet [69, 70].

Den Untersuchungen mit einer Flugzeitverzögerungsstrecke ist gemein, dass für jeden zu untersuchenden Zeitpunkt der Abfragestrahl separat verzögert und je mindestens ein Spektrum aufgenommen werden muss. Somit sind dynamische und turbulente Prozesse nicht greifbar. Eine mögliche Realisierung von Einzelschussmessungen von spektraler und zeitlicher Information stellt die fs/ns Hybrid-CARS Technik mit einer Streakkamera dar [71, 72]. Hier werden die Kohärenzen mit einem fs-Laser angeregt und durch einen ns-Laser abgefragt, sodass über die Länge des ns-Laserpulses ein Signal erzeugt und mit der Streakkamera zeitaufgelöst detektiert wird. Eine experimentell aufwendigere Option ist die Aufteilung des Abfragestrahls in mehrere einzelne, individuell verzögerbare und räumlich separierte Abfragestrahlen („*split-probe*“). Jeder dieser Strahlen erzeugt über eine BOXCARS Phasen Anpassung ein räumlich (und somit auf dem Kamerachip) getrenntes Signal für verschiedene Verzögerungspunkte, die somit separat auswertbar sind [73–75]. Eine weitere Möglichkeit unter ausschließlicher Verwendung von fs-Pulsen ist die CPP (engl. *chirped probe pulse*)-fs-CARS Technik. Durch das Einführen einer zeitlichen Frequenzrampe im Abfragestrahl (*chirp*) wird das gesamte CARS-Signal eines Messzeitpunkts im Frequenzbereich abgebildet, welcher sich einfacher detektieren lässt als eine Einzelschussmessung im ultrakurzen Zeitbereich. Hier geht allerdings die spektrale Auflösung eines jeden Zeitpunkts verloren und es muss ein zeitabhängiges Modell der CARS-Kohärenz zur Interpretation der Daten verwendet werden [76, 77].

Ein weiterer Vorteil von fs- und ps- CARS ist, dass die Kollisionszeit von Molekülen wie Stickstoff, Sauerstoff oder CO<sub>2</sub> in der Gasphase von einigen 10 bis 100 ps direkt messbar wird [78, 79]. Die Kollisionsrelaxationsrate ist neben der spektralen Information eine zusätzliche charakteristische Größe für den thermodynamischen Zustand des Systems, da sie maßgeblich von der Dichte (und somit von Temperatur und Druck), aber auch von der Kollisionsumgebung abhängt. Durch die Kombination aus spektraler Anpassung über ein Konturanpassungsverfahren und der Auswertung des Abklingverhaltens lässt sich wie z. B. von Kearney et al. [80, 81] Retter et al. [73] und Richardson et al. [82, 83] demonstriert, eine simultane orts- und zeitaufgelöste Temperatur- und Druckmessung realisieren. Andererseits lässt sich bei bekanntem Gasdruck die Kollisionspartnerabhängigkeit der Abklingkonstante zur Konzentrationsmessung von Spezies ausnutzen, die keine messbare Signatur im CARS-Spektrum hinterlassen, wie von Castellanos et al. für die relative N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Konzentration im Abgas eines Wasserstoff-Luft-Brenners gezeigt [84]. Wie leicht zu erkennen ist, verlangen diese Verfahren eine genaue Kenntnis des

Abklingverhaltens bei unterschiedlichen Zusammensetzungen, Temperaturen und Gasdrücken, um unter der Vielzahl von experimentellen Randbedingungen angewendet werden zu können. Eine weitere gewichtige Rolle spielt die Kollisionsrelaxationsrate bzw. die damit invers verknüpfte Raman-Linienbreite, in der spektralen Modellierung für die erwähnten Konturlinienanpassungsverfahren, wo sie einen großen Einfluss auf die bestimmten Parameter haben [11, 56, 85]. So wird in RCARS-Messungen bei Verwendung, der über lange Zeit einzig verfügbaren, Q-Zweig Linienbreiten gegenüber den korrekten S-Zweiglinien bzw. durch Einbeziehung der korrekten Kollisionsumgebung eine Abweichung in der ausgewerteten Temperatur von ca. 2% bis 9% festgestellt [74, 79, 86–88]. Für den Q-Zweig in der Schwingungs-CARS-Spektroskopie sind die Kollisionsrelaxationsraten für eine Vielzahl an relevanten Molekülen und Stoßpaaren über einen großen Temperaturbereich bekannt [58]. Im Bereich des Rotations-CARS bzw. des S-Zweigs gibt es hier jedoch noch Lücken. Bislang ist die vollständige exakte Beschreibung des Abklingverhaltens nur auf Grundlage von Berechnungen und Naturkonstanten (*ab initio*), z. B. über den Robert-Bonamy Formalismus [89, 90], mit großem Rechenaufwand verbunden, sodass für kleine zweiatomige Moleküle in der Regel auf einfacher erhältliche empirisch ermittelte Kollisionsrelaxationsraten zurückgegriffen wird [58, 88, 91, 92]. Ein mögliches Verfahren zur Bestimmung der Raman-Linienbreiten basiert auf der Konturanpassung im Frequenzraum (z. B. [93–98]). Hierfür wird in der Regel stimulierte Raman Streuung zur Umgehung der Interferenzeffekte zwischen Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität in CARS verwendet. Das Verfahren erfordert jedoch einen erheblichen experimentellen Aufwand zur exakten Charakterisierung der Laserbandbreiten, der Apparatefunktion und der genauen Modellierung des spektralen Profils [94, 95]. Demgegenüber lässt sich die Kollisionsrelaxationsrate, die mit der Raman-Linienbreite verknüpft ist, aus einer Anpassung der Abklingkurve im Zeitbereich experimentell deutlich einfacher bestimmen, sodass es kaum verwundert, dass bereits diverse Moleküle und Molekülpaare untersucht wurden. Eine Zusammenstellung verschiedener Arbeiten zur Linienbreitenbestimmung aus der Kollisionsrelaxationsrate findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Auswahl zeitaufgelöster CARS-Untersuchungen zur Linienbreitenbestimmung des S-Zweigs (Rotations-CARS), falls nicht anders angegeben

| Mol.                          | Kollisionspartner                       | T / K           | p / atm        | Ref   | Jahr | Kommentar                                   |
|-------------------------------|---|-----------------|----------------|-------|------|---|
| H <sub>2</sub>                | H <sub>2</sub>                          | 294             | 0,2-10         | [78]  | 2010 | Schwingungs-CARS,<br>Q-Zweig                |
|                               | Ar                                      |                 |                |       |      |   |
|                               | N <sub>2</sub>                          |                 |                |       |      |   |
|                               | CH <sub>4</sub>                         |                 |                |       |      |   |
|                               | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>           |                 |                |       |      |   |
| N <sub>2</sub>                | N <sub>2</sub>                          | 295             | 1-20           | [67]  | 2011 | fs/ps Hybrid CARS                           |
| O <sub>2</sub>                | O <sub>2</sub>                          |                 |                |       |      |   |
| N <sub>2</sub>                | N <sub>2</sub>                          | 295-1400        | 1              | [79]  | 2012 |   |
| N <sub>2</sub>                | H <sub>2</sub>                          | 294-1466        | 1              | [99]  | 2012 |   |
| N <sub>2</sub>                | Flamme, In situ                         |                 |                | [74]  | 2013 | In-situ Bestimmung in<br>Flammenumgebung    |
| N <sub>2</sub>                | Flamme, In situ                         |                 |                | [75]  | 2013 | “split probe” CARS                          |
| CO <sub>2</sub>               | CO <sub>2</sub>                         | 295             | 0,05-1         | [100] | 2013 |   |
|                               | N <sub>2</sub>                          |                 |                |       |      |   |
| CO                            | N <sub>2</sub>                          | 295-600         | 0,1-1          | [142] | 2019 |   |
|                               | CO <sub>2</sub>                         |                 |                |       |      |   |
|                               | N <sub>2</sub>                          |                 |                |       |      |   |
|                               | CO                                      |                 |                |       |      |   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>           | 295             |                | [101] | 2013 |   |
|                               | N <sub>2</sub>                          |                 |                |       |      |   |
| O <sub>2</sub>                | O <sub>2</sub>                          | 295             | 0,04-0,4       | [102] | 2018 | fs/ps Hybrid CARS                           |
| N <sub>2</sub>                | N <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub> (Luft) | 295-1900        | 1              | [103] | 2019 |   |
| CO <sub>2</sub>               | N <sub>2</sub>                          | 295             | 1              | [104] | 2019 |   |
|                               | O <sub>2</sub>                          |                 |                |       |      |   |
|                               | Ar                                      |                 |                |       |      |   |
|                               | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>           |                 |                |       |      |   |
| N <sub>2</sub>                | N <sub>2</sub>                          | 295             | 1              | [72]  | 2020 | fs/ns Hybrid CARS                           |
| CH <sub>4</sub>               | CH <sub>4</sub>                         | 295K -<br>1000K | 0,066-<br>0,66 | [105] | 2021 | Schwingungs-CARS,<br>Q-Zweig                |
| N <sub>2</sub>                | N <sub>2</sub><br>O <sub>2</sub> (Luft) | 80-295          |                | [106] | 2022 | Unterexpandierter Jet,<br>fs/ps Hybrid CARS |

In Anbetracht der Wichtigkeit für den Verbrennungsprozess ist die geringe Datenlage für die S-Zweig Raman-Linienbreiten von Sauerstoff unter verbrennungsrelevanten Bedingungen bemerkenswert. Miller et al. bestimmten 2011 aus dem Abklingverhalten von reinem Sauerstoff innerhalb der ersten 30 ps nach dem Überlapp der Laserpulse die S-Zweig Raman Linienbreite bei Raumtemperatur zwischen 1 atm und 20 atm Absolutdruck [67]. Courtney et al. untersuchten das Zeitverhalten bis zu 7 ns für verschiedene Drücke zwischen ca. 0,04 und 0,4 atm jeweils bei Raumtemperatur [102]. Die Temperaturabhängigkeit und der Einfluss verschiedener Kollisionspartner auf die Raman-Linienbreite wurden jedoch nicht untersucht. Diese Lücke soll in dieser Arbeit durch die Bestimmung der Raman-Linienbreite von reinem Sauerstoff (Selbstverbreiterung,  $O_2-O_2$ ), von Sauerstoff in Mischung mit Stickstoff ( $O_2-N_2$ ), und mit Kohlenstoffdioxid ( $O_2-CO_2$ ) sowie von Kohlenstoffdioxid mit Sauerstoff ( $CO_2-O_2$ ) in einem Temperaturbereich von 295 K bis 1900 K geschlossen werden.

### 3.2 Theorie der CARS-Spektroskopie

CARS ist eine Vierwellenmischtechnik, die auf der Erzeugung einer Raman-Kohärenz durch als Pump- und Stokes bezeichnete Laserstrahlen basiert [11]. Von dieser Kohärenz streut ein Auslesephoton inelastisch, sodass ein gegenüber dem Auslesestrahl frequenzverschobener kohärenter Signalstrahl entsteht. Grundsätzlich laufen Stokes und anti-Stokes Prozesse immer gleichzeitig ab. Für die Diagnostik wird in der Regel das anti-Stokes Signal herangezogen, da eine Überlagerung mit Fluoreszenz vermieden werden kann [11]. Je nach Art der erzeugten Kohärenz wird in Rotations- und Vibrations-CARS (RCARS bzw. VCARS) sowie elektronische-Resonanz-verstärktes CARS (*electronic resonance enhanced CARS*, kurz ERECARS [107–110]) unterschieden. Für die Diagnostik thermodynamischer Systeme haben vor allem die RCARS und VCARS Techniken Bedeutung. Durch die Verwendung eines breitbandigen Stokes-Lasers in der VCARS Technik bzw. breitbandiger Pump- und Stokes-Pulse in der RCARS-Technik (*Dual-Broadband RCARS*) ist es möglich einen breiten Spektralbereich mit einem einzelnen Laserschuss abzufragen [111]. Die jeweils resonanten Prozesse von VCARS und RCARS sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Die Wellenmischung funktioniert in dieser Beschreibung über virtuelle Energieniveaus, die keine Eigenzustände des Moleküls sind, sondern Verzerrungen in der Elektronenhülle darstellen [39].

Der VCARS Prozess ist gegenüber dem RCARS Prozess für die Temperaturmessung bei hohen Temperaturen jenseits von ca. 1200 K im Vorteil, da hier bei den üblichen Probemolekülen ( $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) gemäß der Boltzmann-Verteilung das erste angeregte Schwingungsniveau  $\nu = 1$  zunehmend thermisch angeregt wird. Dessen VCARS-Signal („Hotband“) kann innerhalb der Breite des Stokes-Lasers zusammen mit dem Grundzustandssignal detektiert werden. Dadurch ist bereits durch einfache Verhältnisbildung

eine Temperaturabschätzung und durch entsprechende spektrale Modellierungen Temperaturmessungen bei Verbrennungstemperaturen mit einer Genauigkeit von bis zu  $\pm 50$  K möglich [11].

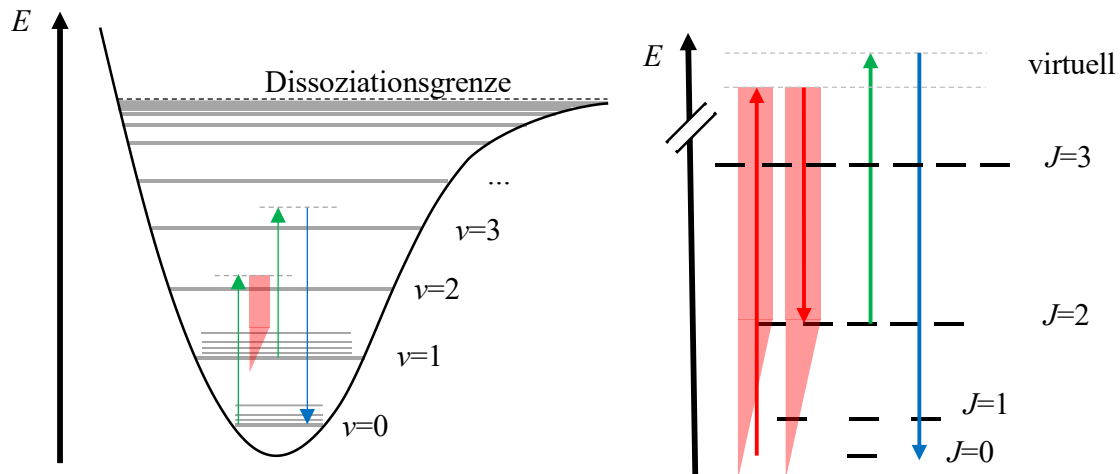


Abbildung 4: Links: Schema eines Potentialtopfes eines elektronischen Zustands mit den Energieniveaus für die Schwingung. Für den Schwingungsgrundzustand sowie den ersten angeregten Zustand sind die jeweiligen Rotationsenergiezustände eingezeichnet. Ebenfalls markiert ist ein exemplarischer Schwingungs-CARS Prozess mit breitbandigem Stokes-Strahl (rot) und derselben Laserquelle für Pump- und Abfragestrahlen (grün). Rechts: Energieniveauschema der Rotationsenergieniveaus im Grundzustand mit dem jeweiligen Entartungsgrad der Energielevel. Zudem ist der Dual-Broadband Rotations-CARS Prozess dargestellt.

Demgegenüber ist die RCARS Technik bei geringeren Temperaturen genauer. Eine Temperaturerhöhung führt zur Besetzung höher liegender Rotationsniveaus, sodass sich die Einhüllende des Rotationsspektrums zu größeren Raman-Verschiebungen verlagert und breiter wird. Prinzipiell führt dieser Effekt auch zu Veränderungen im VCARS Q-Zweigspektrum ist dort aber schwieriger zu beobachten, da die Rotationslinien nur um den Betrag der Zentrifugalverzerrung separiert sind (und nicht um die wesentlich größere Rotationskonstante, vgl. Gleichung (2.2)). Zudem führt die größere Separierung der einzelnen Linien zu Vorteilen bei Messungen unter hohen Drücken [11]. Da die Rotationskonstante vieler diagnostisch wichtiger Moleküle wie  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , in derselben Größenordnung liegen, lassen sich diese zudem im gleichen spektralen Fenster bis ca.  $300\text{ cm}^{-1}$  Raman-Verschiebung beobachten, was eine relative Konzentrationsbestimmung möglich macht [11]. Dies ist in VCARS aufgrund der großen Unterschiede in den Schwingungskonstanten verschiedener Moleküle nur mit großem experimentellem Mehraufwand zu bewerkstelligen. Demonstriert wurde hier beispielsweise die *Dual-Pump-CARS*-Technik, bei der die Frequenzdifferenzen zwischen Stokes und Pump- bzw. Abfragestrahl derart eingestellt werden, dass der Abfragestrahl für das eine Molekül (bzw. spektrales Fenster) als Pumpstrahl für ein zweites Molekül fungiert [112–114]. Aufgrund der geringen Raman-Verschiebungen in RCARS kann derselbe breitbandige Laser für Pump- und Stokes-Strahl verwendet werden. Jede Resonanz wird durch eine Vielzahl an Frequenzkombinationen gleicher Frequenzdifferenz



innerhalb der Bandbreite angeregt, wodurch ein intensives Signal entsteht, das stabil gegenüber Modenfluktuationen ist [11, 58, 115]. Die genaue Frequenz des Pump- und Stokes-Lasers ist sekundär, sodass diese auf das Leistungsmaximum der verwendeten Laser hin optimiert werden können [11]. In den letzten Jahren hat die zunehmende Verbreitung von Femtosekundenlasern dazu geführt, dass vermehrt die RCARS Technik für die Diagnostik herangezogen wird [12]. Neben dem gegenüber typischen Nanosekunden-CARS Systemen reduzierten Streulicht und der größeren Zeitauflösung ist die *Dual-Broadband-RCARS* Technik mit Femtosekunden-Pikosekunden Hybrid-CARS Systemen experimentell sehr einfach zu realisieren, da die verwendeten Femtosekundenlaserpulse natürlicherweise breitbandig sind (Vgl. Kapitel 3.2.2). Für die Beschreibung der CARS-Intensität gilt im Wesentlichen das in Kapitel 0 Beschriebene. Die Energieerhaltungsbedingung für CARS ist in Gleichung (3.1) dargestellt.

$$0 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_{\text{CARS}} \quad (3.1)$$

Für die Berechnung der Suszeptibilität dritter Ordnung für eine Vielzahl von Resonanzen in CARS wird statt des Summenansatzes aus Gleichung (2.13) häufig die Darstellung über die sogenannte Gordon-Matrix  $\mathbf{G}$  gewählt. Der Ausdruck für die Suszeptibilität ist in Gleichung (3.2) angegeben. Hier ist  $\underline{\alpha}$  der Vektor der Übergangsamplituden und beinhaltet die differenziellen Raman-Querschnitte.

$$\chi_{\text{CARS}}^{(3)}(-\omega_{\text{CARS}}, \omega_{\text{Pump}}, -\omega_{\text{Stokes}}, \omega_{\text{Abfrage}}) = -\frac{1}{\hbar} \underline{\alpha} \underline{\mathbf{G}}(\omega)^{-1} \Delta N \underline{\alpha} + \chi_{\text{NR}} \quad (3.2)$$

Die Gordon-Matrix  $\mathbf{G}$  wird nun gemäß Gleichung (3.3) aufgestellt, wobei  $\delta_{JJ''}$  das Kronecker-Symbol und  $\Delta\omega_{J'}$  die Frequenzverschiebung gegenüber der Resonanzfrequenz darstellen [116]. Die Raman-Linienbreite (halbe Halbwertsbreite; HWHM)  $\gamma_{J'}$  bildet zusammen mit der Kollisionsrelaxationsrate  $k_{J'J''}$  den Imaginärteil der Suszeptibilität.

$$G(\omega)_{J'J''} = \delta_{J'J''} (\omega_{\text{CARS}} - \omega_{\text{Pump}} + \omega_{\text{Stokes}} + \Delta\omega_{J'} - i\gamma_{J'}) + i(1 - \delta_{J'J''}) k_{J'J''} \quad (3.3)$$

Wie unschwer zu erkennen ist, ist die Raman-Linienbreite, bzw. die direkt damit verknüpften Rotationsrelaxationsraten für die akkurate Beschreibung des CARS-Signals von großer Relevanz. Eine genauere Beschreibung der Linienverbreiterungsmechanismen erfolgt daher in Kapitel 3.2.2.

### 3.2.1 Phasen Anpassung

Das Abfragephoton im CARS-Prozess wird kohärent gestreut und erzeugt somit ein gerichtetes („laserartiges“) Signal. Daher kann dem Signalstrahl ein Wellenvektor zugewiesen werden. Für eine effiziente Signalgenerierung müssen die Signalphotonen, die an verschiedenen Orten innerhalb des Probevolumens erzeugt werden, konstruktiv interferieren [11]. Dies wird durch die

Phasenanpassung beschrieben. Gemäß Gleichung (2.12) ist die Signalintensität am höchsten, wenn die Phasenfehlpassung  $\Delta k \approx 0$  wird. Die Phasenfehlpassung wiederum setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Wellenvektoren  $\mathbf{k}_i$  der jeweiligen Strahlen  $i$  zu Gleichung (3.4) zusammen.

$$\Delta k = |\Delta \vec{k}| = |\vec{k}_{\text{Pump}} - \vec{k}_{\text{Stokes}} + \vec{k}_{\text{Abfrage}} - \vec{k}_{\text{Signal}}| \quad (3.4)$$

Wie leicht zu erkennen ist, erlaubt Gleichung (3.4) eine Vielzahl von Phasenanpassungsgeometrien, die zu einer effizienten Signalgenerierung führen. Einige ausgewählte Strahlgeometrien sind in Abbildung 5 dargestellt. Der einfachste Fall ist die Gleichrichtung aller Wellenvektoren. Dies wird als kollineares CARS bezeichnet. Kollineares CARS erzeugt über die komplette Länge des Überlappbereichs der drei Strahlen ein Signal. Dies führt zu schlechter räumlicher Auflösung, da auch Signalbeiträge von außerhalb des gewünschten Messvolumens beitragen. Ist das Messvolumen inhomogen, weist es also z. B. Gradienten in Temperatur oder Druck auf, kann dies zu einer starken Verzerrung des ausgewerteten Messwerts führen, da räumliche Mittelungseffekte zu berücksichtigen sind [117]. Dies kann zum Teil überwunden werden, indem die zusammenlaufenden Strahlen stark fokussiert werden. Hierdurch werden am Fokuspunkt höhere Intensitäten der eingehenden Laserstrahlen erreicht, sodass dieser Punkt gemäß Gleichung (2.12) mehr zum Gesamtsignal beiträgt. Noch weiter reduzieren lässt sich dieser Effekt durch Verwendung einer Phasenanpassungskonfiguration mit gekreuzten Strahlen, wie der BOXCARS oder Zweistrahl-CARS Geometrie. Durch die Überkreuzung der Anregungsstrahlen in nur einem Punkt kann die Signalgenerierung entlang der Strahlachsen gänzlich unterdrückt werden. Zweistrahl-CARS wird häufig in Kombination mit der Dual-Broadband-Technik verwendet. Hierzu wird ein breitbandiger Laserpuls, der als Pump- und Stokesstrahl fungiert mit einem schmalbandigen Abfragestrahl überlagert. Das Signal folgt ungefähr der Strahlrichtung des Abfragestrahls [118]. Bei der BOXCARS Phasenanpassung werden die drei eingehenden Strahlen aus drei Richtungen ins Probevolumen eingestrahlt. Dies geschieht entweder in einer Ebene (planares BOXCARS) oder in drei Dimensionen (gefaltetes BOXCARS) [15, 119]. Hierdurch ist eine vollständige räumliche Trennung des Signals von den Anregungsstrahlen möglich. Einen Sonderfall unter Verwendung von Femtosekundenpulsen stellt das sogenannte CoPCARS (*C*ounter-*p*ropagating-CARS) dar. Hierbei werden die beiden breitbandigen Pump- und Stokes Pulse von wenigen Femtosekunden und daher auch wenigen Mikrometern Länge gegenläufig ins Probevolumen eingestrahlt. Da die Gesamtlänge des Probevolumens von der Faltung der räumlichen Profile der Pulse abhängt, kann die Länge des Überlappbereichs der Pulse deutlich reduziert werden [120].

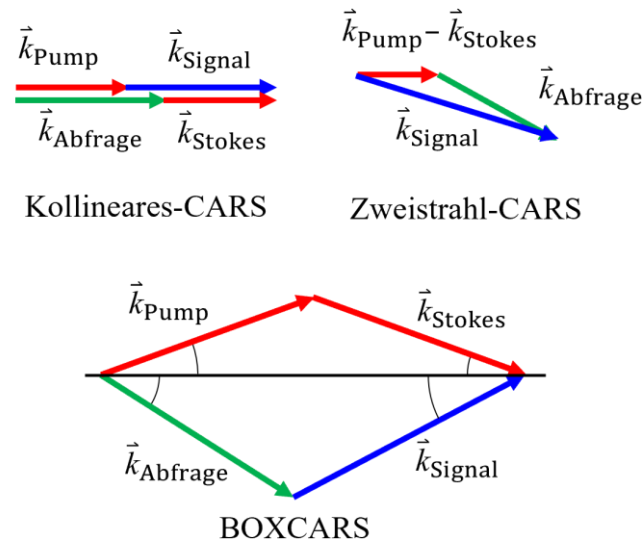


Abbildung 5: Darstellung der Wellenvektordiagramme verschiedener Phasenanpassungsbedingungen für Rotations-CARS

### 3.2.2 Linienbreiten

Die Vorstellung eines Spektrums als Strichspektrum mit infinitesimal kleiner Linienbreite und somit einer unendlich scharfen Resonanzfrequenz entspricht aufgrund verschiedener Effekte nicht der Realität. Bereits für ein isoliertes ruhendes Atom im Vakuum tritt aufgrund der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation eine Linienverbreiterung gemäß der Ungleichung  $\Delta E \Delta \tau > \hbar/2$  zwischen der Unschärfe der Energie  $E_k$  eines Zustands  $k$  und der Lebensdauer  $\tau$  des Zustands auf [39]. Diese sogenannte natürliche Linienbreite stellt die bestmögliche Genauigkeit einer Messung dar. Hieraus ergibt sich ein inverses Verhalten zwischen der Ungenauigkeit der Energie, die sich in der Linienbreite ausdrückt, und der Lebensdauer des Zustands. Ihr spektrales Profil  $g(\omega)$  um die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  folgt einer Lorentz-Funktion (Gleichung (3.5)), wobei  $\gamma$  die Dämpfungskonstante eines klassischen harmonischen Oszillators als Modell eines angeregten Elektrons darstellt [39].

$$g(\omega) = g(\omega_0) \frac{\gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \quad (3.5)$$

Diese natürliche Linienbreite ist als quantenmechanisches Prinzip unumgebar, jedoch auch so gering, dass sie in der Regel nicht direkt messbar ist [39]. In der Gasphase wird die Linienbreite abhängig vom thermodynamischen Zustand von der Doppler- bzw. Kollisionsverbreiterung bestimmt. Die Dopplerverbreiterung dominiert bei Drücken unterhalb von ca. 0,1 bar. Die Dopplerverbreiterung resultiert aus dem Dopplereffekt des sich relativ zum Beobachter bewegenden Moleküls während des Emissionsvorgangs. Ein in Richtung  $\mathbf{k}$  emittiertes Photon erfährt eine Frequenzverschiebung von der Resonanzfrequenz von  $\mathbf{k}v_k$ , wobei  $v_k$  die Geschwindigkeitskomponente des Moleküls in Richtung  $\mathbf{k}$  darstellt. Dies bedeutet eine Blau- bzw.

Rotverschiebung bei Bewegung auf den Detektor zu bzw. von diesem weg [39]. Da die Emissionswahrscheinlichkeit einer bestimmten Frequenz somit von der Geschwindigkeit eines Moleküls abhängt und folglich nicht für alle Moleküle gleich ist, zählt Dopplerverbreiterung zu den inhomogenen Verbreiterungsmechanismen [39]. Aufgrund dieser Abhängigkeit von der Geschwindigkeit hängt das spektrale Profil einer dopplerverbreiterten Linie mit der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung zusammen und lässt sich folglich über den Gauß-artigen Ausdruck in Gleichung (3.6) beschrieben, wobei  $\omega_0$  die Zentralfrequenz und  $\delta\omega_D$  die Standardabweichung der Frequenzverteilung, also die Linienbreite, bezeichnen. Die Standardabweichung hängt wiederum an der Masse des Moleküls  $m$ , der Temperatur  $T$  und der Boltzmann-Konstante  $k_B$ .

$$I_D(\omega) = I(\omega_0) \exp\left(\frac{4 \ln(2)(\omega - \omega_0)^2}{\delta\omega_D^2}\right) \quad (3.6)$$

$$\text{mit } \delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8k_B T \ln(2)}{m}}$$

Wird nun die Moleküldichte erhöht, treten zunehmend intermolekulare Wechselwirkungen als Verbreiterungsmechanismen auf. Diese können als Störungen der elektronischen Struktur des isolierten Moleküls im Rahmen der Störungstheorie aufgefasst werden. Die Potentialkurven von Grund- und angeregtem Zustand folgen in der Regel nicht demselben Verhalten mit dem Abstand zweier Teilchen (Atome, Moleküle). Somit variiert die Resonanzfrequenz mit dem im Ensemble statistisch verteilten Abstand. Da diese Wechselwirkungen bei Annäherung aus der Unendlichkeit invers exponentiell mit dem Abstand skalieren, z. B. gemäß einem Lennard-Jones (6-12) Potential beschrieben [36, 39, 89], sind direkte Stöße die relevantesten Beiträge. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons einer bestimmten Frequenz ist hier für alle Moleküle gleich. Daher ist Stoßverbreiterung ein homogener Verbreiterungsmechanismus. Bei Stößen sind elastische und inelastische Kollisionen zu unterscheiden [39]. Bei elastischen Kollisionen wird lediglich kinetische Energie ausgetauscht, also unter Erhalt des Gesamtimpulses die Geschwindigkeit in Betrag oder Richtung beider Teilchen verändert. Die innere Energie des Moleküls (Elektronische-, Schwingungs- und Rotationsenergie) bleibt unverändert. Inelastische Kollisionen führen zusätzlich zu einer Veränderung des molekularen Zustands. Schwingungs- oder Rotationsenergie wird beispielsweise in kinetische Energie umgewandelt. Diese Störung führt zu einer vorzeitigen Deaktivierung des angeregten Zustands, setzt also dessen Lebensdauer herab, wodurch gemäß dem oben diskutierten Unbestimmtheitsprinzip die Energie des Übergangs zunehmend verschmiert und die Spektrallinie breiter wird [39]. Entsprechend folgt auch dessen spektrales Profil (unter Verwendung der klassischen Beschreibung des Stoßes) der Lorentz-Funktion in Gleichung (3.7)

[39], wobei  $N$  und  $N_B$  die Gesamtzahldichte aller Moleküle, bzw. des Moleküls B und  $\bar{v}$  die durchschnittliche relative Geschwindigkeit darstellen. Die Querschnitte  $\sigma_b$  und  $\sigma_s$  stellen ein Maß für Linienverbreiterung und Linienverschiebung dar.

$$I_K(\omega) = I_0 \frac{(\gamma/2 + N \cdot \bar{v} \sigma_b)^2}{(\omega - \omega_0 - N_B \cdot \bar{v} \sigma_s)^2 + (\gamma/2 + N \cdot \bar{v} \sigma_b)^2} \quad (3.7)$$

Doppler und Stoßverbreiterung zusammen können als Schar von um  $\omega'$  Doppler-verschobenen Lorentz-Funktionen aufgefasst werden. Mathematisch bedeutet dies eine Faltung der beiden Funktionen. Das resultierende Profil wird als Voigt-Profil bezeichnet, welches von der Anzahldichte  $N_i$  in einem Zustand mit der Energie  $E_i$  der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $v_w$  gemäß der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung abhängt (Gleichung (3.8)) [39].

$$I(\omega) = I_0 \frac{\gamma N_i c}{2\pi^{3/2} \omega_0 v_w} \int_0^\infty \frac{\exp\left(-c^2 (\omega - \omega')^2 / (\omega'^2 v_w^2)\right)}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' \quad (3.8)$$

mit  $v_w = \sqrt{2k_B T / m}$

Ein Vergleich der flächennormierten Profile von Gauß-, Lorentz- und Stoßverbreiterung ist in Abbildung 6 gezeigt. Das Gaußprofil ist im Vergleich breiter um die Zentralfrequenz und fällt mit zunehmender Frequenzverstimung steiler ab als das Lorentz-Profil. Letzteres weist dagegen breitere Flanken auf. Das Voigtprofil erscheint als Mischung der beiden.

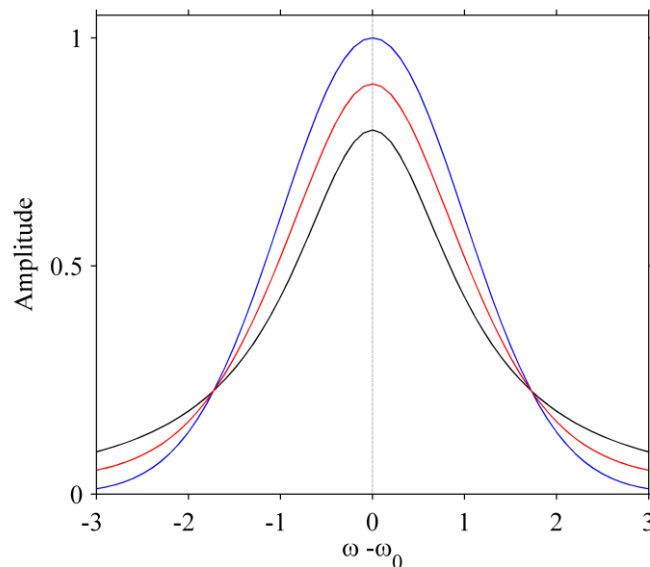


Abbildung 6: Flächennormierte Frequenzprofile der Gauß- (blau), Voigt- (rot) und Lorentz- (schwarz) Profile. Die x-Achse zählt in Einheiten der Standardabweichung der Gauß-Funktion.

In der CARS-Diagnostik haben sich semiempirische Skalierungsansätze für die Berechnung der Raman-Linienbreiten etabliert. Dies bedeutet, dass die Modelle nicht *ab initio* physikalisch herleitbar sind, sondern bestimmte Parameter experimentell durch Anpassung an gemessene Linienbreiten bestimmt werden [58]. Einer dieser Ansätze ist das modifizierte Energielücken-

gesetz (engl. *modified energy gap law*, kurz MEG) [121]. Das MEG basiert auf dem einfachen Energielückengesetz für strahlungslosen Energietransfer, das die Relaxationsrate invers-exponentiell mit der Energiedifferenz zwischen den beteiligten Zuständen beschreibt [122]. Die einzelnen Relaxationsraten  $k_{JJ''}$  werden innerhalb dieses Ansatzes gemäß Gleichung (3.9) beschrieben [121], wobei  $p$  und  $T$  Druck bzw. Temperatur,  $E_{J'}$  die Energie des unteren Zustands und  $\Delta E_{JJ''}$  die Energiedifferenz der beteiligten Zustände bezeichnen. Die Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $a$ ,  $m$  und  $N$  stellen freie Parameter für die Anpassung an experimentell ermittelte Linienbreiten dar. Diese definieren für verschiedene Stoßpartnersysteme (selbst- und fremdverbreitert) die Temperaturabhängigkeit und den Verlauf mit steigender Rotationsquantenzahl  $J$ .

$$-k_{JJ''} = \alpha p \frac{1 - \exp(-m)}{1 - \exp(-mT/T_0)} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{-N} \left( \frac{1 + a \frac{E_{J''}}{k_B T \delta}}{1 + a \frac{E_{J''}}{k_B T}} \right)^2 \exp\left( \frac{-\beta |\Delta E_{JJ''}|}{k_B T} \right) \quad (3.9)$$

Die Raman-Linienbreite einer spezifischen Linie  $J'$  wird nun durch Summierung über alle  $J''$  berechnet, wobei die gemäß Gleichung (3.9) berechneten Raten die „Abwärtsraten“ ( $J'' > J'$ ) darstellen und die „Aufwärtsraten“ ( $J'' < J'$ ) gemäß dem Prinzip der mikroskopischen Umkehrbarkeit bzw. detaillierten Bilanz  $\rho_{J'} k_{JJ''} = \rho_{J''} k_{J''J'}$  berechnet werden [121]. Die Linienbreite ergibt sich aus der Summe der einzelnen Relaxationsraten, wobei  $\theta$  den Anteil inelastischer, aber dennoch phasenstörender Kollisionen beschreibt (Gleichung (3.10)).

$$\Gamma_{J'} = (1 + \theta) \sum_{J'' \neq J'} k_{J''J'} \quad (3.10)$$

Prinzipiell lassen sich über dieses Modell die Übergangsraten zwischen allen Zuständen beschreiben. Dies ist jedoch für den Anwendungsfall nicht immer notwendig. Es wurde gezeigt, dass für RCARS in einem großen Druck- und Temperaturbereich die isolierte Liniennäherung angewendet werden kann [123]. Dadurch werden alle Nichtdiagonalelemente in der Gordon-Matrix null [124] und die Gesamtrelaxationsrate hängt nur noch an einer Zeitkonstante. Somit lässt sich die Raman-Linienbreite direkt aus der Kollisionsrelaxationsrate mittels Gleichung (3.11) berechnen, die sich aus zeitaufgelösten CARS-Experimenten bestimmen lässt [79, 124].

$$\Gamma_{\text{Kollision}} = \frac{2\pi}{\tau_{\text{Kollision}}} \quad (3.11)$$

### 3.2.3 Zeitaufgelöste Linienbreitenmessung

Um die Kollisionsrelaxationsrate zu bestimmen, wird der Verlauf der Signalintensität einer einzelnen Rotationslinie gegen die Verzögerung des Abfragestrahls aufgetragen. Es wird erwartet, dass die Signalintensität idealerweise, zunächst bis zum Überlapp der Pulse  $t_0$  Gaußförmig ansteigt (genauer dem zeitlichen Profil der Faltung der Laserpulse folgt). Kearney et al.

haben gezeigt, dass dieser einfache Fall für ps-CARS Systeme nicht notwendigerweise erfüllt sein muss, da durch Koinzidenz von Pumplaserlänge und Relaxationszeit eine endliche Schar unkorrelierter individueller CARS-Signale erzeugt und addiert wird. Dem gegenüber entsteht nur ein Puls im fs/ps-Hybrid-CARS-System und quasi unendlich viele und dadurch statistisch gemittelte Pulse im Nanosekundensystem [125]. Im Pikosekundensystem ergibt sich daraus eine Abweichung vom ideal-Gauß-förmigen Signalverlauf [125]. Für Abfrageverzögerungen nach dem Überlapp (positive Verzögerung) muss nun zwischen resonantem und nichtresonantem Signal unterschieden werden. Während das nichtresonante Signal der Faltung der Laserprofile folgt und (ideal) Gauß-förmig abklingt, folgt der Verlauf des resonanten Signals einem monoexponentiellen Abfall [65]. Der nichtresonante Anteil resultiert nur aus direkter Vierwellenmischung. Demgegenüber haben die angeregten Raman-Kohärenzen eine endliche Lebensdauer und werden im Wesentlichen durch binäre Stöße in der Gasphase gestört. Da die Stoßpartner M gegenüber den kohärent angeregten Molekülen (hier dargestellt als das Ket  $|O_2\rangle$ ) in großem Überschuss vorliegen und durch die Kollisionen vernachlässigbar beeinflusst werden, kann die Konzentration (dargestellt über eckige Klammern) der Stoßpartner  $[M]$  mit der Zeitkonstante  $\tau$  in eine effektive Zeitkonstante  $\tau_{\text{Kollision}}$  zusammengefasst werden. Dies ergibt eine Kinetik pseudo-erster Ordnung. Deren Zeitgesetz stellt nach Variablentrennung und Integration einen monoexponentiellen Abfall mit der effektiven Zeitkonstante  $\tau_{\text{Kollision}}$  dar (Gleichung (3.12)). Dieses Verhalten wurde für viele kleine Moleküle vorgefunden [64].

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial [O_2]}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau} [O_2] [M] \\
 \frac{\partial [O_2]}{[O_2]} &= -\frac{1}{\tau} [M] \partial t = -\frac{1}{\tau_{\text{effektiv}}} dt \\
 \int_{[O_2]_0}^{[O_2]_t} \frac{d[O_2]}{[O_2]} &= -\frac{1}{\tau_{\text{effektiv}}} \int_0^t dt \\
 \ln \left( \frac{[O_2]_t}{[O_2]_0} \right) &= -\frac{1}{\tau_{\text{effektiv}}} t \\
 \Rightarrow [O_2]_t &= [O_2]_0 \exp \left( -\frac{t}{\tau_{\text{effektiv}}} \right)
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Durch die quadratische Abhängigkeit der Intensität des Vierwellenmischprozesses von der Anzahldichte gemäß den Gleichungen (2.12) und (2.13) folgt auch die Signalintensität dem monoexponentiellen Verhalten mit der Relaxationsrate  $\tau_{\text{Kollision}}$  (Gleichung (3.13)) [64, 66, 79]. Hierdurch kann aus dem zeitlichen Intensitätsverlauf die Kollisionsrelaxationsrate der untersuchten Kohärenz, also des entsprechenden Rotationsniveaus, ermittelt werden, was gemäß

Gleichung (3.11) einen direkten Rückschluss auf die Raman-Linienbreite der kollisionsverbreiterten Linie erlaubt [78, 79, 99].

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Kollision}}}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{t \cdot \Gamma_{\text{Kollision}}}{2\pi}\right) \quad (3.13)$$

Diese Methode ist experimentell und in der Auswertung deutlich einfacher zu realisieren als die direkte Messung der Linienbreite im Frequenzbereich, die stark von der Apparatefunktion abhängt. Hierbei ist zu beachten, dass für kleine Moleküle wie Stickstoff und Sauerstoff bei Atmosphärendruck Kollisionsrelaxationsraten von einigen hundert Pikosekunden vorliegen. Für deren Untersuchung bieten also Pikosekunden-Laser eine hinreichende Zeitauflösung [79]. Je größer das untersuchte Molekül wird, desto kürzer wird jedoch die Relaxationsrate [64]. Dies liegt an der höheren Zustandsdichte und der folglich geringeren durch Kollision zu übertragenden Energie. Für deren Untersuchung müssen also Femtosekunden-Laser verwendet werden.

### 3.3 Experimentaltteil

#### 3.3.1 Optischer Aufbau

Der Messaufbau für die zeitaufgelösten RCARS Untersuchungen ist schematisch in Abbildung 8 dargestellt. Er basiert auf einem blitzlampengepumpten, modengekoppelten, frequenzverdoppelten Neodym dotierten Yttriumaluminiumgranat (Nd:YAG)-Laser (LEOPARD SS10, Continuum Electro-Optics, Inc.) mit einer Energie von 125 mJ pro Puls bei 10 Hz Wiederholrate, einer Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsdauer von ca. 100 ps (FWHM). Ein Strahlteiler teilt den ausgegebenen Laserpuls. Ein Teil wird als schmalbandiger Abfragestrahl verwendet, der zweite Teil pumpt einen breitbandigen Farbstofflaser. Der Abfragestrahl wird durch Teleskope aufgeweitet und kollimiert. Anschließend wird der Abfragestrahl über eine Laufzeitverzögerungsstrecke geleitet. Diese erlaubt das Verzögern des Abfragestrahls gegenüber den Pumpstrahlen um gesamt etwa 50 cm bzw. 1670 ps. Der Farbstofflaser (PrecisionScan dye Laser, Sirah Lasertechnik GmbH) wird mit 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) Farbstoff gelöst in Ethanol betrieben. Das Spektrum des Farbstofflasers wurde mit einem CCD-Spektrometer (Thorlabs CCS100/M) untersucht und ist in Abbildung 9 dargestellt. Das Profil wurde mit einer Gaußfunktion angepasst, die den Verlauf gut abbilden kann. Die Bandbreite (volle Halbwertsbreite, FWHM) beträgt  $\Delta\tilde{\nu} = 469 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Wellenlänge am Maximum von 626 nm ( $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 15980 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Pulsenergie liegt zwischen 15 und 20 mJ. Der breitbandige Puls wird durch einen Strahlteiler geteilt. Die beiden Pumppulse werden wiederum über eine Laufzeitverzögerungsstrecke zeitlich aufeinander abgestimmt. Hierfür wird die Signalintensität bei Veränderung der Verzögerung spektral aufsummiert, um die



Maximumposition zu finden. Diese Verzögerungsstrecke wurde jeweils zu Beginn der Messkampagnen auf maximale Signalintensität eingestellt. Pump- und Abfragestrahlen werden über die gleiche Linse ( $f=750$  mm) ins Probevolumen fokussiert und gemäß der planaren BOXCARS Phasenanpassungsbedingung überlagert. Nach der Kollimation hinter dem Probevolumen durch eine identische Linse, werden die Anregungsstrahlen in Strahlfallen geleitet. Reste des das Signal begleitenden Pumpstrahls werden durch sechs dichroitische Umlenkspiegel (hohe Reflektivität bei HR532 nm) abgetrennt. Das Signal wird mittels einer Linse ( $f=60$  mm) auf den Spalt eines 550mm-Spektrometers (iHR550, Horiba Scientific) fokussiert. Das Spektrometer verwendet ein Gitter mit 2400 Linien/mm um das Signal spektral aufzufächern und auf dem Chip einer *charge coupled device* (CCD)-Kamera (pco.2000, PCO-Tech Inc.) zu fokussieren. Abbildung 7 zeigt ein Foto des spektral aufgefächerten RCARS-Signals von Luft, abgebildet auf einen Pappschirm in der Abbildungsebene des Spektrometers.

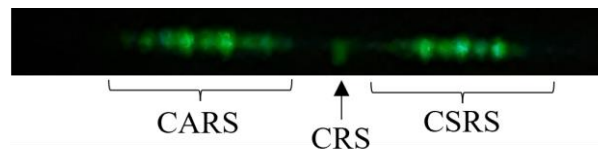


Abbildung 7: Foto des CARS, CSRS und kohärenter Rayleigh Streuung (CRS) Signals von Luft bei Raumtemperatur auf einem Karton etwa in der Bildebene des Spektrometers

Das Signal wird von einem zweidimensionalen Bild mit Helligkeitswerten durch vertikale Klasseneinteilung („binning“) in eine eindimensionale Information, in der Folge Rohspektrum genannt (Intensität als Funktion der Pixel), komprimiert und abgespeichert. Gesamt ergibt sich eine spektrale Auflösung (bei zusätzlich zweifach horizontalem binning) von  $0,23 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$ . Die Signalpolarisation wird mittels einer  $\lambda/2$ -Platte auf die maximale Effizienz des Kamerachips angepasst. Die Signalintensität kann vor dem Spektrometer über Neutraldichtefilter (ND-Filter) mit einer optischen Dichte (OD) zwischen 1 und 4 unterhalb der Sättigungsschwelle der Kamera gehalten werden. Dies erlaubt zudem die Detektion von Signalen über einen größeren dynamischen Bereich (bis zu  $6,5 \cdot 10^8$ ), als dies die Elektronik (16 bit = 65536) erlaubt, indem bei abnehmender Signalintensität die OD der Filter reduziert wird. Zur Bestimmung des realen Korrekturfaktors der ND-Filter wurden bei Filterwechsel jeweils 500 Spektren mit beiden Filtern aufgezeichnet. Deren Intensität wird jeweils integriert und daraus der Korrekturfaktor berechnet.

Ein Glan-Taylor Polarisationsfilter und eine Halbwellenplatte in Pump- und Abfragestrahlen stellen die Polarisationsreinheit sicher und erlauben das Verdrehen der Polarisation im Rahmen der in Kapitel 2.2.2 diskutierten Schemata. Wird diese Technik verwendet, wird vor dem Spektrometer ein Glan-Taylor Polarisationsfilter als Analysator verwendet. Da dieses Verfahren nicht bei jeder Untersuchung angewandt wurde, wird bei den jeweiligen Messungen separat darauf hingewiesen.

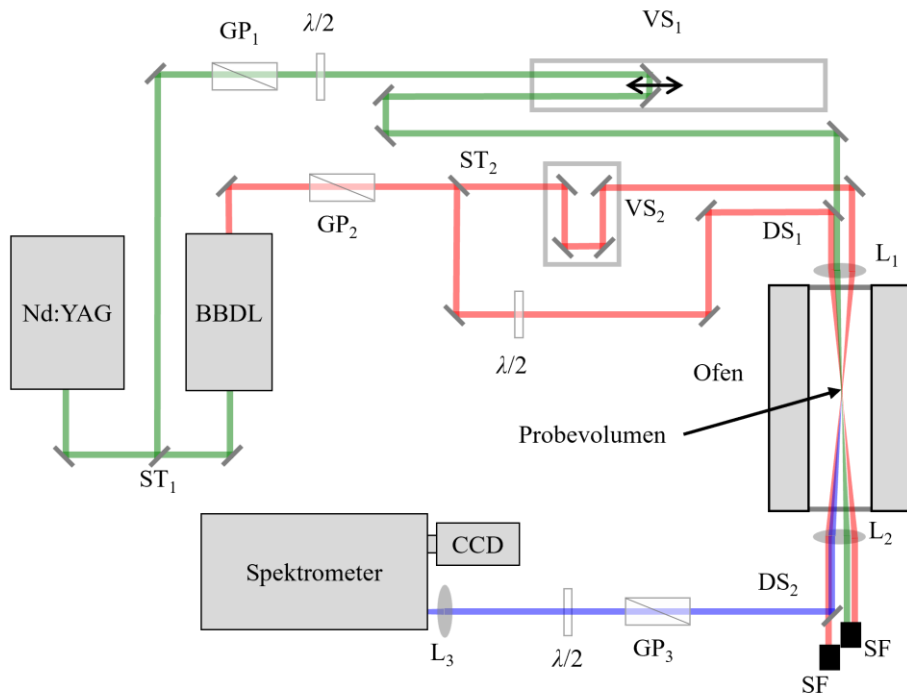


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die zeitaufgelösten RCARS Untersuchungen. DS: Dichroitischer Spiegel, GP: Glan-Taylor Polarisationsfilter, L: Linse, ST: Strahlteiler, SF: Strahlfalle, VS: Verzögerungsstrecke,  $\lambda/2$ : Halbwellenplatte.

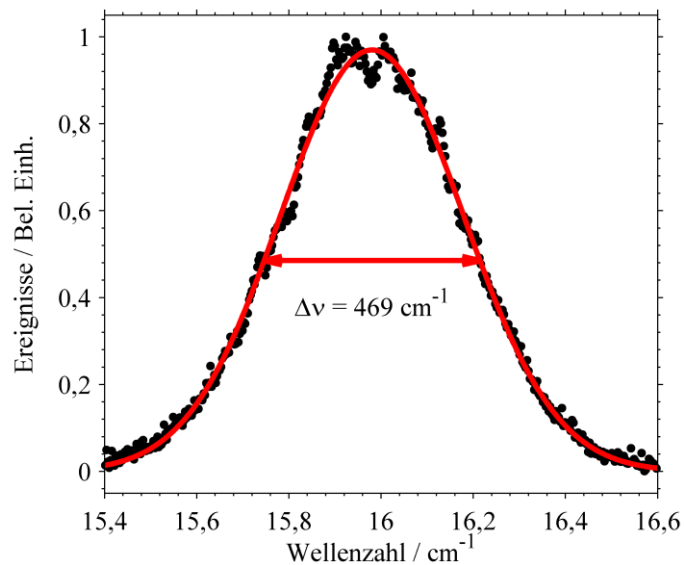


Abbildung 9: Spektrum des Farbstofflasers. Das Profil wurde mit einer Gauß-Funktion (rot) angepasst, um das Maximum und die Halbwertsbreite zu bestimmen.

Die Position des optimalen zeitlichen Überlapps  $t_0$  des Abfragestrahls mit den überlappenden Pump- und Stokes-Pulsen wird anhand des nichtresonanten Untergrunds festgestellt, da das Maximum der resonanten Signalintensität durch die finite Lebensdauer ca. 50 ps hinter dem „echten“ Optimum liegt. Hierfür wird eine Verzögerungsmessung durchgeführt; entweder mit Argon, welches keine Resonanzen im beobachtbaren Bereich aufweist und somit nur einen nichtresonanten Anteil beiträgt, oder es wird in der anschließenden Auswertung ein

Spektralfenster ohne Resonanzen der Probemoleküle ausgewählt und aufsummiert. Die exakte Optimumsposition wird durch Anpassung des Zeitverlaufs mit einer Gaußfunktion erhalten. Diese ergibt auch die Pulsbreite. Das zeitliche Profil der integrierten Signalintensität von Argon mit der angepassten Gauß-Funktion ist in Abbildung 10 dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass nur das Zentrum der Verteilung gut durch die Funktion beschrieben wird. Die Halbwertsbreite der Verteilung bei dieser Messung beträgt 176,6 ps, was deutlich über der spezifizierten Pulsbreite von 100 ps liegt. Die Breite, wie auch die fast monoexponentiell abfallenden Flanken der Verteilung könnten auf die spezifischen Eigenschaften des ps-CARS Signals zurückzuführen sein, welches gegenüber dem impulsiven (fs) und quasi-cw (ns) Fall, ein unkorreliertes Signalprofil erzeugt [125]. Dieses Verhalten muss bei der Auswertung der zeitaufgelösten CARS-Untersuchungen berücksichtigt werden.

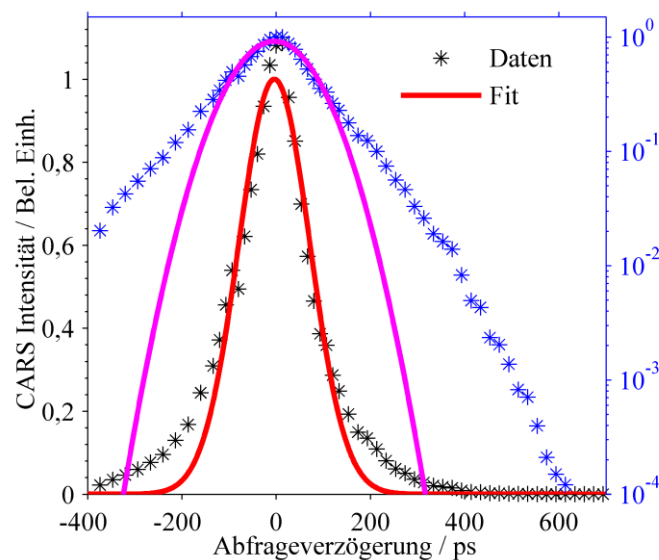


Abbildung 10: Zeitprofil des normierten nichtresonanten CARS-Signals von Argon in linearer (schwarz) und halb-logarithmischer (blau) Darstellung. Die Linien stellen jeweils eine Anpassung einer Gauß-Funktion (rot bzw. magenta) an die Daten dar. Die volle Halbwertsbreite aus der Anpassung beträgt 176,6 ps.

### 3.3.2 Rohrofen und Mischungspräparation

Zur Herstellung von Gasgemischen bei definierter Temperatur wird ein elektrisch beheizter Hochtemperaturrohr (HTRH 70-150/17, Gero Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG) verwendet. Der Ofen erreicht eine Höchsttemperatur von 1973 K. Die Heizkammer des Ofens wird von einem 965 mm langen Keramikrohr aus Aluminiumoxid durchquert, welches das Probegas enthält. Das Ofenrohr ist beidseitig über Fenster optisch zugänglich und weist über Flanschen Anschlüsse für die Gaszu- und -abfuhr, sowie Drucksensoren etc. auf. Die Temperatur im Rohr wurde vor den CARS-Untersuchungen kalibriert. Hierfür wurde ein Mantelthermoelement Typ S (Platin-10%Rhodium / Platin) entlang des Strahlgangs der CARS-Messung der Länge nach durch das Keramikrohr gefahren. Die Mitte des Ofens markiert die

Lage des CARS-Messvolumens. Es wurde vorgefunden, dass sich in einem Bereich von 30 bis 40 mm um das Zentrum des Ofens die Temperatur um weniger als 2 K ändert. Da dies deutlich größer ist, als die Länge des CARS-Messvolumens von 1,5 bis 4 mm [74, 114], können Temperaturgradienten im Messvolumen ausgeschlossen werden. Des Weiteren wurde auf diesem Wege das Aufheizverhalten im Ofenzentrum untersucht. Die Temperatur nähert sich asymptotisch dem Sollwert an und wird nach ca. 60 min konstant, sodass mindestens eine Stunde für die Äquilibration angesetzt werden muss.

Zur Vorbereitung einer definierten binären Gasmischung wird das Ofenrohr für ca. 30 min bei Raumtemperatur mit einem Gesamtvolumenstrom von 1 l/min durchströmt, wobei die Durchflussraten und die Zusammensetzung des Gasstroms durch zwei Massenflussregler bestimmt werden. Das Gasgemisch, das den Ofen verlässt, wird durch einen hauseigengebauten Raman-Sensor geleitet [126–128], der die Mischungszusammensetzung online überprüft und zur Kalibration der Massenflussregler verwendet wird. Die Messgenauigkeit beträgt ca. 0,15 Stoffmengen-%.

### 3.3.3 Linienbreiten Code

Für die Auswertung der zeitaufgelösten CARS-Messungen wurde ein Skript in MATLAB 2013b erstellt. Dieses wurde über die gesamte Projektzeit erweitert und verbessert. Hier soll kurz der Stand zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Thesis dargelegt werden. Die Rohspektren des Experiments liegen im ascii-Format, als jeweils eine Datei pro Spektrum (also 500 Dateien bei Aufzeichnung von 500 Einzelschüssen) in einem Ordner pro Messposition vor. Zusätzlich wird nun eine Datei (Parameterdatei) angelegt, in der Informationen über die Positionen der Verzögerungsstrecke, die jeweils verwendeten ND-Filter mit Korrekturfaktor, die Gesamtzahl an Spektren und die Zahl der Pixel pro Spektrum hinterlegt werden. Außerdem wird in einem separaten Ordner Name und Speicherort des Messordners in einer Pfaddatei hinterlegt. Letzterer dient der Übersicht und dem späteren schnellen Zugriff auf verschiedene Messungen. Der Dateiname gibt zudem Aufschluss über die verwendete Gasmischung und die eingestellte Temperatur. Diese Informationen werden später für die korrekte Auswahl hinterlegter Daten genutzt. Alle Funktionen des Skripts lassen sich über Schalter am Beginn des Skripts ansteuern.

Soll nun eine neue Messung eingeladen werden, werden zunächst Parameter und Pfaddatei angelegt und bedatet. Wird das Skript ausgeführt und die Pfaddatei ausgewählt, werden für jede Messposition die Einzelspektren importiert und in einer Matrix hinterlegt. Die Inhalte dieser Matrix werden nun entlang der Pixelkoordinate gemittelt. Es besteht die Option, eine einfache Sortierung der Spektren nach z. B. Streulicht vorzunehmen. Hierzu wird die Intensität eines anzugebenden Pixelbereichs gemittelt. Übersteigt diese einen Grenzwert, wird der Einzelschuss

aussortiert. Die verwendete Anzahl an Spektren wird für jede Messposition in einer Übersicht festgehalten. Diese gemittelten Spektren werden nun der Reihe nach in einer weiteren Matrix abgelegt. Hier entspricht jede Spalte einem Spektrum und jede Zeile dem Zeitprofil eines Pixels. Zusammen mit der auf Zeitverzögerung umgerechneten Messposition bildet diese Matrix die Grundlage der folgenden Auswertung. Da dieser Prozess sehr zeitraubend ist, werden diese Variablen nun als MATLAB-Datendatei in dem Messordner abgespeichert. Wird diese Messung erneut aufgerufen, erkennt das Skript das Vorhandensein der Datei und importiert diese, statt die Rohdaten erneut einzuladen. Ein Schalter erlaubt jedoch auch das Erzwingen des Imports der Rohdaten und das Überschreiben der Datei. Es folgt die Aufbereitung der Daten. Die Spektren werden mit den in der Parameterdatei hinterlegten ND-Faktoren verrechnet. Optional kann auch das nichtresonante Spektrum von Argon importiert und mit den Messspektren verrechnet werden. An dieser Stelle wird der gesamte Datensatz als Konturliniendiagramm dargestellt, um eventuelle Fehler in der Datenaufnahme, dem Import oder den ND-Faktoren zu erkennen. Während des Durchlaufs werden immer wieder Überprüfungen der Konsistenz des Datensatzes durchgeführt, ob z. B. die in der Parameterdatei hinterlegte Anzahl an Messpositionen mit der Anzahl der Ordner und der Anzahl der importierten gemittelten Spektren übereinstimmt. Nach diesem Schritt lassen sich auch einzelne Spektren aufrufen. Die Positionen der einzelnen Peaks müssen manuell ausgelesen werden und werden in einer separaten Exceldatei (Linienpositionsdatei) hinterlegt. Diese enthält auch die Rotationskonstante, Zentrifugalverzerrungskonstante, sowie die Konstanten der Spin-Rotationskopplung, die im Falle des Sauerstoffs für die programminterne Berechnung der Feinstrukturaufspaltung und der Frequenzen der resultierenden Quantenschwebungen herangezogen werden. Letztere lassen sich auch als vorberechnete Zahlenwerte z. B. aus der Literatur hinterlegen. Die Berechnung der Frequenzen muss dann deaktiviert werden. Eine Anpassung des Zeitprofils mit einer Gauß-Funktion erlaubt die Bestimmung der Halbwertsbreite des Pulses, welche für die Anpassungsfunktion in der Parameterdatei hinterlegt wird. Wenn diese Schritte erfolgreich sind, wird eine Variable auf den Wert „Wahr“ gesetzt, sodass der Import nicht bei jeder weiteren Ausführung aufs Neue erfolgt.

Es folgt die Auswertung der Zeitverläufe für die einzelnen Rotationslinien. Die Positionen der Linien (unterster und oberster Pixel) können manuell eingegeben, oder aus der Linienpositionsdatei entnommen werden. Dies erlaubt auch das Anwählen des Bereichs zwischen den Linien, um z. B. den nichtresonanten Untergrund darzustellen. Es kann aus acht eingepflegten Anpassungsfunktionen für das Zeitprofil ausgewählt werden, die verschiedene Entwicklungsschritte bzw. Spezialfälle abdecken. Grob basieren diese auf einem einfachen mono-exponentiellen Ansatz und dem Quantenschwebungsmodell für Sauerstoff nach Milner [129]. Die

Entwicklungsschritte von Letzterem sind im Kapitel 3.4.1 beschrieben. Manuell können diverse Parameter wie der Anpassungsbereich, der Startwert der Abklingkonstante, oder Ausschlussbedingungen (z. B. ein unterer Wert für die Intensität) festgelegt werden. Die Anpassungsergebnisse werden in einem Diagramm dargestellt. Die Anpassungsparameter werden in einer Matrix hinterlegt, die zusammen mit den Diagrammen für jede Auswertung abgespeichert wird. Beim erneuten Einladen der Messung kann somit auf die vorhandenen importierten Daten zurückgegriffen werden. Unter Verwendung der Linienpositionsdatei kann die Auswertung als Schleife über alle Rotationslinien ausgeführt werden, was eine weitgehende Automatisierung darstellt. Der Zeitaufwand für eine Auswertung (exklusive des Anlegens der Datendateien) konnte so von 45-60 min auf weniger als 5 min reduziert werden.

### 3.3.4 CARS-Temperaturauswertung

Die Auswertung der RCARS Spektren hinsichtlich Temperatur und Spezieskonzentration nimmt in dieser Arbeit nur einen geringen Teil ein und soll daher hier nur knapp zusammengefasst werden. Für eine ausführliche Darstellung des Vorgehens sei auf [58, 130] verwiesen. Bereits vor Abspeicherung der einzelnen Spektren als ascii-Dateien wird durch das Kameraprogramm eine Hintergrundkorrektur durchgeführt. Zur Aufnahme der Hintergrundspektren wird der Pumpstrahl durch einen mechanischen Shutter abgeblockt und 100 Einzelspektren aufgenommen. Das daraus akkumulierte Spektrum wird von jedem einzelnen Messspektrum subtrahiert. Dieses Hintergrundspektrum enthält also das Streulicht von Stokes- und Abfragestrahl, sowie weitere Lichtquellen im Labor, wie z. B. das thermische Leuchten des Ofeninneren. Für die Auswertung muss berücksichtigt werden, dass die Intensitätsverteilung der spektralen Linien durch das Verstärkungsprofil des Farbstofflasers, sowie das wellenlängenspezifische Reflektionsverhalten der Spiegel, des Gitters und das Detektionsverhalten der Kamera verzerrt ist. Um dies zu korrigieren, wird das rein nichtresonante Signal von Argon unter derselben Justage und Kamerakonfiguration aufgenommen, unter denen die spätere RCARS-Messung durchgeführt werden soll. Üblicherweise werden 500 Einzelschüsse aufgenommen und anschließend gemittelt. Die Signalintensität der RCARS-Messspektren wird nun pro Pixel durch die Intensität des Argonspektrums dividiert. Die Temperatur- und Spezieskonzentrationsauswertung erfolgt mit einem institutseigenen CARS-Code, der in der Literatur näher beschrieben wurde [17, 131]. Zusammengefasst wird eine theoretische CARS-Spektrenbibliothek auf Grundlage der in Kapitel 2.2.1 dargelegten Gleichungen für einen vordefinierten Temperatur- und Konzentrationsbereich berechnet. Für die Berechnung müssen für das Messsystem spezifische Apparatedaten hinterlegt werden. Die Raman-Linienbreiten werden mittels des MEG-Modells beschrieben und über den Gordonmatrixformalismus in die

Intensitätsberechnung einbezogen. Die Anpassung der experimentellen Spektren mit der theoretischen Bibliothek erfolgt nun mittels des Levenberg-Marquardt Algorithmus und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei eine Gewichtung über die Flächen unter dem jeweiligen Spektralverlauf durchgeführt wird. Dieses Verfahren liefert den Wert für die Konzentration und die Temperatur des am besten zum Experiment passenden theoretischen Spektrums.

### 3.4 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.4.1 Raman-Linienbreitenbestimmung in reinem Sauerstoff

Abbildung 11 zeigt zwei RCARS-Spektren von reinem Sauerstoff bei Raumtemperatur bzw. 1400 K bei 1 bar. Es sei angemerkt, dass die absolute Signalintensität bei 1400 K um den Faktor von ca. 1600 geringer ist als bei Raumtemperatur. Dies liegt zum einen an der geringen Gasdichte, zum anderen an der Temperaturabhängigkeit von  $\chi^{(3)}$ , u. a. durch die Raman-Linienbreite. Wie aufgrund der Spingewichte zu erwarten war, treten nur die ungeraden Rotationsübergänge auf. Das Maximum der Einhüllenden der Intensitätsverteilung folgt im groben der Boltzmann-Verteilung und liegt bei höherer Temperatur bei größerer Raman-Verschiebung. Zudem sind bei 1400K an der linken Flanke der jeweiligen Grundzustands-Rotationslinie die S-Zweig Linien von Sauerstoff im thermisch angeregten ersten Schwingungszustand zu erkennen („Hotband“). Der mit  $N''$  zunehmende Abstand zwischen  $\nu = 0$  und  $\nu = 1$  Linien resultiert aus der unterschiedlichen Rotationskonstante beider Zustände durch die Schwingungs-Rotationskopplung (vergleiche Gleichung (2.4)).

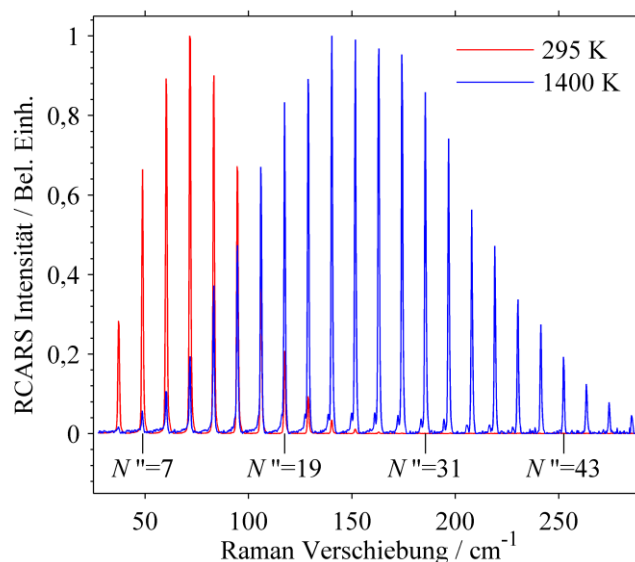


Abbildung 11: Normierte aus 500 Einzelspektren gemittelte RCARS Spektren von Sauerstoff bei 295 K und 1400 K. Einer Auswahl von Spektrallinien wurde unter dem Spektrum die Rotationsquantenzahl  $N''$  zugewiesen.

Abbildung 12 zeigt den Vergleich von RCARS Spektren von Sauerstoff bei optimalem Überlapp aller Pulse und einer Abfrageverzögerung von 1240 ps, was in etwa der in unserem Aufbau technisch maximal möglichen Verzögerung entspricht. Trotz der Signaleinbußen durch hohe Temperatur und Abfrageverzögerung sind die Spektrallinien des Sauerstoffs immer noch klar erkennbar und weisen ein Signal-Rauschverhältnis zwischen ca. 2 und 7 auf. Somit kann der volle Datensatz für die Auswertung herangezogen werden. Im Vergleich zu dem Spektrum ohne Verzögerung fällt auf, dass das Maximum der Intensitätsverteilung bei höherer Raman-Verschiebung liegt. Das Spektrum erscheint „heißer“. Dies ist Ergebnis des in Kapitel 3.2.3 diskutierten spektralen Aufheizens durch das schnelle Abklingen der Linien mit kleinerer Rotationsquantenzahl. Zudem erscheint bei den Linien 7 bis 13 ein Plateau in der Intensität, statt des zu erwartenden Anstiegs. Dieser Effekt geht auf das im Folgenden diskutierte spezifische Abklingverhalten des Sauerstoffs zurück.

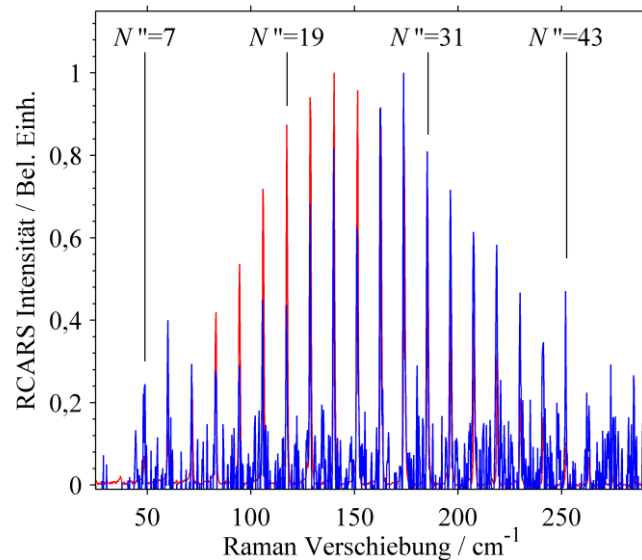


Abbildung 12: Normierte gemittelte (500 Einzelspektren) RCARS Spektren von Sauerstoff bei 1400 K bei  $t = 0$  ps (rot) und mit  $t = 1240$  ps Abfrageverzögerung (blau).

Wird nun das Zeitverhalten für das CARS-Signal von Sauerstoff betrachtet (Abbildung 13), so fällt auf, dass der Signalabfall nicht durch den erwarteten monoexponentiellen Verlauf beschrieben werden kann. Stattdessen ist ersichtlich, dass das Abklingen des Signals von einer Oszillation mit einer Periodendauer von ca. 600 ps überlagert ist. Zusätzlich lassen sich Unterschiede im Abklingverhalten verschiedener Rotationszustände und Temperaturen erkennen, deren Systematik aber durch die Oszillation nur schwer greifbar ist. Das Oszillationsverhalten wird als Quantenschwebung bezeichnet und ergibt sich aus der spektralen Nähe der kohärent angeregten einzelnen, nichtaufgelösten <sup>S</sup>S-Zweig Linien. Dies kann so aufgefasst werden, dass die einzelnen angeregten Moleküle mit geringfügig unterschiedlicher Frequenz rotieren, sodass deren jeweilige induzierte Polarisation interferiert. Da die Signalintensität der



Gesamtpolarisation des Molekülensembles folgt, resultiert diese Interferenz in der beobachteten Schwebung.

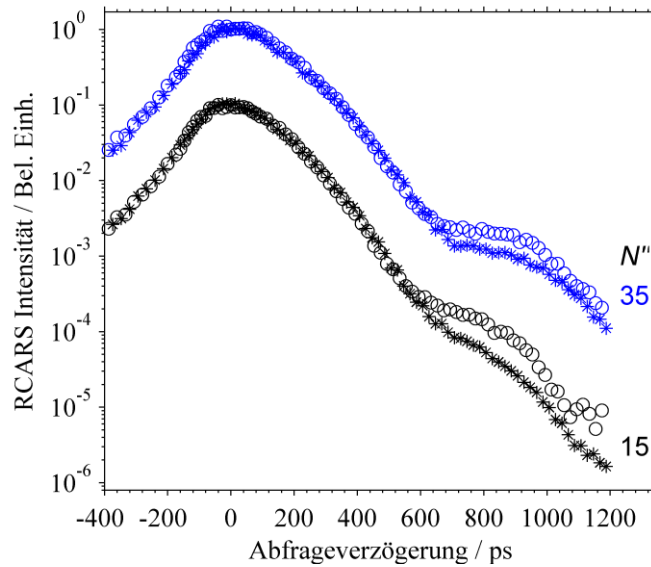


Abbildung 13: Experimenteller RCARS Signalverlauf zweier Rotationslinien von Sauerstoff jeweils bei 870 K (\*) und 1400 K (○).

Im Grundzustand weist Sauerstoff einen Gesamtspin  $S$  von 1 auf (Tripletzustand). Die Spin-Drehimpulse  $S$  der ungepaarten Elektronen koppeln miteinander und an den Drehimpuls der Molekülrotation  $N$ , sodass sich der Gesamtdrehimpuls für ein solches System allgemein gemäß der Glebsch-Gordon Reihe zu  $\mathbf{J} = [N-S, N-S+1, \dots, N+S]$  ergibt. Für den Sauerstoff heißt dies, dass jedes Rotationsniveau  $N$  durch  $N-S$ - und  $S-S$ -Aufspaltung in 3 nichtentartete Zustände mit  $J = [N, N \pm 1]$  aufgespalten ist [43]. Zusätzlich werden die Auswahlregeln für den RCARS Prozess aufgehoben, sodass  $\Delta J = [0, \pm 1, \pm 2]$  gilt. Im CARS-Spektrum erscheinen nun 6 Linien, die gemäß der Änderung in  $J$  in spektrale Zweige nach dem Schema  $^{\Delta N}\Delta J$  bezeichnet werden. Es ergeben sich eine Linie des  $^S Q$ -, zwei Linien des  $^S R$ - und drei Linien des  $^S S$ -Zweigs. Die Intensitäten dieser Linien weisen jeweils unterschiedliche Abhängigkeiten von  $N$  und der spektralen Position relativ zu einem hypothetischen nicht aufgespaltenen System auf. Während die  $^S Q$ -Linie mit  $1/N^3$  abfällt und somit bereits für  $N > 3$  vernachlässigbar ist, fallen die  $^S R$ -Zweig Linien mit  $1/N$  ab und sind somit bis ca.  $N = 9$  zu beobachten [67, 129, 132, 133]. Das  $^S S$ -Zweig Triplet weist in der Frequenzdomäne eine  $N$ -abhängige Aufspaltung zwischen ca.  $0,016\text{cm}^{-1}$  und  $0,050\text{cm}^{-1}$  auf und ist somit nur mit hochauflösenden Verfahren zu separieren [97, 133–135]. In diesen Untersuchungen ist dies nicht der Fall, wie in Abbildung 11 zu erkennen ist. Die  $^S R$  Zweig Linien erscheinen als Satelliten ca.  $\pm 2\text{cm}^{-1}$  um das  $^S S$ -Zweig Triplet [67, 133]. Die Periodendauern der resultierenden Quantenschwebungen in der Zeitdomäne betragen für den  $^S R$ -Zweig ca. 17 ps [67] bzw. ca. 670 ps für den  $^S S$ -Zweig [129]. Da in den Experimenten in dieser Arbeit die  $^S R$ -Schwebungen nicht aufzulösen sind und diese durch die

1 /  $N$ -Intensitätsabnahme für die bei hohen Temperaturen wichtigen Rotationslinien keine Relevanz haben, werden im Folgenden nur die  $^{\text{S}}$ S-Zweig Schwebungen betrachtet. Allerdings sei darauf verwiesen, dass alle Spektrallinien innerhalb eines bestimmten Spektralfensters – für diese Experimente ca.  $0,03\text{cm}^{-1}$  – also auch jene anderer Moleküle in einer Mischung, zu beobachtbaren Quantenschwebungen führen können [69, 73, 106]. Dies ist für die Untersuchung von Mischungen zu berücksichtigen.

Der Zeitverlauf der CARS-Signalintensität wurde von Milner et al. gemäß Gleichung (3.14) beschrieben [129], wobei der exponentielle Abklingterm mit der Summe der überlagerten Schwingungsterme multipliziert wird. Hierbei bezeichnet  $\Omega_{J''}(N'')$  die Schwebungsfrequenz, die sich aus der Frequenzdifferenz  $E_{\text{rot}}(N'', S) - E_{\text{rot}}(N''-2, S)$  der einzelnen  $^{\text{S}}$ S-Zweig Linien ergibt. Diese können gemäß dem Termwert für die Rotationsenergie unter Einbeziehung des Elektronenspins berechnet werden, die bei Herzberg et al. [37] zu finden sind. Die Werte von  $\Omega_{J''}(N'')$  unterliegen zwischen  $N'' = 1$  und ca.  $N'' = 15$  einer starken Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl, wohingegen sie für  $N'' > 15$  annähernd konstant sind [129]. Auf dieser Abhängigkeit beruht das in Abbildung 12 erkennbare Intensitätsplateau bei großen Abfrageverzögerungen. Die einzelnen Schwebungsterme werden über die Amplituden  $a_{N'', J''}$  gewichtet. Milner et al. verwenden die Amplituden, neben dem Skalierungsfaktor  $I_0$  und der Zeitkonstante, als freie Parameter für die Anpassung [129]. Courtney et al. verwenden ein qualitativ ähnliches Model, treffen jedoch die Annahme, dass die drei beteiligten Übergänge gleich beitragen [102].

$$I_{N''}(t) = I_0 \sum_{N''} \sum_{J''} a_{N'', J''} \exp(i\Omega_{J''}(N'')(t-t_0)) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{N'', \text{coll}}}\right) \quad (3.14)$$

Gleichung (3.14) wurde für die Verwendung mit zeitlich hochauflösender Femtosekunden-spektroskopie entwickelt, für die der Einfluss der Laserpulsbreite  $\Delta\tau$  von wenigen bis hundert Femtosekunden auf die beobachteten Prozesse (Oszillationsperiode: ca. 600 ps) vernachlässigbar ist. Für die Experimente in dieser Arbeit liegt die Laserpulsbreite in der gleichen Größenordnung wie die Oszillationsperiode. Daher muss diese im Modell berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Faltung des Modells mit einer Gauß-Funktion  $G$ , die als Halbwertsbreite die Laserpulsbreite  $\sigma_{\text{Laser}}$  enthält.

$$I_{N''}(t) = I'_{N''}(t) * G(t, \sigma_{\text{Laser}}) = \int_{-\infty}^{\infty} I'_{N''}(T) \cdot G(T-t, \sigma_{\text{Laser}}) dT \quad (3.15)$$

Abbildung 14 zeigt einen Vergleich der Anpassungen von Gleichung (3.15) und des monoexponentiellen Ansatzes an die Signalprofile dreier Rotationslinien bei 1400 K. Es ist deutlich erkennbar, dass die monoexponentiellen Kurven den Verlauf nicht wiedergeben können. Durch

den zusätzlichen Signalabfall in Folge der Schwebung wird zudem erwartet, dass die S-Zweig Linienbreite zu hoch bestimmt wird. Daher wird dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

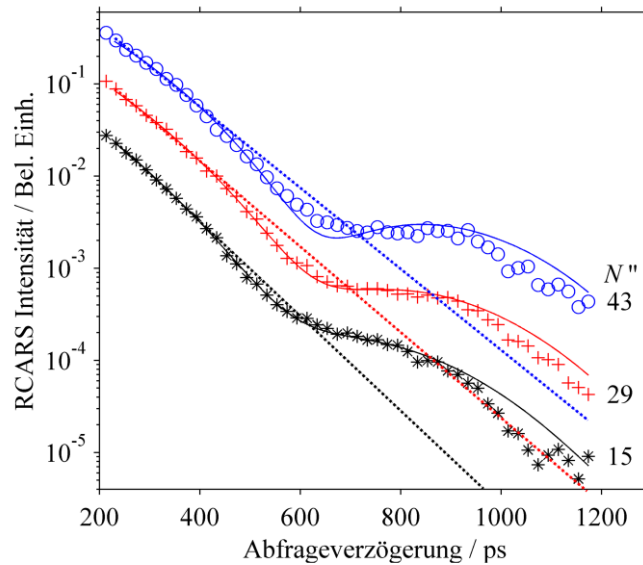


Abbildung 14: Experimentelle RCARS-Signalverläufe von Sauerstoff bei 1400 K von ausgewählten Rotationslinien. Die Daten wurden jeweils mit dem monoexponentiellen Ansatz (gestrichelte Linien) und Gleichung (3.15) (durchgezogene Linien) angepasst.

Abbildung 15 zeigt weitere Anpassungen von Gleichung (3.14) an die experimentellen Daten ausgewählter Rotationslinien für 295 K und 1900 K. Es wird deutlich, dass der Beginn des nichtlinearen Signalabfalls bis ca. 500 ps gut durch die Funktion beschrieben wird. Jenseits davon treten jedoch Abweichungen auf, die aus einer schlechten Abbildung der Quantenschwebungen resultieren. Hierfür werden verschiedene Effekte verantwortlich gemacht. Da unter isobaren Bedingungen gemessen wurde, nimmt die Moleküldichte mit steigender Temperatur ab. Dies bedingt, dass die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Kollisionen und somit die Lebensdauer der Raman-Kohärenzen zunimmt. Bei Raumtemperatur ist zudem die relative Signalamplitude am höchsten, sodass der größte dynamische Bereich von bis zu 10 Größenordnungen detektiert werden kann. Dies hat jedoch zur Folge, dass innerhalb der Anpassungsroutine eine starke Gewichtung der Datenpunkte mit höherer Intensität, also kürzeren Verzögerungen, stattfindet. Eine schlechte Anpassung der späten Datenpunkte, wie in Abbildung 15 dargestellt, führt hingegen zu keiner ausreichenden Verschlechterung des Konvergenzkriteriums. Bei hohen Temperaturen andererseits ist zwar die Kollisionsrelaxationsrate kleiner, sodass die Intensität „nur“ noch ca. 3-4 Größenordnungen überspannt. Allerdings ist die Signalintensität generell geringer, sodass, wie für  $N'' = 11$  bei 1900 K gezeigt, das Signal für späte Verzögerungen zunehmend im Grundrauschen untergeht. Letzteres ist für die Untersuchung von Sauerstoff in Mischungen nochmals verstärkt zu erwarten. Somit wird eine verbesserte Methode benötigt, um zuverlässig die S-Zweig Linienbreiten zu bestimmen.

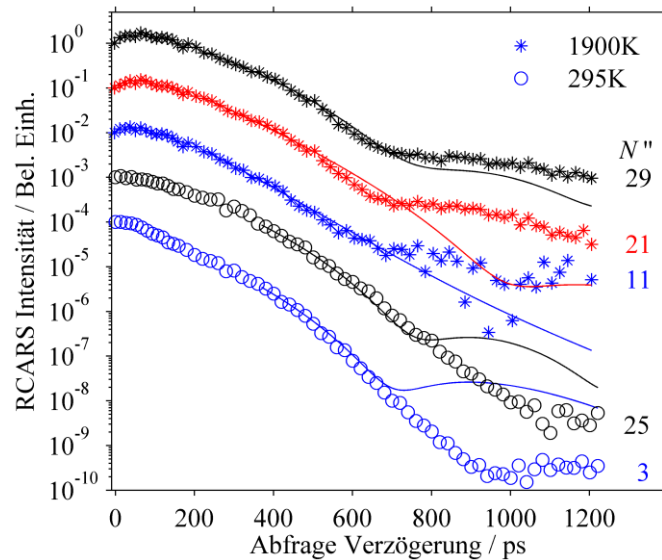


Abbildung 15: Ausgewählte experimentelle RCARS-Signalprofile als Funktion der Zeit bei zwei Temperaturen mit Anpassungen von Gleichung (3.15) an die Daten. Die einzelnen Verläufe wurden zur besseren Erkennbarkeit um einen Faktor von 10 versetzt.

Für die Verbesserung der Anpassungsroutine werden zwei Methoden erprobt. Zum einen werden Daten und Anpassungsfunktion durch Logarithmieren linearisiert. Hierdurch liegen alle Datenpunkte in der gleichen Größenordnung vor und die Gewichtung auf die frühen Datenpunkte wird reduziert. Zum anderen werden jedem Datenpunkt Gewichte gemäß dem Inversen seiner Intensität zugeordnet. Dies hat zur Folge, dass alle Datenpunkte das effektive Gewicht von 1 besitzen. Um diese Methoden nun zu überprüfen, ist der Vergleich zwischen der angepassten und der erwarteten Kollisionsrelaxationsrate zu treffen. Da die realen Raten das Ziel dieser Forschung und somit nicht erhältlich sind, werden simulierte Verläufe zugrunde gelegt. Hierzu werden zufällige Parameterkombinationen in Gleichung (3.14) vorgegeben. Die Rotationsquantenzahl  $N''$  wird zwischen  $N''=3$  und  $N''=49$  variiert und deckt somit den kompletten spektralen Bereich des Experiments ab. Die Relaxationsrate wird zwischen 90 ps und 250 ps und die Intensität bei  $t=0$  zwischen  $10^2$  und  $10^5$  variiert. Hiermit liegt ein besonderes Augenmerk auf den geringen Intensitäten und schnellen Abklingzeiten, für die offenkundig schlechte Anpassungen gehäuft auftreten. Abschließend wird ein zufälliges Rauschen von  $\pm 100$  Signalereignissen addiert. Die Signalverläufe werden nun mit dem unmodifizierten Modell sowie den beiden Modifikationen angepasst und die Abweichung der angepassten von der vorgegebenen Zeitkonstante berechnet. Diese Abweichung wird als Kriterium für Präzision und Genauigkeit der jeweiligen Methoden verwendet.

Ein beispielhafter Verlauf mit Anpassungen und den resultierenden Zeitkonstanten ist in Abbildung 16 dargestellt. Wie zu erkennen ist, bildet das unmodifizierte Modell zwar den frühen Verlauf gut ab. Die Intensität der zweiten Quantenschwebung wird jedoch zu niedrig angepasst, was sich in der um fast 10% zu niedrigen Zeitkonstante widerspiegelt. Das linearisierte Modell

hingegen bildet mittlere Abfrageverzögerungen gut ab und erfasst auch die Quantenschwebung gut. Unter 400 ps ist die angepasste Intensität jedoch zu gering. Auch dies schlägt sich direkt in der Zeitkonstante nieder, die um 12,4% zu hoch liegt. Das beste Ergebnis erzielt augenscheinlich in diesem Fall das gewichtete Modell mit einer guten Abbildung des gesamten Signalverlaufs und der geringsten Abweichung der Zeitkonstante von 2,4%.

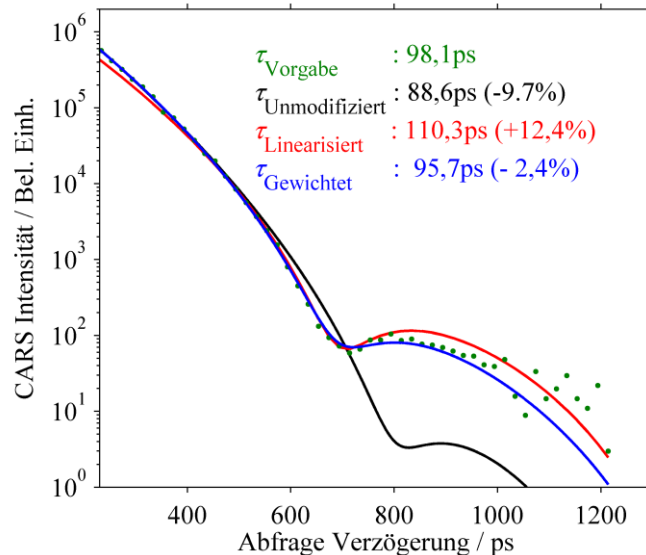


Abbildung 16: Simulierter RCARS Signalverlauf für die  $N'' = 33$  Linie von Sauerstoff (grün) mit einer zufällig zugeordneten Abklingkonstante von 98,1 ps. Die Linien zeigen Anpassungen des unmodifizierten (schwarz), des linearsierten (rot) und des gewichteten Modells (blau), für die die resultierenden Abklingkonstanten im Diagramm angegeben sind.

Für eine generalisierte Aussage werden nun 10000 Signalverläufe berechnet und eine statistische Auswertung vorgenommen. Die Häufigkeit des Auftretens einer bestimmten Abweichung vom vorgegebenen Wert und die Häufigkeit des Auftretens der akkumulierten absoluten Abweichung als Darstellung der Präzision bzw. Genauigkeit sind in Abbildung 17 aufgetragen. Generell wird erwartet, dass diese statistische Auswertung zu größeren Abweichungen führt als die spätere Auswertung der experimentellen Daten, da bei diesen schlechte Anpassungen visuell erkannt und mit neuen Startwerten wiederholt werden können. Allerdings wurden in der statistischen Auswertung Abweichungen von mehr als 100% in der Zeitkonstante nicht berücksichtigt, da angenommen wird, dass diese zu einer erkennbar schlechten Anpassungskurve führen würden. Wie zu erkennen ist, sind die Verteilungen schief. Eine Anpassung der Verteilungen mit einer Gauß-Funktion zum Erhalt einer Halbwertsbreite ist daher nicht möglich. Für die Genauigkeit, also die Breite der Streuung der Abweichungen, wird daher das 95%-ige Konfidenzintervall verwendet. Dieses wird über die akkumulierte Häufigkeit des Betrags der Abweichung bestimmt (Punkte im Diagramm). Die Präzision – die systematische Verschiebung von der vorgegebenen Zeitkonstante – wird über den Mittelwert der Abweichungen aller 10000 Anpassungen beschrieben. Die schmalste Verteilung weist das unmodifizierte Modell auf.

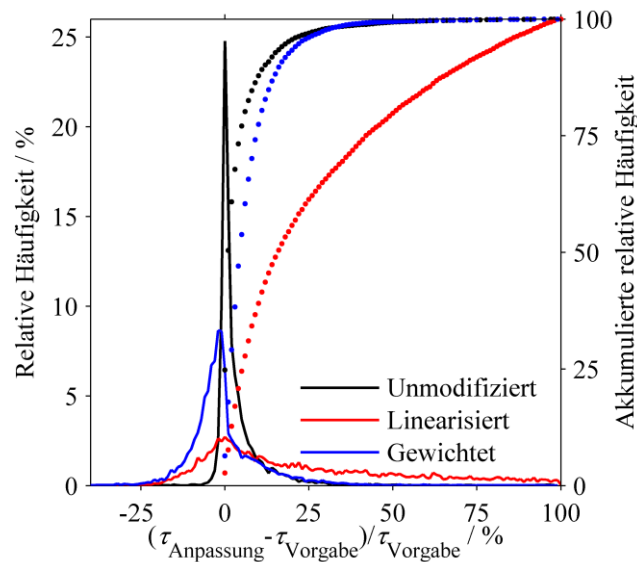


Abbildung 17: Auftragung der relativen (Linien) und akkumulierten relativen (Punkte) Häufigkeiten für die relative Abweichung der angepassten von der vorgegebenen Abklingkonstante für die drei verglichenen Modelle gemäß der statistischen Auswertung von 10000 simulierten Signalverläufen.

Das 95%-ige Konfidenzintervall liegt bei 19%. Allerdings resultiert die Schiefe in einer systematischen Abweichung des Mittelwerts um +3,5%. Das linearisierte Modell hingegen weist eine sehr flache breite Verteilung auf. Dies resultiert in einem Konfidenzintervall von 84% und einer systematischen Abweichung von 24%. Zudem lagen 1558 Zeitkonstanten um mehr als 100% neben dem vorgegebenen Wert. Dies trat für das unmodifizierte und das gewichtete Modell nur bei 21 bzw. 16 Zeitkonstanten auf. Das gewichtete Modell führt zwar mit 23% zu einer geringfügig höheren Breite der Verteilung, der Mittelwert liefert jedoch mit -0,1% Abweichung den besten der ermittelten Werte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Ergebnisse der statistischen Auswertung für die erprobten Modelle

|   | Unmodifiziert | Linearisiert | Gewichtet |
|---|---------------|--------------|-----------|
| $\frac{\tau_{\text{Anpassung}} - \tau_{\text{Vorgabe}}}{\tau_{\text{Vorgabe}}}$ | +3,5%         | +24%         | -0,1%     |
| <b>95% Konfidenzintervall</b>   | 19%           | 84%          | 23%       |

In Abbildung 18 sind zwei der in Abbildung 15 schlecht angepassten experimentellen Signalprofile, jeweils mit dem unmodifizierten und dem gewichteten Modell angepasst, dargestellt. In beiden Fällen, bei kurzen Abklingkonstanten (geringe Temperatur) bzw. geringer Signalintensität (hohe Temperatur) ist das gewichtete Modell in der Lage, den Signalverlauf akkurat anzupassen. Dies resultiert, wie im Diagramm zu sehen, in einem deutlichen Einfluss auf die bestimmten Abklingkonstanten, was sich folglich in einer besseren Bestimmung der S-Zweig Linienbreite niederschlägt.

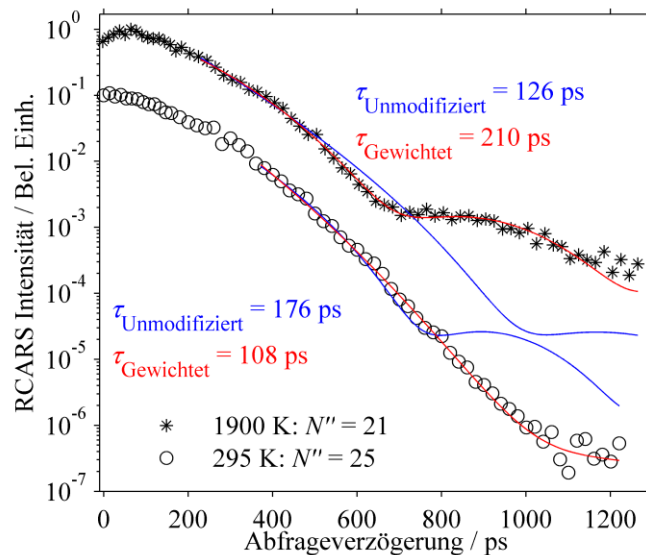


Abbildung 18: Vergleich der Anpassungen des unmodifizierten und des gewichteten Modells an ausgewählte RCARS-Signalverläufe von Sauerstoff bei zwei Temperaturen. Die resultierenden Zeitkonstanten sind jeweils im Diagramm angegeben.

Die mittels des gewichteten Modells bestimmten S-Zweig Raman-Linienbreiten (zusammengestellt in Tabelle 6) werden in Abbildung 19 mit denen des unmodifizierten Modells sowie verschiedenen Literaturdatensätzen von S- und Q-Zweig Linienbreiten verglichen. Es fällt auf, dass die „unmodifizierten“ Linienbreiten bei Raumtemperatur sehr weit von den Literaturwerten abweichen und eher mit denen bei 1400 K übereinstimmen. Bei beiden Temperaturen weisen die Linienbreitenwerte benachbarter Rotationslinien deutliche unsystematische Schwankungen auf. Dies ist ein weiterer Beleg, dass dieses Modell für die Bestimmung ungeeignet ist. Im Vergleich der Ergebnisse des gewichteten Modells mit den Literaturwerten ist erkennbar, dass für beide Temperaturen die Verläufe der neu bestimmten Linienbreiten und der Literaturwerte qualitativ sehr ähnlich sind. Die Raumtemperaturlinienbreiten liegen innerhalb der Traube von Literaturwerten. Insbesondere im Vergleich mit den methodisch ähnlich bestimmten Linienbreiten von Miller et al. [67] springt jedoch die deutlich größere Steigung der Linienbreite mit der Rotationsquantenzahl ins Auge. In Millers Untersuchung wurden bei Raumtemperatur die ersten 100 ps des Signalabfalls von Sauerstoff mit einem fs/ps Hybrid-CARS Aufbau untersucht und die Zeitprofile mittels eines monoexponentiellen Ansatzes angepasst. Allerdings ist auch hier mit einer geringen Überbestimmung der Linienbreite zu rechnen, da zwar der Einfluss der Schwebungen bei  $<100$  ps gering, aber dennoch vorhanden ist. Da die Signalintensität gemäß den Gleichungen (2.12) und (3.12) invers quadratisch mit der Linienbreite zusammenhängt, ergibt sich durch die größere Steigung eine Verschiebung der Einhüllenden über alle Rotationslinien in theoretisch berechneten RCARS Spektren. Werden S- und Q-Zweig Linienbreiten für die Berechnung eines theoretischen RCARS-Spektrums bei gleicher Temperatur herangezogen, so wird das S-Zweig Spektrum „heißer“ erscheinen, das Maximum der

Einhüllenden über alle Rotationslinien also bei höherer Raman-Verschiebung liegen. Wie auch von Martinsson et al. für verschiedene empirische Raman-Linienbreiten Modelle gezeigt, hat dies somit direkte Auswirkungen auf die Thermometrie [88]. Bei 1400 K existierten keine S-Zweig Vergleichswerte, weshalb mit den Q-Zweigwerten bei 1350 K von Millot et al. verglichen wird [135]. Im Vergleich ist der Absolutwert der S-Zweiglinienbreite höher, und der Verlauf insbesondere bei geringen Quantenzahlen steiler als für die bislang verwendeten Q-Zweig Linienbreiten. Es ist zu erwarten, dass sich dies auf das Intensitätsprofil eines berechneten theoretischen CARS-Spektrums auswirkt, was wiederum Einfluss auf die Temperaturbestimmung mittels des Konturanpassungsverfahrens hat. Dieser Einfluss soll in Kapitel 3.4.2 genauer untersucht werden.

Tabelle 6: Selbstverbreiterte S-Zweig Raman-Linienbreiten von Sauerstoff

| $N''$ | $\Gamma_{N''}(\text{FWHM}) / 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ |             |            |            |            |            |            |            |            |
|-------|--|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|       | 295 K  | 500 K       | 870 K      | 1000 K     | 1200 K     | 1400 K     | 1650 K     | 1750 K     | 1900 K     |
| 3     | 98,5 ± 4,0   | 70,7 ± 11,6 |            |            |            |            |            |            |            |
| 5     | 91,7 ± 17,7  | 60,9 ± 0,9  | 56,3 ± 1,6 | 40,6 ± 3,7 |            |            |            |            |            |
| 7     | 87,6 ± 3,1   | 65,4 ± 1,6  | 51,5 ± 2,4 | 36,6 ± 1,8 | 27,2 ± 0,9 |            | 25,7 ± 1,8 |            |            |
| 9     | 82,4 ± 4,3   | 65,1 ± 2,0  | 43,6 ± 1,3 | 36,8 ± 2   | 28,6 ± 0,5 | 41,0 ± 2,3 | 25,0 ± 1,3 |            | 31,4 ± 3,4 |
| 11    | 73,7 ± 13,3  | 65,7 ± 2,1  | 41,2 ± 1,9 | 35,2 ± 1,8 | 30,0 ± 0,7 | 37,3 ± 1,7 | 25,8 ± 1   | 31,7 ± 2,1 | 29,0 ± 2,6 |
| 13    | 72,8 ± 9,7   | 63,7 ± 2,1  | 42,4 ± 0,8 | 34,7 ± 1,9 | 32,9 ± 0,8 | 34,4 ± 1,2 | 24,8 ± 1,3 | 32,7 ± 1,8 | 27,1 ± 1,7 |
| 15    | 71,5 ± 10,8  | 62,9 ± 1,7  | 39,4 ± 1,2 | 34,8 ± 1,3 | 35,0 ± 0,9 | 34,9 ± 0,6 | 25,6 ± 1,1 | 31,3 ± 1,3 | 25,6 ± 1,4 |
| 17    | 66,4 ± 16,1  | 60,2 ± 1,9  | 36,5 ± 1,1 | 34,8 ± 1,6 | 35,4 ± 1,0 | 34,2 ± 0,7 | 24,8 ± 0,8 | 30,0 ± 1,6 | 23,2 ± 1,1 |
| 19    | 64,8 ± 19,0  | 54,7 ± 1,6  | 36,5 ± 1,0 | 34,3 ± 1,2 | 36,3 ± 1,0 | 32,9 ± 0,9 | 24,3 ± 0,9 | 31,0 ± 1,3 | 24,1 ± 1,1 |
| 21    | 57,9 ± 10,2  | 51,7 ± 1,9  | 34,5 ± 1,1 | 32,7 ± 1,6 | 34,4 ± 1,0 | 32,7 ± 0,6 | 23,3 ± 1,3 | 30,4 ± 1,4 | 23,4 ± 1,0 |
| 23    | 55,9 ± 6,2   | 47,0 ± 1,5  | 32,1 ± 0,8 | 31,2 ± 0,8 | 33,7 ± 1,1 | 31,5 ± 0,8 | 23,6 ± 0,9 | 31,0 ± 1,6 | 22,4 ± 1,0 |
| 25    | 50,6 ± 3,1   | 48,0 ± 1,9  | 31,6 ± 0,8 | 31,0 ± 1,1 | 31,1 ± 1,0 | 29,5 ± 0,4 | 23,4 ± 1,0 | 30,0 ± 1,3 | 21,3 ± 1,1 |
| 27    | 46,4 ± 7,0   | 42,0 ± 1,5  | 32,6 ± 1,0 | 29,5 ± 0,7 | 29,5 ± 0,9 | 29,0 ± 0,5 | 22,4 ± 0,8 | 30,7 ± 1,2 | 22,3 ± 1,2 |
| 29    |  | 39,4 ± 1,6  | 31,7 ± 0,7 | 29,4 ± 1,3 | 29,3 ± 1,0 | 30,2 ± 0,7 | 22,6 ± 0,9 | 29,1 ± 1,3 | 21,4 ± 0,9 |
| 31    |  | 32,4 ± 1,6  | 30,8 ± 0,8 | 27,0 ± 0,7 | 28,2 ± 0,8 | 28,4 ± 0,5 | 21,5 ± 0,7 | 28,8 ± 1,1 | 21,9 ± 1,1 |
| 33    |  | 31,5 ± 2,1  | 32,6 ± 0,7 | 26,0 ± 0,9 | 25,8 ± 1,0 | 27,2 ± 0,6 | 21,4 ± 0,9 | 27,5 ± 1,2 | 21,9 ± 1,0 |
| 35    |  | 30,4 ± 3,2  | 29,5 ± 1,0 | 24,2 ± 1,1 | 25,6 ± 0,9 | 27,3 ± 0,7 | 20,7 ± 0,8 | 27,8 ± 1,2 | 20,2 ± 1,1 |
| 37    |  |             | 28,4 ± 0,8 | 24,2 ± 0,8 | 24,6 ± 0,8 | 26,0 ± 0,6 | 20,0 ± 0,7 | 26,8 ± 1,0 | 22,1 ± 0,7 |
| 39    |  |             | 30,3 ± 1,4 | 24,8 ± 0,9 | 24,2 ± 0,9 | 26,2 ± 0,6 | 20,0 ± 0,9 | 26,5 ± 1,1 | 19,4 ± 0,9 |
| 41    |  |             | 31,7 ± 1,4 | 25,1 ± 1,5 | 22,3 ± 1,0 | 26,4 ± 0,9 | 18,9 ± 0,6 | 25,3 ± 1,2 | 20,1 ± 0,7 |
| 43    |  |             | 30,4 ± 3,4 | 22,4 ± 1,5 | 24,8 ± 1,5 | 25,9 ± 0,6 | 17,4 ± 0,7 | 25,0 ± 1,0 | 20,4 ± 0,9 |
| 45    |  |             | 28,6 ± 3,0 | 19,9 ± 1,3 | 23,5 ± 1,9 | 25,3 ± 1,0 | 17,0 ± 0,6 | 23,7 ± 1,1 | 17,5 ± 1,0 |
| 47    |  |             |            | 19,1 ± 3,4 | 23,8 ± 4,2 | 24,8 ± 1,0 | 18,1 ± 0,7 | 22,8 ± 1,1 | 17,9 ± 0,9 |
| 49    |  |             |            | 24,5 ± 9,3 | 14,6 ± 3,6 | 21,4 ± 1,7 | 17,5 ± 0,9 | 23,0 ± 1,1 | 19,4 ± 1,0 |



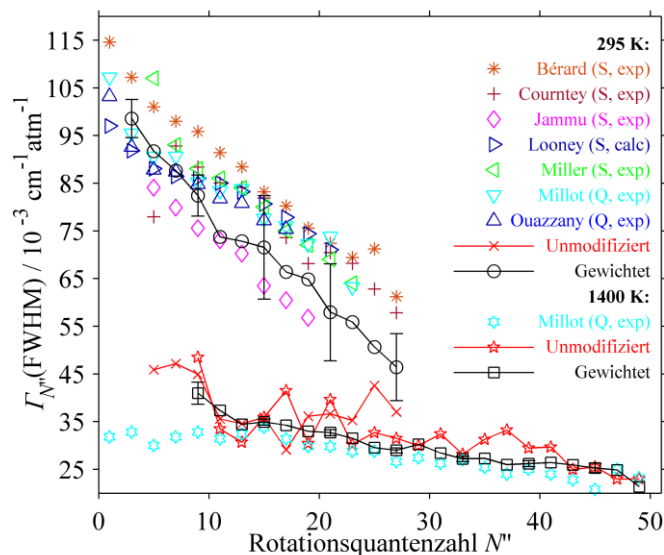


Abbildung 19: Vergleich der neu bestimmten S-Zweig Raman-Linienbreiten von Sauerstoff bei 295 K und 1400 K des unmodifizierten (rot) und des gewichteten Modells (schwarz) mit Literaturdaten. Zur besseren Übersicht ist jeweils die Spline-Kurve und für das gewichtete Modell nur jeder dritte Fehlerbalken gezeigt. Die Literaturdaten entstammen: Bérard et al.[133], Courtney et al.[102], Jammu et al.[136], Looney et al.[137], Miller et al.[67], Millot et al.[93], Ouazzany et al.[138].

### 3.4.2 Auswirkungen auf die Thermometrie

Zur Untersuchung des Einflusses der neuen Linienbreiten auf die Temperatursauswertung wird zunächst eine Anpassung des MEG-Modells an die Linienbreiten durchgeführt, da dessen Parameter vergleichsweise einfach in den CARS-Code zur Temperatursauswertung integriert werden können. Die Anpassung des optimalen Spektrums an das experimentelle akkumulierte Spektrum von reinem Sauerstoff bei 870 K ist in Abbildung 20 gezeigt. Die bestimmte Temperatur liegt bei 874 K und fällt somit sehr gut mit der eingestellten Temperatur zusammen. Das Residuum zeigt keine systematische Abweichung in der berechneten Intensität. Die bestimmten S-Zweig Raman-Linienbreiten führen also dazu, dass das spektrale Verhalten korrekt abgebildet wird.

Zur Bewertung des Einflusses der Verwendung von der S- statt der Q-Zweig Linienbreiten wird nun ein theoretisches Spektrum auf Basis der Q-Zweig Linienbreiten mit den MEG-Parametern von Millot et al. [93] für 874 K berechnet und mit dem angepassten Spektrum auf Basis der S-Zweig Linienbreiten verglichen (Abbildung 21). Es ist eindeutig erkennbar, dass die Einhüllende des „Q-Zweig Spektrums“ bei gleicher Temperatur nach links verschoben, also „kälter“ erscheint. Um in der Temperatursauswertung eine „optimale“ Anpassung mit dem „Q-Zweig Spektrum“ zu erhalten, wird also eine höhere Temperatur ausgewertet werden.

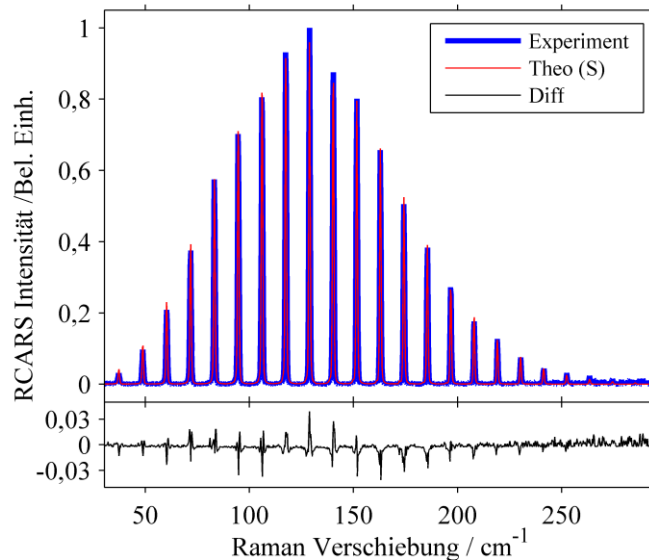


Abbildung 20: Vergleich eines experimentellen RCARS Spektrums (blau) von Sauerstoff bei einer eingestellten Temperatur 870 K mit dem angepassten theoretischen Spektrum (rot). Die angepasste Temperatur beträgt 874 K. Das untere Fenster zeigt die Differenz beider Spektren, wobei die Achsenkalibrierung zur besseren Sichtbarkeit der Details um das etwa 2,4-fache vergrößert erscheint.

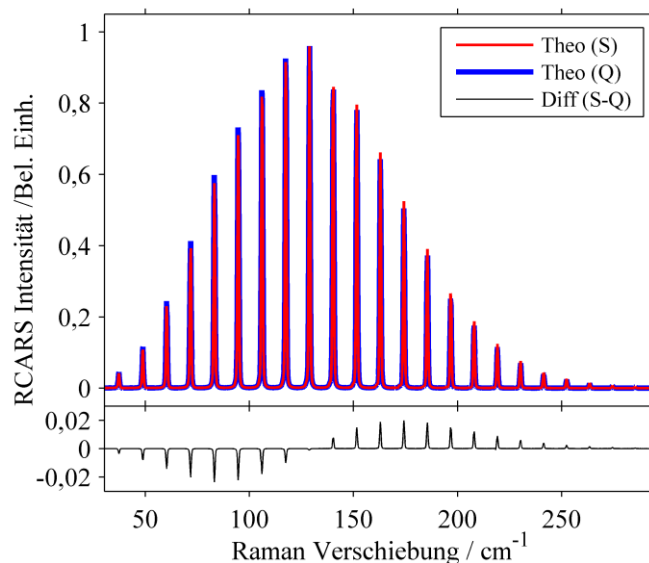


Abbildung 21: Darstellung der theoretisch berechneten Spektren von Sauerstoff bei 874 K (der angepassten Temperatur gemäß Abbildung 20) unter Verwendung der Q-Zweig bzw. der hier bestimmten S-Zweig Linienbreiten. Das untere Fenster zeigt die Differenz beider Spektren, wobei die y-Achsenkalibrierung zur besseren Sichtbarkeit der Details um das etwa 4-fache vergrößert dargestellt wurde.

Die Größe der Temperaturabweichung bei Verwendung der Q-Zweig Linienbreiten hängt nun von dem Unterschied der S- und Q-Zweig Linienbreiten ab und ist gemäß Abbildung 19 temperaturabhängig. Die Anpassung des Spektrums bei 870 K mit den theoretischen „Q-Zweig Spektren“ ergibt eine Temperatur von 895 K gegenüber 874 K bei Verwendung der „S-Zweig Spektren“. Eine Untersuchung von Martinsson et al. für verschiedene Linienbreitenmodelle für die Stickstoffthermometrie ergab eine systematische Überbestimmung (ca. 11% bei 1800 K) der Temperatur im Vergleich mit Thermoelementmessungen in einem elektrischen Ofen [88]. Auch

Kliwer et al. fanden eine Überbestimmung der Temperatur durch die Q-Zweig Linienbreiten jedoch von „nur“ ca. 2% zwischen 600 K und 1400 K und eine deutlich bessere Bestimmung mittels der Zeitverlaufs-S-Zweig Linienbreiten von weniger als 2 K Abweichung bei 800 K [79]. Die in dieser Arbeit gefunden Abweichungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die von Kliwer et al. berichteten und bestätigen den dort gefundenen Trend auch für Sauerstoff.

### 3.4.3 Linienbreitenbestimmung in Mischungen von Sauerstoff

Die Raman-Linienbreite hängt nicht nur von Druck und Temperatur ab, sondern wird auch durch die vorhandenen Kollisionspartner bestimmt [139, 140]. Statistisch ist zu erwarten, dass die Häufigkeit der Kollision eines kohärent angeregten Moleküls mit einer bestimmten Spezies in der Gasphase gemäß deren Molenbruch erfolgt. Die Raman-Linienbreite für diese Mischung ergibt sich also folglich aus einem Selbstverbreiterungsterm, der Kollisionen zweier gleicher Teilchen beschreibt und einem oder mehreren Fremdverbreiterungstermen. Mathematisch lässt sich die Raman-Linienbreite für Spezies A gemäß Gleichung (3.16) beschreiben, wobei der Laufindex  $k$  über alle vorhandenen Spezies läuft. Die Verbreiterungskoeffizienten  $\Gamma_{A-A}$  und  $\Gamma_{A-M_k}$  beschreiben die Selbst- bzw. Fremdverbreiterung [139].

$$\Gamma_A = \sum_k \Gamma_{A-M_k} x_k \quad (3.16)$$

In einer reaktiven Umgebung, z. B. einer Verbrennungsreaktion, liegt eine Vielzahl verschiedener Stoßpartner vor, die prinzipiell mittels dieses Ansatzes abgedeckt werden könnten. In der Praxis fehlen jedoch in der Regel die Fremdverbreiterungskoeffizienten, sodass Näherungen getroffen werden müssen. Diese erfolgen auf Basis der Molenbrüche. Somit werden Spezies im Unterschuss vernachlässigt. In der Verbrennungsdiagnostik an Brennstoff-Luft-Systemen mit Stickstoff als Sondenmolekül wird häufig sogar reine Selbstverbreiterung angenommen. Verbreiterungskoeffizienten sind eine Extrapolation der Linienbreite auf ein einzelnes Molekül im Puffergas, das folglich nur mit Puffergasmolekülen kollidieren kann. Entsprechend sind diese aber nicht direkt messbar. Um diese zu erhalten, müssen neben der Selbstverbreiterung mindestens die Linienbreiten einer definierten Gasmischung für das untersuchte Temperaturfenster bekannt sein. Für größere Genauigkeit sollten mehrere Mischungen untersucht werden. Für eine binäre Gasmischung wird dann gemäß Gleichung (3.17) ein linearer Zusammenhang erwartet, der den Verbreiterungskoeffizienten in der Steigung und im Achsenabschnitt enthält.

$$\Gamma_A = \Gamma_{A-A} x_A + \Gamma_{A-B} (1 - x_A) = \Gamma_{A-B} + x_A (\Gamma_{A-A} - \Gamma_{A-B}) \quad (3.17)$$

Eines von zwei in dieser Arbeit untersuchten Kollisionspaaren ist das System  $O_2-N_2$ . Dieses hat technische Relevanz bei Reaktionen unter Beteiligung von Luft, wie der Frühphase von

Verbrennungsreaktionen, bei der noch ein signifikanter Anteil Sauerstoff vorhanden ist. In Abbildung 22 sind die Spektren von Luft bei 295 K und 1400 K mit einer Zuordnung ausgewählter Rotationslinien beider Moleküle dargestellt. Beide Moleküle erzeugen bei diesem Konzentrationsverhältnis (also 21% Sauerstoff) vergleichbare Signalintensitäten, sodass das Abklingverhalten beider Moleküle ausgewertet werden kann. Auch bei 1400 K ist der detektierte Spektralbereich hinreichend breit, um einen Großteil der Verteilung der Linien abzudecken ( $J''_{\max} = 35$  und  $N''_{\max} = 49$ ). Die komplementäre Untersuchung der Einflüsse der Sauerstoffkollisionen auf Stickstoff findet sich bei Meißner et al. [103]. Durch die Verdünnung von Sauerstoff in Stickstoff in diesen Untersuchungen liegt die erhältliche Signalintensität der Sauerstofflinien niedriger als in reinem Sauerstoff. Somit besteht hier die Möglichkeit, dass für reinen Sauerstoff verbesserte Anpassungsverfahren hinsichtlich seiner Anwendbarkeit bei kleinen Signalintensitäten zu überprüfen.

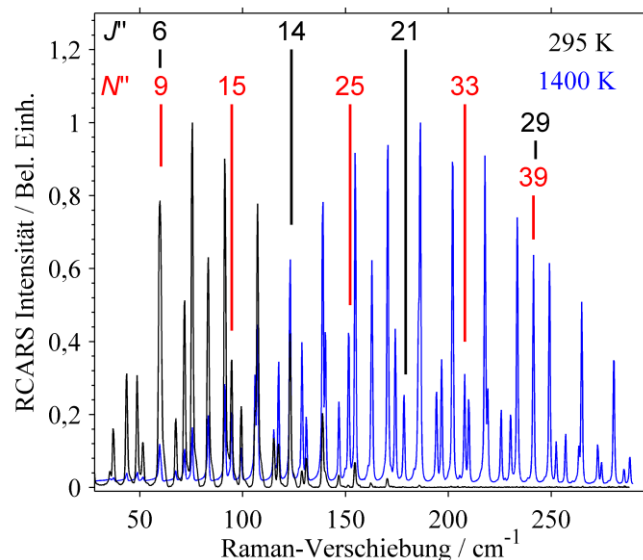


Abbildung 22: Experimentelle RCARS-Spektren von Luft bei 295 K (schwarz) und 1400 K (blau). Ausgewählten Rotationslinien von  $N_2$  bzw.  $O_2$  wurden die Rotationsquantenzahlen  $J''$  (schwarz) bzw.  $N''$  (rot) zugeordnet.

Abbildung 23 zeigt die Abklingkurven zweier Rotationslinien von Sauerstoff in Luft bei zwei Temperaturen. Für beide Fälle wurde ein Vergleich des unmodifizierten und gewichteten Anpassungsmodells durchgeführt. Wie gut zu erkennen ist, scheitert das unmodifizierte Modell daran, das zweite Maximum der Quantenschwebung korrekt abzubilden. Das gewichtete Modell ist jedoch in beiden Fällen hierzu in der Lage, obwohl die späten Verzögerungspositionen bereits den Einfluss von geringem Signal-Rauschverhältnis, in Form stärker streuender Intensitätswerte, aufweisen. Wiederum resultiert dies in einer starken Änderung der ausgewerteten Abklingkonstante (173 ps gegenüber 374 ps).

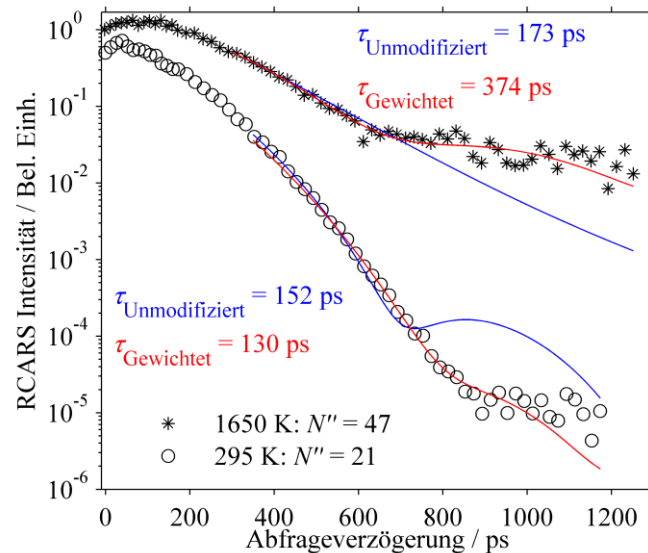


Abbildung 23: Experimentelle integrierte zeitliche RCARS Intensitätsprofile von Sauerstoff in Luft der  $N'' = 21$  bei 295 K (Zur Erkennbarkeit um den Faktor 0,2 skaliert) und der  $N'' = 47$  Linie bei 1650 K. Die Daten wurden jeweils mit dem unmodifizierten (blau) und dem gewichteten (schwarz) Verfahren angepasst. Die resultierenden Abklingkonstanten sind im Diagramm angegeben.

Die resultierenden Raman-Linienbreiten von Sauerstoff in Luft bei 295 K und 1400 K sind in Abbildung 24 dargestellt und mit Literaturwerten verglichen. Es wurden nur die Linien ausgewertet, die nicht mit Stickstofflinien überlappen. Generell folgen die Linienbreiten in Luft den Trends mit Temperatur und Rotationszustand der selbstverbreiterten Linien. Es fällt jedoch auf, dass der Absolutwert der Raman-Linienbreite für beide Temperaturen unter der selbstverbreiterten Linienbreite liegt. Dieses Verhalten lässt sich auf den weniger effizienten Energietransfer während der Kollision aufgrund des unterschiedlichen Energieniveaus von Stickstoff und Sauerstoff zurückführen und wurde für verschiedene Kollisionspaare gefunden (z. B. CO in Mischungen mit  $N_2$  und  $CO_2$  [101],  $N_2$  in Mischungen mit  $O_2$  [103], und  $CO_2$  in Mischungen mit  $N_2$ ,  $O_2$ , und Ar [104]). Bei 1400 K erscheint bei ca.  $N'' = 25$  ein lokales Maximum, das in den selbstverbreiterten Linienbreiten nicht zu erkennen ist. Noch gravierender sind die Abweichungen im Vergleich mit den Q-Zweig Linienbreiten von Sauerstoff in Luft von Millot et al. [93], insbesondere bei Raumtemperatur. Diese deuten auf ein deutlich schnelleres Dephasieren der Schwingungs-Raman-Kohärenzen gegenüber den Rotationskohärenzen und somit zusätzliche Relaxationskanäle hin. Für die korrekte Beschreibung der Rotationsspektren sind diese daher ungeeignet.

Die vorgefundenen Effekte haben direkten Einfluss auf die berechneten Signalintensitäten eines theoretischen RCARS-Spektrums, sodass sich das Verhältnis der Signalintensitäten der verschiedenen Spezies verändert. Daher ist zu erwarten, dass aus der Verwendung der Linienbreiten für die korrekte Kollisionsumgebung eine Verbesserung der Konzentrationsbestimmung mittels RCARS resultiert. Für Stickstoff in Luft wurde nur ein deutlich geringerer

Effekt vorgefunden [141]. Aufgrund der Proportionalität der Signalintensität zu  $1/\Gamma^2$  (vgl. Gleichung (3.3)) werden die Sauerstofflinien eines berechneten Luftspektrums relativ zu den Stickstofflinien intensiver erscheinen als bei Verwendung der selbstverbreiterten Linien. Dadurch wird die Sauerstoffkonzentration geringer bestimmt. Die bestimmten Linienbreiten von Sauerstoff in Luft sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

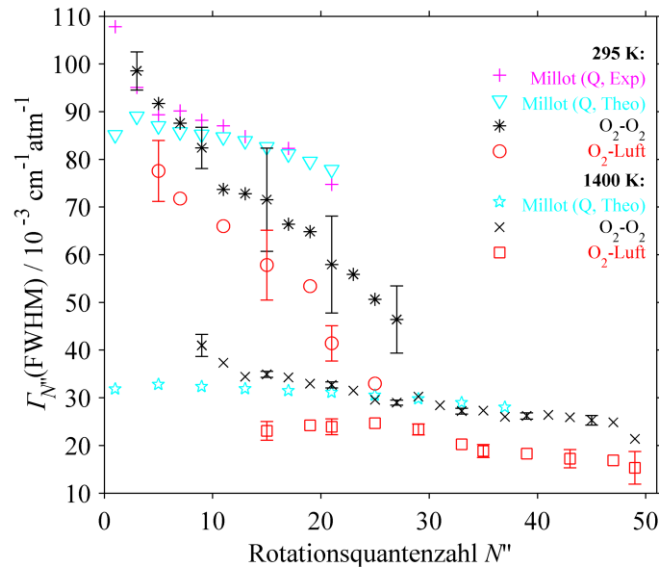


Abbildung 24: Vergleich der bestimmten experimentellen S-Zweig Linienbreiten von Sauerstoff in Luft mit denen in reinem Sauerstoff bei 295 K und 1400 K und mit den Q-Zweig Linienbreiten von Sauerstoff in Luft, berechnet aus den Verbreiterungskoeffizienten von Millot et al. [93]. Zur besseren Erkennbarkeit wurde nur eine Auswahl von Fehlerbalken gezeigt. Diese stellen die Standardabweichung der Anpassung dar.

Tabelle 7: S-Zweig Raman-Linienbreiten von Sauerstoff in Luft.

| $N''$ | $\Gamma_{N''}(\text{FWHM}) / 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ |            |            |            |            |            |
|-------|--|------------|------------|------------|------------|------------|
|       | 295 K  | 500 K      | 870 K      | 1400 K     | 1650 K     | 1900 K     |
| 5     | 77,6 ± 6,4   |            |            |            |            |            |
| 7     | 71,8 ± 21,4  | 50,3 ± 4,7 | 54,8 ± 6,9 |            |            |            |
| 11    | 66,0 ± 16,2  | 42,1 ± 2,4 | 48,9 ± 2,0 |            | 21,6 ± 4,0 | 34,2 ± 2,5 |
| 15    | 57,8 ± 7,3   | 41,8 ± 1,5 | 42,7 ± 1,3 | 23,1 ± 2,0 | 23,2 ± 2,4 | 30,2 ± 2,7 |
| 19    | 53,4 ± 8,4   | 39,3 ± 1,8 | 42,6 ± 1,1 | 24,2 ± 1,1 | 22,1 ± 1,7 | 28,3 ± 2,4 |
| 21    | 41,4 ± 3,7   | 35,7 ± 1,5 | 41,2 ± 1,1 | 23,9 ± 1,6 | 23,1 ± 1,6 | 25,7 ± 3,1 |
| 25    | 33,0 ± 8,0   | 34,6 ± 1,6 | 38,3 ± 0,8 | 24,7 ± 1,5 | 23,6 ± 1,4 | 26,6 ± 3,7 |
| 29    |  | 26,1 ± 2,3 | 36,3 ± 1,5 | 23,4 ± 1,1 | 20,0 ± 1,2 | 24,0 ± 3,0 |
| 33    |  |            | 30,3 ± 1,0 | 20,2 ± 1,2 | 21,3 ± 1,3 | 23,7 ± 2,7 |
| 35    |  |            | 27,5 ± 2,0 | 18,8 ± 1,4 | 22,4 ± 1,4 | 19,8 ± 2,3 |
| 39    |  |            | 23,4 ± 4,5 | 18,3 ± 1,6 | 19,0 ± 1,5 | 19,4 ± 3,0 |
| 43    |  |            |            | 17,2 ± 1,9 | 16,4 ± 2,2 | 17,4 ± 2,5 |
| 47    |  |            |            | 16,9 ± 2,6 | 14,4 ± 2,0 | 19,2 ± 2,7 |
| 49    |  |            |            | 15,3 ± 3,4 | 13,7 ± 3,7 | 11,4 ± 2,6 |

### 3.4.4 Linienbreitenbestimmung für die Oxyfuel-Diagnostik

Das zweite untersuchte Kollisionspaar ist O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Dieses hat insbesondere im Kontext der Oxyfuel-Verbrennung eine große Relevanz, bei der eine Mischung aus 70% CO<sub>2</sub> (in der Regel rezirkuliertes Abgas) und 30% O<sub>2</sub> Luft in der Verbrennung ersetzen soll. Dies hat die Ursache, dass eine Umstellung auf reinen Sauerstoff zu einer Erhöhung der Flammentemperatur führen würde. Bei Raumtemperatur ist von den Kollisionspartnern N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> auf CO<sub>2</sub> [100, 104]) als auch von CO<sub>2</sub> auf CO [142] aus der Literatur ein starker Einfluss auf die Linienbreite bekannt. Somit ist zu erwarten, dass ein ähnlicher Effekt für CO<sub>2</sub> auf O<sub>2</sub> vorliegt.

In Abbildung 25 sind die Spektren ohne Abfrageverzögerung einer Mischung von 30% O<sub>2</sub> und 70% CO<sub>2</sub> bei 295 K bzw. 1900 K dargestellt. Zudem sind einige Linien von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> ihren Rotationsquantenzahlen zugeordnet. Die eng beieinander liegenden Rotationslinien des CO<sub>2</sub> finden sich bei geringen Raman-Verschiebungen, während die Einhüllende der Linien des Sauerstoffs sich bis zu größeren Raman-Verschiebungen erstreckt. Bei 1900 K sind zwischen den Linien des Grundzustands von CO<sub>2</sub> die Linien der ersten Hotband erkennbar. Aufgrund der geringen Energie des niedrigsten angeregten Schwingungszustand  $\nu_2$  von 667 cm<sup>-1</sup> muss dieser Beitrag bereits ab ca. 1000 K berücksichtigt werden [40]. Dies ist in dem eingesetzten Ausschnitt vergrößert dargestellt.

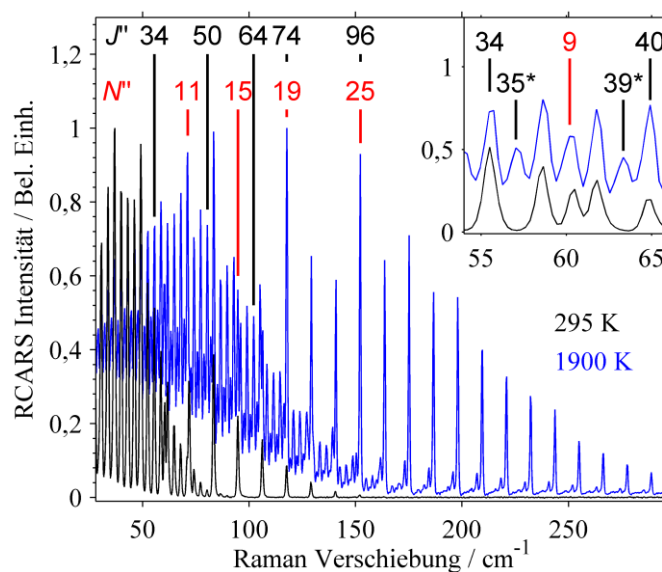


Abbildung 25: Experimentelle RCARS-Spektren der O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Mischung (30%:70%) bei 295 K (schwarz) und 1900 K (blau). Ausgewählte Rotationslinien von CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wurden die Quantenzahlen J'' (schwarz) bzw. N'' (rot) zugeordnet. Der Einsatz zeigt eine Vergrößerung des Bereichs zwischen 54 cm<sup>-1</sup> und 66 cm<sup>-1</sup>, wiederum mit eingezeichneten Quantenzahlen. Der Asterisk markiert die Quantenzahlen der Hotband von CO<sub>2</sub>.

Es ist zu beachten, dass die  $\nu_2$ -Mode (bzw. 01101 gemäß dem Schema  $\nu_1, \nu_2, l, \nu_3, r$  aus den Schwingungsmoden  $\nu_{1-3}$ , dem Betrag der Schwingungsdrehimpulsquantenzahl  $l = |m_N|$  und der Anzahl der Fermi-Niveaus  $r$  [143–145]) in CO<sub>2</sub> zweifach entartet ist. Diese Eigenschaft wird

gemäß der Quantenzahl  $m_N = \pm 1$  mit e bzw. f bezeichnet. Die sichtbaren Linien der Hotband stellen jedoch nur die Linien des 01101f Übergangs dar, die gemäß ihrer Spingewichte nur den Linien ungerader Quantenzahl entsprechen. Die geraden Linien des 01101e Überganges hingegen sind mit denen des Grundzustands überlagert, da die Verschiebung durch RoVib-Kopplung ( $\alpha_2 = -0,00072 \text{ cm}^{-1}$  [41]) deutlich geringer ist als die Auflösung des Experiments (ca.  $0,23 \text{ cm}^{-1} / \text{pixel}$ ). Aufgrund der spektralen Nähe beider Linien muss das Abklingverhalten auf potenzielle Quantenschwebungen hin untersucht werden. Gemäß Berechnungen auf Grundlage der Moleküldaten von Herzberg et al. [41] beträgt der spektrale Abstand der überlagerten Linien zwischen  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  für  $J'' = 2$  und  $0,026 \text{ cm}^{-1}$  für  $J'' = 90$ . Dies würde Quantenschwebungen mit einer Periode zwischen 3324 ps und 127 ps nach sich ziehen, sodass die Linien zwischen ca.  $J'' = 12$  (861 ps) und  $J'' = 26$  (432 ps) zu einem beobachtbaren Effekt in den experimentellen Abklingkurven führen könnten. Wie bereits in Kapitel 3.4.1 diskutiert, ist die Hotband von  $\text{O}_2$  erkennbar. Insgesamt führt die Vielzahl von eng aneinander liegenden Linien dazu, dass diese nicht mehr basisliniensepariert sind. Dies muss bei der Auswahl der Integrationsgrenzen für jede Linie berücksichtigt werden, um auszuschließen, dass Überlagerungen ausgewertet werden. Nicht vermeiden lassen sich die Überlagerungen der Linien des Grundzustands von  $\text{CO}_2$  mit jenen der 01101e Hotband. Allerdings ist das Abklingen des  $\text{CO}_2$  deutlich schneller als von Sauerstoff [104], sodass der Signalverlauf, auch bei überlagerten Linien, vom Sauerstoff dominiert ist. Um Interferenzen mit dem nichtresonanten Untergrund zu reduzieren, wird für diese Experimente mit dem Polarisationschema zur Unterdrückung des nichtresonanten Untergrundes gearbeitet.

Die Zeitprofile der Sauerstofflinien in der 30:70  $\text{O}_2:\text{CO}_2$  Mischung ist in Abbildung 26 für je zwei Rotationsniveaus bei zwei Temperaturen dargestellt und mit Gleichung (3.15) angepasst. Für Sauerstoff wird angenommen, dass der Einfluss von überlagerten  $\text{CO}_2$ -Linien auf die Auswertung vernachlässigbar ist, da Sauerstoff über weite Teile des Spektrums eine deutlich höhere absolute Signalintensität aufweist. Prinzipiell folgen die Trends der Abklingkonstanten mit  $N''$  und der Temperatur den bereits für reinen Sauerstoff vorgefundenen. Auch mit der im Vergleich geringeren Signalintensität in der Mischung und bei hohen Temperaturen kann das modifizierte Modell den Verlauf sehr gut abbilden, sodass zuverlässig Raman-Linienbreiten extrahiert werden können.

Die erhaltenen Raman Linienbreiten sind für drei ausgewählte Temperaturen in Abbildung 27 dargestellt und mit den selbstverbreiterten Linienbreiten von Sauerstoff aus Kapitel 3.4.1 verglichen. Insbesondere bei 500 K ergibt sich ein sehr starker Einfluss von  $\text{CO}_2$ -Kollisionen auf die Sauerstofflinienbreite, die unterhalb von ca.  $N'' = 21$  systematisch um bis zu  $12 \text{ cm}^{-1}$  unter der Selbstverbreiterung liegt. Bei 870 K und 1900 K ist eine Abweichung in der Steigung der Linienbreite mit  $N''$  zu erkennen. Allerdings lässt sich auch hier feststellen, dass die Linienbreite



in der Mischung systematisch unter der Selbstverbreiterung liegt. Dies ist in Einklang mit Trends für Mischungen von  $\text{CO}_2\text{-Ar}$ ,  $\text{CO}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  und  $\text{CO}_2\text{-CO}$  [100, 104, 142], sowie für  $\text{N}_2\text{-O}_2$  [103],  $\text{O}_2\text{-N}_2$  [146] und  $\text{CO-N}_2$  [142]. Dies könnte auf den ineffizienten Energieübertrag während der Kollision mit einem Fremdmolekül durch die abweichende energetische Struktur zurückgehen. Dies führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer der Kohärenz und somit zu einer Reduzierung der Linienbreite [99].

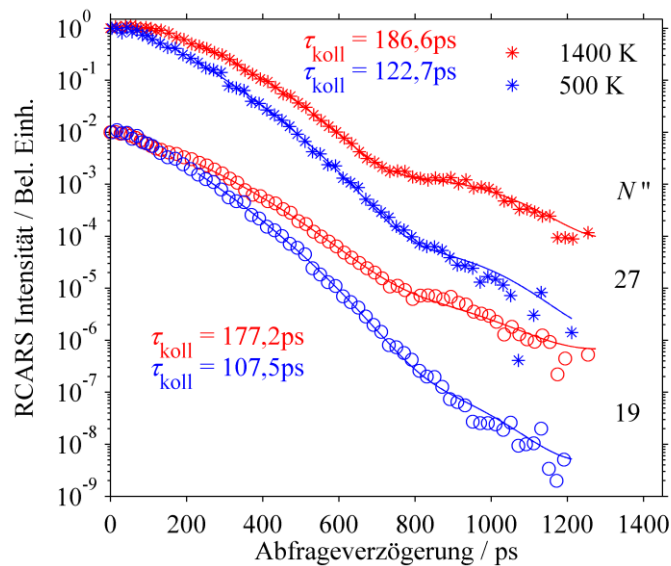


Abbildung 26: Verlauf der integrierten RCARS-Signalintensität von Sauerstoff in der Mischung mit 70%  $\text{CO}_2$  bei 500 K (blau) und 1400 K (rot) für die Rotationslinien  $N''=19$  und 27, jeweils mit den resultierenden Abklingkonstanten aus Anpassungen mit Gleichung (3.15) nach dem gewichteten Verfahren (Linien).

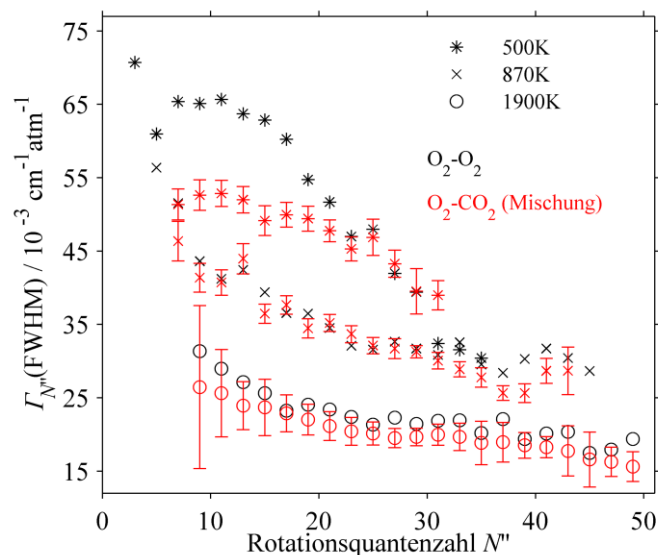


Abbildung 27: S-Zweig Raman-Linienbreiten als Funktion der Rotationsquantenzahl von Sauerstoff in der Mischung mit 70%  $\text{CO}_2$  bei 500 K, 870 K und 1900 K im Vergleich mit den selbstverbreiterten Linienbreiten aus Kapitel 3.4.1.

Da somit für CO<sub>2</sub> als Kollisionspartner qualitativ ähnliche Effekte wie für die O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Mischung vorgefunden wurden, gelten für die Auswirkungen auf die Temperatur- und Spezieskonzentrationsbestimmung die dort abgeleiteten Effekte. Die S-Zweig Raman Linienbreiten von Sauerstoff in der Mischung mit 70% CO<sub>2</sub> sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: S-Zweig Raman-Linienbreiten von Sauerstoff in der Mischung mit 70% CO<sub>2</sub>

| N <sup>v</sup> | $\Gamma_{N^v}(\text{FWHM}) / 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ |            |            |            |             |            |            |             |             |
|----------------|--|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
|                | 295 K  | 500 K      | 870 K      | 1000 K     | 1200 K      | 1400 K     | 1650 K     | 1750 K      | 1900 K      |
| 5              | 65,7 ± 10,0  |            |            |            |             |            |            |             |             |
| 7              | 55,6 ± 3,2   | 51,3 ± 2,1 | 46,3 ± 2,7 | 48,9 ± 2,7 | 57,2 ± 10,5 |            |            |             |             |
| 9              | 52,1 ± 1,7   | 52,6 ± 2,1 | 41,4 ± 2,0 | 43,2 ± 1,7 | 50,6 ± 3,2  | 40,3 ± 4,4 | 36,0 ± 4,7 | 35,2 ± 4,0  | 26,5 ± 11,1 |
| 11             | 50,7 ± 1,6   | 52,9 ± 1,8 | 40,7 ± 1,7 | 42,5 ± 2,6 | 41,7 ± 1,7  | 36,2 ± 2,5 | 35,4 ± 2,2 | 44,5 ± 7,6  | 25,6 ± 5,9  |
| 13             | 51,8 ± 1,4   | 52,0 ± 1,8 | 43,9 ± 2,0 | 41,7 ± 2,1 | 40,7 ± 2,1  | 44,1 ± 5,2 | 40,3 ± 9,0 | 30,6 ± 3,7  | 23,9 ± 3,3  |
| 15             | 49,8 ± 1,1   | 49,1 ± 2,0 | 36,5 ± 1,3 | 41,3 ± 3,1 | 41,8 ± 1,6  | 32,3 ± 2,3 | 37,6 ± 2,7 | 45,2 ± 10,2 | 23,7 ± 3,8  |
| 17             | 50,8 ± 1,3   | 49,9 ± 1,7 | 37,6 ± 1,3 | 39,1 ± 1,4 | 37,1 ± 1,5  | 33,9 ± 1,2 | 36,6 ± 3,6 | 28,5 ± 2,3  | 22,9 ± 2,5  |
| 19             | 49,6 ± 2,7   | 49,4 ± 1,7 | 34,5 ± 1,3 | 37,4 ± 1,9 | 39,1 ± 1,8  | 30,0 ± 2,1 | 34,3 ± 1,6 | 34,3 ± 2,3  | 22,0 ± 2,1  |
| 21             | 47,6 ± 2,3   | 47,8 ± 1,5 | 35,2 ± 1,2 | 36,6 ± 1,2 | 34,4 ± 1,2  | 29,4 ± 1,3 | 32,2 ± 1,5 | 24,3 ± 1,8  | 21,1 ± 2,0  |
| 23             | 44,6 ± 2,9   | 45,3 ± 1,6 | 33,7 ± 1,2 | 35,1 ± 1,2 | 35,2 ± 1,1  | 29,1 ± 1,3 | 33,2 ± 1,0 | 27,2 ± 1,4  | 20,4 ± 1,9  |
| 25             |  | 46,9 ± 2,5 | 32,1 ± 1,1 | 33,0 ± 0,9 | 34,5 ± 1,0  | 28,7 ± 1,1 | 31,2 ± 1,4 | 26,1 ± 1,4  | 20,1 ± 1,6  |
| 27             |  | 43,3 ± 1,9 | 31,7 ± 1,4 | 32,1 ± 1,6 | 34,6 ± 1,0  | 28,4 ± 0,8 | 30,7 ± 1,1 | 25,2 ± 1,6  | 19,5 ± 1,3  |
| 29             |  | 39,5 ± 3,1 | 31,3 ± 0,8 | 31,5 ± 0,8 | 33,9 ± 1,0  | 27,4 ± 0,8 | 30,0 ± 1,4 | 26,5 ± 1,6  | 19,7 ± 1,2  |
| 31             |  | 39,0 ± 2,0 | 30,1 ± 1,1 | 29,7 ± 0,8 | 32,4 ± 0,8  | 27,1 ± 0,7 | 30,8 ± 1,5 | 25,1 ± 1,8  | 20,0 ± 1,4  |
| 33             |  |            | 28,9 ± 1,0 | 28,5 ± 0,9 | 30,3 ± 0,8  | 26,6 ± 0,8 | 28,4 ± 1,5 | 24,5 ± 1,4  | 19,7 ± 1,9  |
| 35             |  |            | 27,8 ± 1,3 | 27,9 ± 0,9 | 28,4 ± 0,6  | 26,0 ± 1,2 | 29,2 ± 1,2 | 23,5 ± 1,7  | 18,8 ± 3,0  |
| 37             |  |            | 25,6 ± 1,0 | 27,0 ± 0,7 | 30,4 ± 1,1  | 25,4 ± 1,2 | 28,1 ± 1,2 | 25,4 ± 1,7  | 18,9 ± 2,7  |
| 39             |  |            | 25,6 ± 1,3 | 25,7 ± 1,2 | 28,2 ± 1,0  | 24,8 ± 0,8 | 26,3 ± 1,2 | 21,7 ± 3,0  | 18,5 ± 1,8  |
| 41             |  |            | 28,7 ± 1,7 | 25,1 ± 1,6 | 27,9 ± 0,8  | 24,6 ± 1,1 | 24,5 ± 1,4 | 29,2 ± 4,6  | 18,3 ± 1,4  |
| 43             |  |            | 28,7 ± 3,2 | 24,3 ± 1,4 | 24,8 ± 1,3  | 23,9 ± 1,5 | 24,3 ± 1,2 | 21,6 ± 1,7  | 17,8 ± 3,4  |
| 45             |  |            |            | 22,9 ± 4,5 | 24,9 ± 1,5  | 23,5 ± 2,3 | 23,5 ± 1,3 | 51,9 ± 84,7 | 16,6 ± 3,7  |
| 47             |  |            |            | 22,9 ± 5,6 | 24,2 ± 2,7  | 23,2 ± 2,0 | 22,3 ± 2,1 | 17,3 ± 1,4  | 16,3 ± 2,0  |
| 49             |  |            |            |            | 23,7 ± 3,3  | 21,1 ± 1,8 | 18,1 ± 2,2 | 18,2 ± 2,5  | 15,6 ± 2,0  |

Das Abklingverhalten ausgewählter Rotationslinien von CO<sub>2</sub> bei zwei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 28 dargestellt. Verzögerungspositionen mit einer über 6 Pixel akkumulierten Signalintensität von weniger als 5 Ereignissen wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Daher werden bei 1900 K nur Daten bis ca. 800 ps gezeigt, da das Signal jenseits davon im Grundrauschen untergeht. Bei geringeren Temperaturen reicht das detektierbare Signal bis 1300 ps. Die Daten zeigen jeweils ein monoexponentielles Abklingen der Signalamplitude. Die erhaltenen Kollisionsrelaxationszeiten nehmen, wie bereits für Sauerstoff diskutiert, mit der Temperatur und der Quantenzahl  $J''$  zu. Aus Berechnungen auf Grundlage der Molekülkonstanten von Herzberg et al. [41], sind Quantenschwebungsperioden für die vier gezeigten Rotationslinien von 423 ps, 294 ps, 167 ps bzw. 172 ps zu erwarten. Diese sind im Experiment

nicht aufgelöst. Zum Vergleich; Die drei Schwebungsperioden in Sauerstoff betragen  $\sim 800$  ps und zwei Mal  $\sim 1900$  ps. Zudem sind die beteiligten Übergänge im Gegensatz zu Sauerstoff nicht gleichberechtigt. Vielmehr hängen die relativen Signalintensitäten von Grund- und angeregtem Zustand über die quadrierte Besetzungszahldichte an der Boltzmann-Verteilung. Demnach (unter Vernachlässigung der anderen Schwingungsmoden und Obertönen) liegen bei 870 K bzw. 1900 K nur etwa 25% bzw. 37% der Population im 01101e Zustand vor. Dies führt zu einem „Verschmieren“ der Schwebungen, sodass diese nochmals schlechter aufzulösen sind. Für  $J'' = 26$  bei 870 K ist das Abklingen des NR-Untergrundes in den ersten 200 ps bereits annähernd identisch mit dem Abklingen der resonanten Kohärenz. Es ist daher anzunehmen, dass dieser Signalabfall nur knapp über der Zeitauflösung liegt. Durch die nochmals erhöhte Kollisionsrelaxationsrate bei niedrigeren Temperaturen fällt diese vollständig mit dem Überlappprofil der Pulse zusammen und ist nicht mehr auswertbar. Daher stellt 870 K die niedrigste ausgewertete Temperatur dar. Aus diesem Grund ist auch eine Auswertung des Abklingverhaltens von reinem  $\text{CO}_2$  nur begrenzt möglich. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen wäre die Verwendung eines fs/ps Hybrid-CARS Aufbaus mit höherer zeitlicher Auflösung oder die definierte Reduzierung des Gasdrucks, wodurch die Kollisionsrelaxation langsamer wird.

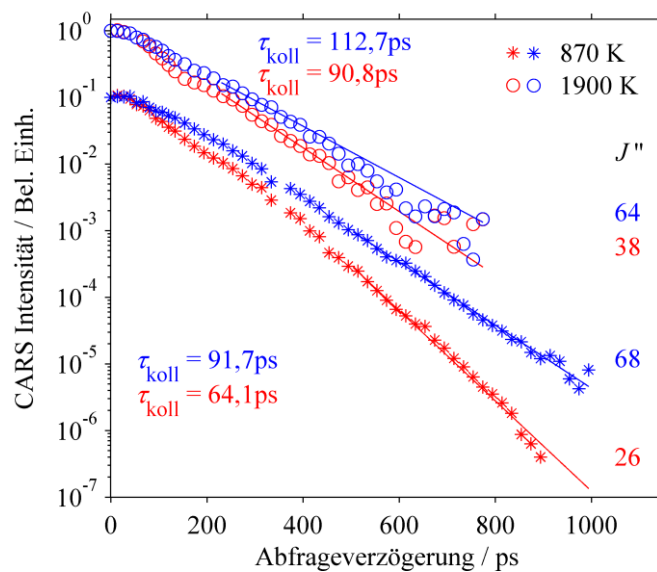


Abbildung 28: Zeitverlauf der RCARS Signalintensität ausgewählter Rotationslinien von  $\text{CO}_2$  in der Mischung 30%  $\text{O}_2$  bei 870 K (\*) und 1900 K (o). Die Quantenzahl  $J''$  ist hinter dem Signalverlauf gezeigt. Die Daten wurden mit der Funktion für den monoexponentiellen Signalabfall (Gleichung (3.13)) angepasst (durchgezogene Linien). Die erhaltene Abklingkonstante ist im Diagramm gezeigt.

Abbildung 29 zeigt die erhaltenen Raman-Linienbreiten bei 870 K und 1900 K von  $\text{CO}_2$  in der 30%/70% Mischung im Vergleich mit theoretisch berechneten Q-Zweig Linienbreiten von Rosenmann et al. [147] für dieselbe Mischung. Bei 870K ist die S-Zweig Linienbreite systematisch geringer als der Vergleichswert. Zudem erscheint der Verlauf strukturierter mit

einer stärkeren Steigung zwischen  $J'' = 55$  und  $75$  und einem Abflachen zwischen  $J'' = 75$  und  $85$ . Bei  $1900$  K unterscheidet sich insbesondere die Steigung der Linienbreite mit  $J''$ . Beides kann als Hinweis auf einen systematischen Unterschied zwischen Q-Zweig und S-Zweig Relaxation gesehen werden. Für die Auswertung von  $\text{CO}_2$ -Rotationsspektren bzw. Mischungen mit  $\text{CO}_2$  über den Thermometrie-Code bzw. dessen Erweiterung von Schenk et al. [40, 148] kann also mit einer Verbesserung der Temperatur- und Konzentrationsgenauigkeit gerechnet werden.

Tabelle 9: S-Zweig Raman-Linienbreiten von  $\text{CO}_2$  in der Mischung mit 30% Sauerstoff

| $J''$ | $\Gamma_r(\text{FWHM}) / 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ |                |                |                |                |                 |                |
|-------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
|       | 870 K  | 1000 K         | 1200 K         | 1400 K         | 1650 K         | 1750 K          | 1900 K         |
| 14    |  | $69,5 \pm 1,2$ | $92,0 \pm 4,3$ |                |                |                 |                |
| 16    | $89,4 \pm 5,5$   | $76,7 \pm 1,1$ | $83,3 \pm 1,6$ | $85,6 \pm 2,1$ | $95,1 \pm 4,7$ | $80,3 \pm 5,5$  | $72,9 \pm 5,9$ |
| 18    | $89,2 \pm 4,6$   | $77,0 \pm 0,8$ | $82,0 \pm 1,9$ | $84,0 \pm 2,4$ | $96,3 \pm 4,9$ | $78,1 \pm 14,0$ | $72,3 \pm 3,6$ |
| 20    | $85,3 \pm 2,2$   | $76,5 \pm 1,0$ | $80,9 \pm 1,8$ | $83,3 \pm 2,0$ | $84,4 \pm 2,9$ | $74,2 \pm 4,9$  | $70,4 \pm 3,9$ |
| 24    | $81,5 \pm 2,2$   | $73,8 \pm 1,2$ | $70,6 \pm 0,7$ | $76,1 \pm 1,9$ | $77,9 \pm 3,4$ | $74,0 \pm 6,2$  | $67,5 \pm 3,3$ |
| 26    | $82,8 \pm 1,7$   | $73,5 \pm 1,1$ | $73,0 \pm 1,0$ | $77,6 \pm 1,3$ | $75,1 \pm 2,5$ | $70,2 \pm 3,5$  | $65,9 \pm 2,8$ |
| 28    | $84,8 \pm 3,0$   | $72,3 \pm 1,2$ | $72,6 \pm 1,2$ | $77,2 \pm 1,5$ | $74,6 \pm 1,9$ | $72,1 \pm 4,2$  | $64,8 \pm 6,1$ |
| 32    | $80,0 \pm 1,9$   | $69,6 \pm 1,4$ | $70,9 \pm 1,2$ | $69,9 \pm 0,9$ | $68,4 \pm 1,0$ | $69,8 \pm 2,8$  | $63,6 \pm 2,9$ |
| 34    | $79,6 \pm 2,0$   | $69,6 \pm 0,7$ | $70,2 \pm 1,4$ | $67,6 \pm 1,0$ | $68,5 \pm 2,0$ | $68,6 \pm 3,0$  | $62,1 \pm 2,0$ |
| 36    | $80,9 \pm 1,8$   | $67,6 \pm 1,5$ | $67,3 \pm 1,5$ | $66,9 \pm 0,9$ | $66,8 \pm 2,2$ | $64,9 \pm 3,2$  | $61,5 \pm 2,1$ |
| 38    | $79,3 \pm 2,1$   | $65,7 \pm 1,2$ | $65,4 \pm 1,9$ | $65,4 \pm 1,2$ | $65,2 \pm 0,9$ | $66,7 \pm 3,6$  | $58,7 \pm 1,4$ |
| 40    | $72,5 \pm 1,0$   | $67,0 \pm 0,9$ | $61,9 \pm 0,9$ | $61,0 \pm 0,5$ | $65,1 \pm 1,0$ | $65,5 \pm 2,1$  | $57,3 \pm 1,8$ |
| 42    | $77,1 \pm 1,9$   | $64,7 \pm 1,1$ | $62,6 \pm 1,6$ | $59,1 \pm 0,7$ | $65,0 \pm 1,3$ | $65,3 \pm 2,6$  | $57,6 \pm 1,7$ |
| 46    | $72,4 \pm 1,6$   | $64,4 \pm 1,1$ | $60,1 \pm 1,1$ | $60,3 \pm 0,6$ | $63,4 \pm 1,4$ | $63,0 \pm 2,5$  | $57,0 \pm 1,3$ |
| 48    | $72,0 \pm 1,0$   | $66,2 \pm 0,7$ | $57,9 \pm 0,8$ | $60,8 \pm 0,3$ | $62,2 \pm 0,7$ | $60,7 \pm 2,2$  | $53,4 \pm 1,3$ |
| 50    | $73,9 \pm 1,6$   | $64,4 \pm 0,8$ | $58,2 \pm 0,7$ | $61,8 \pm 0,7$ | $61,4 \pm 1,1$ | $59,6 \pm 2,8$  | $53,7 \pm 1,4$ |
| 54    | $72,4 \pm 1,8$   | $63,2 \pm 1,0$ | $58,1 \pm 0,5$ | $61,0 \pm 0,8$ | $59,4 \pm 1,6$ | $57,1 \pm 1,9$  | $52,9 \pm 1,8$ |
| 56    | $71,7 \pm 1,7$   | $62,9 \pm 1,0$ | $57,5 \pm 0,8$ | $62,7 \pm 1,0$ | $60,7 \pm 1,3$ | $56,5 \pm 2,2$  | $52,5 \pm 1,6$ |
| 58    | $67,7 \pm 0,8$   | $62,0 \pm 1,2$ | $58,1 \pm 0,7$ | $56,9 \pm 1,4$ | $60,5 \pm 1,2$ | $56,8 \pm 2,4$  | $53,9 \pm 2,2$ |
| 62    | $63,8 \pm 1,0$   | $59,8 \pm 1,3$ | $56,3 \pm 0,5$ | $58,2 \pm 0,5$ | $56,3 \pm 1,2$ | $54,2 \pm 2,0$  | $49,3 \pm 1,3$ |
| 64    | $63,2 \pm 1,1$   | $61,8 \pm 0,9$ | $56,3 \pm 0,8$ | $58,6 \pm 0,5$ | $56,1 \pm 1,1$ | $54,6 \pm 1,9$  | $47,3 \pm 3,2$ |
| 68    | $57,9 \pm 1,2$   | $58,9 \pm 0,6$ | $53,6 \pm 0,5$ | $54,0 \pm 0,7$ | $54,5 \pm 0,8$ | $54,0 \pm 1,7$  | $44,5 \pm 9,3$ |
| 70    | $59,7 \pm 1,5$   | $55,6 \pm 0,8$ | $52,6 \pm 0,7$ | $50,1 \pm 0,7$ | $53,7 \pm 1,1$ | $51,6 \pm 2,0$  | $42,4 \pm 6,8$ |
| 72    | $54,2 \pm 1,2$   | $55,7 \pm 0,7$ | $48,9 \pm 0,5$ | $48,3 \pm 1,0$ | $49,6 \pm 0,7$ | $50,8 \pm 1,7$  | $40,8 \pm 1,5$ |
| 76    | $54,2 \pm 1,8$   | $52,3 \pm 0,7$ | $46,2 \pm 0,5$ | $44,2 \pm 0,5$ | $45,7 \pm 1,0$ | $46,8 \pm 1,2$  | $38,2 \pm 1,1$ |
| 78    | $52,9 \pm 1,5$   | $50,8 \pm 0,8$ | $45,9 \pm 0,5$ | $44,8 \pm 0,6$ | $46,2 \pm 1,1$ | $46,4 \pm 1,5$  | $37,0 \pm 1,2$ |
| 80    | $60,0 \pm 2,5$   | $55,0 \pm 1,0$ | $45,7 \pm 0,8$ | $50,1 \pm 0,5$ |                |                 |                |
| 84    | $56,0 \pm 4,9$   | $59,9 \pm 1,7$ | $49,3 \pm 0,7$ | $50,0 \pm 0,5$ | $43,1 \pm 1,7$ | $43,6 \pm 2,1$  | $37,6 \pm 1,9$ |
| 86    |  | $52,9 \pm 1,3$ | $48,3 \pm 0,8$ | $52,1 \pm 0,8$ | $43,2 \pm 1,4$ | $50,2 \pm 2,9$  | $40,5 \pm 2,1$ |

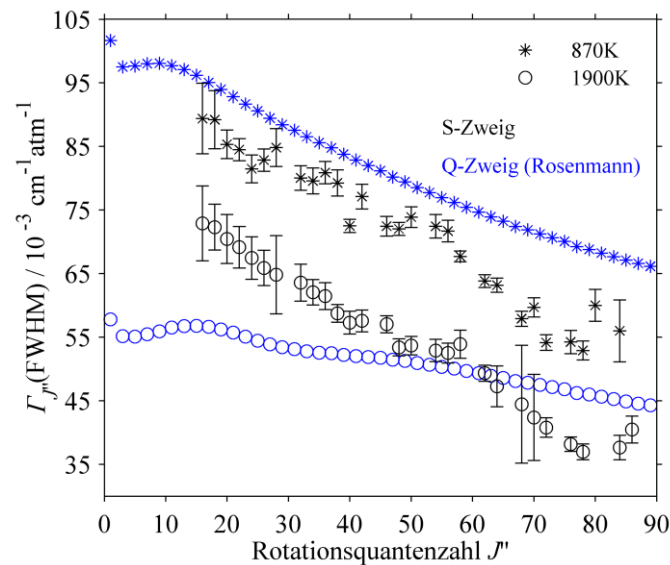


Abbildung 29: Bestimmte S-Zweig Linienbreiten von  $\text{CO}_2$  in der Mischung mit 30% Sauerstoff für die ausgewählten Temperaturen aus Abbildung 28 (schwarz) im Vergleich mit den theoretisch berechneten Werten für den Q-Zweig in derselben Mischung nach Rosenmann et al. [147] (blau).

### 3.5 CARS-Zusammenfassung

Die bislang nicht erhältlichen S-Zweig Raman-Linienbreiten von Sauerstoff und Gemischen von Sauerstoff mit Stickstoff und  $\text{CO}_2$  bei Temperaturen zwischen 295 K und 1900 K konnten mittels zeitaufgelöster ps-RCARS Spektroskopie bestimmt werden. Hierzu wurde das Abklingen der durch Pump- und Stokes-Pulse angeregten Raman-Kohärenzen untersucht. Dies erforderte für Sauerstoff die Berücksichtigung der Quantenschwebungen zwischen den drei nicht aufgelösten Linien des  $^{\text{S}}$ S-Zweigs. Um das Anpassungsmodell auch bei kurzen Abklingzeiten (geringe Temperatur) und geringer Signalintensität (hohe Temperaturen und Mischungen) anwenden zu können, wurde erfolgreich eine Optimierung des Anpassungsverfahrens entwickelt, das eine Gewichtung der späten Datenpunkte bedeutet. Somit lässt sich das Quantenschwebungsverhalten akkurat anpassen und die Abklingkonstanten können extrahiert werden. Die erhaltenen selbstverbreiterten S-Zweig Linienbreiten von Sauerstoff zeigen die erwarteten Trends mit steigender Rotationsquantenzahl und Temperatur, weichen aber im Detail im Absolutwert, als auch der Steigung von den in der Literatur verfügbaren Q-Zweig Linienbreiten ab. Es konnte im Vergleich gezeigt werden, dass die Verwendung der Q-Zweig Linienbreiten in der RCARS Thermometrie mittels Konturanpassungsverfahren zu einer Überbestimmung der Temperatur führt. Die nun verfügbaren S-Zweig Linienbreiten stellen also eine Verbesserung der RCARS-Thermometrie in sauerstoffhaltiger Atmosphäre dar.

Das modifizierte Anpassungsverfahren erlaubte auch die Bestimmung der Raman-Linienbreiten von Sauerstoff in Luft und in einer Mischung mit 70%  $\text{CO}_2$ , die für die Oxyfuel-

Verbrennung relevant ist. In beiden Systemen sind die Sauerstofflinien aufgrund der Konzentration von 20% bzw. 30% herausfordernder anzupassen als in reinem Sauerstoff. Die bestimmten O<sub>2</sub>-Luft Linienbreiten weichen über den kompletten Temperaturbereich von den selbstverbreiterten Linien, insbesondere im Absolutwert, ab und bei Temperaturen unterhalb von 500 K zusätzlich in der Steigung. Es wird erwartet, dass dies einen Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung mit RCARS hat, da eine Änderung im Absolutwert der Linienbreite die relative Linienintensität verschiedener Moleküle beeinflusst.

## 4 Laserinduzierte Gitter Technik

### 4.1 Stand der Forschung und Problemstellung

Die laserinduzierte Gitter (LIG) Technik wurde in den letzten drei Jahrzehnten von einem Nebeneffekt in Untersuchungen zu DFWM zu einer vielseitigen Messtechnik weiterentwickelt [14, 20, 149]. Experimentell ist die LIGS-Technik im Vergleich zu anderen Vierwellenmischtechniken sehr einfach umzusetzen und wird sogar als kommerzielles System vertrieben [150]. Im Gegensatz zu DFWM oder CARS basiert die Signalerzeugung auf dem Energieein- und übertrag im Medium durch Elektrostriktion, Thermalisierung, und weitere Prozesse [14, 20, 51, 149, 151, 152]. Diese erzeugen ein zeitabhängiges, räumliches Gitter in den thermodynamischen Eigenschaften, insbesondere der Dichte. Durch die resultierende Modulation des Brechungsindex wird ein Abfragestrahl zeitabhängig gestreut, was als LIGS-Signal im Zeitbereich detektiert werden kann [13, 14]. Aufgrund des kleinen Überlappbereichs der Anregungspulse kann eine hohe räumliche Auflösung erreicht werden. Auch die simultane Untersuchung entlang einer Linie (1D-Messung) wurde realisiert [153]. Die Zeitauflösung bzw. die Dauer eines Messereignisses wird durch die Länge des Signalprofils und somit der Entwicklung der Dichtemodulation definiert und liegt zwischen wenigen Nanosekunden bis zu Mikrosekunden. Dies ist hinreichend schnell für die Diagnostik von turbulenten dynamischen Vorgängen in der Gasphase [13]. Grundsätzlich muss zwischen den Signalbeiträgen eines stationären Dichtegitters (durch resonante Anregung) und einer stehenden akustischen Welle (durch resonante und nichtresonante Prozesse) unterschieden werden. Diese definieren durch ihre zeitlichen Entwicklungs- und Relaxationsmechanismen (Diffusion aus dem bzw. Bewegung durch das Probevolumen) den Kurvenverlauf des Signals. Theoretische Beschreibungen der LIGS-Signalerzeugung finden sich bei Cummings et al. [20], Eichler et al. [19, 51, 152], Hemmerling et al. [23, 151] und Paul et al. [154]. Die Grundlagen der physikalischen Beschreibung sind in Kapitel 4.2 zusammengefasst. Die genaue Beschreibung der Dynamiken ist jedoch aufgrund der Vielzahl der Prozesse, die zudem auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, sehr aufwendig [13]. Neben der offensichtlichen Untersuchung der Relaxationsdynamik in der Gasphase [22, 23] enthält das Signalprofil eine Fülle an Informationen über Temperatur, Druck und Spezies, Strömungsgeschwindigkeit, sowie diverse Stoffdaten, wie Viskosität, thermische Leitfähigkeit und Diffusionsvermögen, sodass diese Eigenschaften aus der LIGS Messung bestimmt werden können [13].

Aufgrund der Komplexität der Modellierung des vollständigen Signalprofils, wie von Kozlov et al. und Hemmerling et al. verwendet [155, 156], wird für die Diagnostik häufig der Fokus auf die Bestimmung der leicht erhältlichen akustischen Frequenz und der damit verknüpften Schallgeschwindigkeit gelegt [13]. Diese kann z. B. aus dem Fourier-Spektrum des

Signalverlaufs gewonnen werden. Die Extraktion weiterer thermodynamischer Parameter aus der Schallgeschwindigkeit erfordert jedoch, dass bis auf eine, alle anderen thermodynamischen Bedingungen bekannt, abschätzbar oder unabhängig messbar sind. Eine Vielzahl von Studien haben diesen Ansatz z. B. zur Temperaturmessung in Gasen [155–161], in Flammen [162–166] oder innerhalb des Zylinders eines Motors [167, 168] demonstriert. Hierbei wird insbesondere bei geringen Temperaturen eine höhere Genauigkeit als bei CARS erzielt [13]. Dies liegt unter anderem an der höheren Messgenauigkeit einer Frequenz in LIGS gegenüber eines Intensitätsverhältnisses in CARS [13]. Ein Vorteil von LIGS gegenüber CARS oder DFWM ist die zunehmende Messgenauigkeit bei steigendem Druck. Dies liegt daran, dass die Kollisionsrelaxation mit dem Druck zunimmt und sich dadurch die Lebensdauer der stehenden akustischen Welle und somit die Messgenauigkeit der Frequenz erhöht [13]. Somit eignet sich LIGS besonders für Diagnostik an Hochdruckanwendungen [13]. Eine Zusammenstellung der Arbeiten zur LIGS Diagnostik findet sich in [13].

Die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Parameter erfordert neben der akustischen Frequenz eine weitere Messgröße. Eine Möglichkeit ist z. B. die Ausnutzung der starken Druckabhängigkeit des Signalabfalls für eine Druckmessung [168, 169]. Des Weiteren können spezifische Resonanzen, in der Regel Oberton- oder Kombinationsschwingungen der Moleküle, mit der Frequenz des Anregungslasers im Probevolumen ausgenutzt werden. Diese können sich in zwei Effekten äußern. Zum einen kann resonante Vierwellenmischung auftreten [154, 170–172]. Aufgrund der typischen Wellenlängenkombination in LIGS-Experimenten folgen diese dem TCFWM- oder DFWM-Prozess. Die Anwendung eines TCFWM-Signalbeitrags zu einem nichtresonanten-LIG wird in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 für die Diagnostik von  $\text{CO}_2$  bzw. Mischungen von  $\text{CO}_2$  mit Stickstoff demonstriert. Hierzu wird eine theoretische Beschreibung für das Verhältnis von LIGS und TCFWM Feldstärken entwickelt, die auf andere Systeme anpassbar ist. Zum anderen tritt Absorption von Pumpenergie auf. Die Absorption und anschließende Thermalisierung führt zu einem intensiven thermischen Signalbeitrag. Durch Variation der Anregungswellenlänge lässt sich somit ein Spektrum der LIGS-Intensität gewinnen, das zur Speziesbestimmung herangezogen werden kann [22, 156, 172–176]. Eine theoretische Beschreibung dieses Spektrums zur Extraktion der Informationen ist allerdings sehr aufwendig, da sich das LIGS-Spektrum vom reinen Absorptionsspektrum unterscheidet, da der Energietransfer berücksichtigt werden muss [176]. Ein einfacherer Ansatz stellt die Quantifizierung der Signalanteile innerhalb des LIGS-Signalprofils dar. Dies lässt sich z. B. aus dem Verhältnis von resonantem und nichtresonantem LIGS-Signalanteil realisieren, sodass Rückschlüsse auf die Gaszusammensetzung durch eine Kalibration des Intensitätsverhältnisses zweier LIGS-Peaks gewonnen werden können [164, 177–180]. Allerdings sind diese Verfahren



nur schwierig zu generalisieren und die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Parameter aus dem LIGS-Signal ohne Verwendung eines komplexen Modells ist durch die multiparametrischen Abhängigkeiten des Signals herausfordernd. Aufgrund dessen werden in den Kapiteln 4.4.3 und 4.4.4 zwei vereinfachte, aber generalisierbare Ansätze am Beispiel der binären  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  Gasmischung vorgestellt.

## 4.2 Theorie

Zur Erzeugung eines LIG werden zwei kohärente Laserpulse gleicher Wellenlänge an ihrem gemeinsamen Fokuspunkt überlagert. Hierdurch werden diese zur Interferenz gebracht, was ein Streifenmuster (optisches Gitter) abwechselnd starker und schwacher elektromagnetischer Felder hervorruft [51]. Der Streifenabstand  $\Lambda$  ist unabhängig vom untersuchten Medium und hängt lediglich von der Pumplaserwellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}}$  und dem Öffnungswinkel  $\Theta_{\text{Pump}}$  ab, was in Gleichung (4.1) dargestellt ist [51, 152].

$$\Lambda = \frac{\lambda_{\text{Pump}}}{2 \sin(\Theta_{\text{Pump}})} \quad (4.1)$$

In Folge der starken elektromagnetischen Felder können verschiedene Prozesse auftreten, die von den Mechanismen des Energieeintrags in das Medium abhängen. In jedem dielektrischen Medium tritt Elektrostriktion auf. Diese lässt sich als eine lokale Kompression des Mediums durch ein elektromagnetisches Feld auffassen [51, 181, 157]. Das resultierende Dichtegitter wird aufgrund dessen als laserinduziertes elektrostriktives Gitter (LIEG) bezeichnet. Die Lebensdauer dieses Dichtegitters ist deutlich länger als die Pulsdauer der Laser, welche üblicherweise im Bereich weniger Nano- bis hinunter zu Femtosekunden liegt [14, 152, 161]. Nach dieser als instantan anzunehmenden Anregung klingt das initiale Dichtegitter in Form zweier gegenläufiger Schallwellen ab, die sich mit der lokalen Schallgeschwindigkeit  $v_s$  ausbreiten [14, 152]. Dies führt zur Ausbildung einer stehenden Schallwelle, also eines zeitlich modulierten Dichtegitters. Diese Dichtemodulation zieht wiederum eine Modulation des komplexen Brechungsindex nach sich. Ein durch den Bereich der Modulation gestrahlter Abfrageraser wird an diesem Brechungsindexgitter gebeugt. Für eine effiziente Beugung am Gitter muss der Abfragestrahl die Bragg-Bedingung erfüllen, die vom Öffnungswinkel  $\theta_{\text{Abfrage}}$ , der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Abfrage}}$  und dem Streifenabstand des LIG abhängt (Gleichung (4.2)) [152]. Die Strahlgeometrie ist in Abbildung 30 dargestellt.

$$\sin(\theta_{\text{Abfrage}}) = \frac{\lambda_{\text{Abfrage}}}{2\Lambda} \quad (4.2)$$

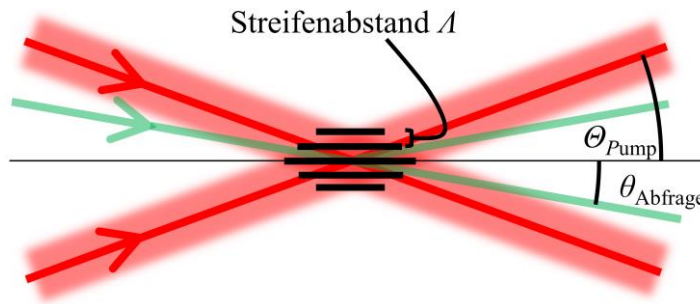


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Überlappbereichs der Pump- und Abfragestrahlen für die LIG-Untersuchungen.

Durch Aufnahme des zeitlichen Profils der Intensität des abgelenkten Strahls (in der Folge als LIG-Signal bezeichnet) kann somit das Verhalten der divergierenden Schallwellen untersucht werden. Experimentell wird hierzu entweder der Abfragelaserpuls über eine Flugzeitverzögerungsstrecke verzögert und schrittweise aufgezeichnet oder ein Dauerstrichlaser in Kombination mit einer hinreichend schnellen Signalaufnahme und -verarbeitung verwendet [14, 51, 152, 157]. Wie aus den Ausführungen leicht zu erkennen ist, hängt der zeitliche Verlauf der Modulation des Brechungsindex direkt mit der lokalen Schallgeschwindigkeit  $v_s$  und dem Streifenabstand  $\Lambda$  zusammen, sodass diese direkt aus der akustischen Oszillationsfrequenz  $\Omega_a$  der stehenden Schallwelle bestimmt werden kann (Gleichung (4.3)).

$$\Omega_a = \frac{2\pi v_{s,ad}(x, T, p)}{\Lambda} \quad (4.3)$$

Weitere Signalbeiträge zum LIGS-Signal treten auf, wenn die Pumplaserfrequenz einer molekularen Resonanz im Medium entspricht, wobei je nach Laserfluenz im Probevolumen auch Multiphotonenresonanzen [161] und Raman-Anregung [182] zu berücksichtigen sind. Zwei dieser Prozesse sind das Besetzungsgitter (engl. *population grating*, LIPG) [22] und das thermische Gitter (LITG). Letzteres wird auch als laserinduzierte thermische Akustik (LITA) bezeichnet [160]. Die Resonanz von Photonenfrequenz und molekularem dipolaktivem Übergang führt im Bereich starker Feldstärken im optischen Gitter zu Photonenabsorption. Eine hohe Laserfluenz, große Oszillatorstärke des Übergangs und hohe Lebensdauer des angeregten Zustands (z. B. durch einen Triplett-Singulett Übergang in Sauerstoff [23]) kann zu einer ausreichenden Besetzungszahl im angeregten Zustand führen, die den Signalbeitrag eines LIPG hervorruft [23]. Ist die Besetzungszahl im angeregten Zustand vernachlässigbar, wird der Signalbeitrag als LITG bezeichnet. Mit der Besetzungszahl verändern sich auch die dominanten Energieübertragungsmechanismen. Die relevanten Mechanismen sind nach dem untersuchten Molekül und der spezifischen angeregten Resonanz unterschiedlich. Detaillierte Arbeiten zur Dynamik der angeregten Zustände und deren Untersuchung mit LIGS findet sich in der Literatur z. B. für Singulett Sauerstoff [22, 23, 183] und Wasserdampf [156]. Die relevanten Prozesse

lassen sich nach der Geschwindigkeit des Energieübertrags einteilen. Gemäß dem Energielückengesetz fällt die Geschwindigkeit eines strahlungslosen molekularen Prozesses exponentiell mit steigender Energiedifferenz [122]. Aus diesem Grund dominiert nach der Anregung zunächst die schnelle Rotationsrelaxation (RET) durch Kollisionen mit Wärmeeintrag (R–T) in das umgebende Medium. Bei Verwendung von Nanosekunden-Lasern ist RET bei Umgebungsdruck in der Regel schneller als die Laserpulsbreite, sodass er im Kontext des Experiments als instantan angesehen werden kann [156]. Dem instantanen Energieeintrag folgen verschiedene Prozesse zwischen Schwingungsenergieniveaus, wie intramolekularer Schwingungsenergieübertrag (VET, V–V') und Kollisionsrelaxation angeregter Schwingungsniveaus (V–T) sowie zwischen elektronischen Niveaus (E–E') wie innere Umwandlung (*Internal Conversion*, IC) oder Interkombination (*Intersystem Crossing*, ISC), bzw. Kombinationen dieser Prozesse [22, 23, 156, 183]. Diese gegenüber der Laserpulsbreite langsamen Prozesse werden als finit bezeichnet.

Allgemein kann das Intensitätsprofil des LIG-Signals mit elektrostriktiven und thermischen Signalbeiträgen unter Vernachlässigung eines Besetzungsgitters vereinfacht gemäß Gleichung (4.4) beschrieben werden [156]. Diese kombiniert die linearisierten hydrodynamischen Gleichungen mit Ratengleichungen für Kollisionsenergieübertragung und einer stationären Dichtemodulation. Die Vielzahl instantaner bzw. finiter Prozesse wird zunächst über nur je eine Zeitkonstante abgebildet. Es erfolgt eine Gewichtung über die Amplituden  $M_i$ ,  $M_f$  und  $M_e$  für den instantanen und finiten Wärmeeintrag bzw. den elektrostriktiven Beitrag zum LIG. Der elektrostriktive Anteil, die oben beschriebene stationäre Schallwelle, verhält sich unter Vernachlässigung zeitlich gemäß einer  $\sin^2(\Omega_a t)$  Funktion [158]. Diese erfährt zum einen akustische Dämpfung und verlässt andererseits das Probevolumen, was durch die akustische und Transit-Zeitkonstante  $\tau_a$  bzw.  $\tau_{tr}$  beschrieben wird [156]. Der Beitrag zur stationären Schallwelle, welche aus dem thermischen Anteil resultiert und durch den (quasi-) instantanen und finiten Beitrag abgebildet wird, folgt unter Vernachlässigung der Abklingprozesse etwa dem Verlauf der Funktion  $[\cos(\Omega_a t) - 1]^2$  [184]. Der instantane Beitrag erzeugt zunächst über eine räumliche Dichtemodulation einen akustischen Beitrag, der analog zum elektrostriktiven Gitter abklingt. Zusätzlich tritt der Beitrag einer stationären nichtoszillierenden Dichtemodulation auf. Dessen Abklingverhalten, bzw. die Abklingkonstante  $\tau_{th}$ , wird im Wesentlichen durch Wärmeleitung bestimmt [23]. Der finite Anteil fasst nun all jene Energieüberträge zusammen, die langsamer sind als die Pulsbreite des Lasers. Aufgrund der verzögerten Energiefreisetzung erscheint dessen stehende Dichtewelle gegenüber dem instantanen Anteil als phasenverschoben. Die Koeffizienten hängen folglich gemäß  $k_f = \Omega_a \cdot \tau_f$  und  $A_f = 1 - \tau_f / \tau_a$  mit dem Verhältnis der Zeitkonstanten zusammen. Der Beitrag der stationären Dichtemodulation klingt nun aufgrund

der über Zeit in das Medium eingetragenen Wärme langsamer ab. Dies wird über die Zeitkonstante  $\tau_f$  abgebildet, die sich aus der Zeitkonstante der Massendiffusion über die Grenzen des Abfragevolumens und der Zeitkonstante für schnellen Kollisionsenergieübertrag zusammensetzt [23]. Prinzipiell lässt sich dieser Beitrag nochmals detaillierter für die Untersuchung einzelner Relaxationskanäle mit individuellen Zeitkonstanten aufschlüsseln [23]. In dieser Arbeit soll der schnelle Signalbeitrag jedoch vereinfacht über eine Konstante abgebildet werden. Für eine detaillierte Herleitung und Beschreibung wird auf [23, 156] verwiesen.

$$S(t) \cong S_0 \cdot \left\{ \begin{array}{l} M_i \cdot \left[ \cos(\Omega_a t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_a} - \left(\frac{t}{\tau_{tr}}\right)^2\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{th}}\right) \right] \\ + M_f \cdot \left[ \left( \frac{k_f}{A_f^2 - k_f^2} \cdot \sin(\Omega_a t) + \frac{A_f}{A_f^2 - k_f^2} \cdot \cos(\Omega_a t) \right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_a} - \left(\frac{t}{\tau_{tr}}\right)^2\right) \right. \\ \left. - \frac{\left( \exp\left(-\frac{t}{\tau_{th}}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \right)}{\tau_f \cdot \left( \frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_{th}} \right)} - \frac{A_f}{A_f^2 + k_f^2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) \right] \\ + M_e \cdot \sin(\Omega_a t) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_a} - \left(\frac{t}{\tau_{tr}}\right)^2\right) \end{array} \right\}^2 \quad (4.4)$$

Die Koeffizienten  $M$  lassen sich nun wiederum mit Stoffdaten der Mischung und der Laserparameter in Verbindung bringen [23]. Der Koeffizient für den elektrostriktiven Anteil ist in Gleichung (4.5) angegeben, wobei  $\rho$  die Gasdichte,  $(\partial n / \partial \rho)_T$  die isotherme Variation des Brechungsindex mit der Dichte,  $\Omega_a$  die akustische Frequenz,  $v_s$  die Schallgeschwindigkeit,  $E_1$  bzw.  $E_2$  die Feldstärke der Pumpfelder und  $S$  die Querschnittsfläche des Überlapps der Pulse darstellen. Üblicherweise werden die Koeffizienten auf den Beitrag des elektrostriktiven Anteils normiert.

$$M_e = 2\rho \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T, \lambda_{\text{Abfrage}}} \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T, \lambda_{\text{Pump}}} \frac{\Omega_a}{c v_s^2} \frac{\sqrt{E_1 E_2}}{S} \quad (4.5)$$

Für die Amplituden des thermischen Signalanteils muss nun die Pumpabsorption und deren Energieein- und übertrag ins Medium berücksichtigt werden. Die Anzahldichte angeregter Moleküle  $N_{10}$  lässt sich über den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  sowie die Energie  $E_i$  der Pumplaser und deren Überlappquerschnitt  $S$  gemäß Gleichung (4.6) beschreiben [156].

$$N_{10} = \frac{2\alpha}{h\tilde{\nu}_{\text{Pump}}} \frac{\sqrt{E_1 E_2}}{S} \quad (4.6)$$

Die Zusammenhänge für  $M_i$  und  $M_f$  sind in den Gleichungen (4.7) und (4.8) gegeben. Hierbei bezeichnet  $\beta_p$  den isobaren thermischen Ausdehnungskoeffizienten,  $c_p$  die isobare Wärmekapazität und  $\Delta\varepsilon_i$  bzw.  $\Delta\varepsilon_f$  die als Wärme übertragene Energiemenge pro Kollision. Die Zeitkonstante für den schnellen Energietransfer  $\tau_f$  setzt sich aus der „schnellen“ Kollisionsrelaxation (mit Zeitkonstante  $\tau_{Rf}$ ) und der Diffusion aus dem Probevolumen (mit  $\tau_D$ ) gemäß  $\tau_f^{-1} = \tau_{Rf}^{-1} + \tau_D^{-1}$  zusammen [23, 156].

$$M_i = \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T, \lambda_{\text{pump}}} \frac{\beta_p}{c_p} \Delta\varepsilon_i N_{10} \quad (4.7)$$

$$M_f = \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T, \lambda_{\text{pump}}} \frac{\beta_p}{c_p} \frac{\tau_f}{\tau_{Rf}} \Delta\varepsilon_f N_{10} \quad (4.8)$$

Die Verwendung der Koeffizienten anstelle der vollständigen Ausdrücke dient der Reduktion der Variablen, sodass einer Überbestimmung in der Anpassungsroutine vorgebeugt wird [23]. Aufgrund der Abhängigkeit von der übertragenen Energiemenge  $\Delta\varepsilon$  kann aus dem Vorzeichen des Wertes der Koeffizienten auf die Richtung des Energietransfers geschlossen werden. So bedeutet ein positives Vorzeichen bei  $M_i$  und  $M_f$  eine Wärmeabgabe und führt zu einem negativen Beitrag zur Brechungsindexvariation [23]. Die Dämpfungskonstanten  $\tau_a$  bzw.  $\tau_{th}$  werden gemäß Gleichungen (4.9) und (4.10) beschrieben, wobei  $\gamma$  den Isentropenexponenten,  $\mu$  die dynamische Viskosität und  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit bezeichnen [156].

$$\tau_a = 2 \left( \frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \left\{ \frac{1}{\rho} \left[ \frac{4}{3} \mu + (\gamma - 1) \frac{\kappa}{c_p} \right] \right\}^{-1} \quad (4.9)$$

$$\tau_{th} = \left( \frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2 \left( \frac{\kappa}{\rho c_p} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

Zwei simulierte Verläufe für ein rein elektrostriktives Signal und ein Signal mit thermischen ( $M_i = M_f$ ) und elektrostriktiven Beiträgen bei identischer akustischer Frequenz sind in Abbildung 31 gezeigt. Auffällig ist die unterschiedliche Oszillationsfrequenz, die durch die Überlagerung beider Prozesse hervorgerufen wird. Jedoch tritt in dem thermischen Verlauf immer noch ein Maximum kurz nach dem Signalbeginn auf, welches vom elektrostriktiven Anteil herrührt und zum nächsten Maximum etwa den Abstand entsprechend der doppelten Oszillationsfrequenz aufweist. Eine Frequenzanalyse über die Fourier-Transformation wird hier also zwei Frequenzbeiträge ergeben. Ebenso sticht der Beitrag des stationären Dichtegitters aus dem thermischen Signalanteil als langsam abklingendes Signal hervor.

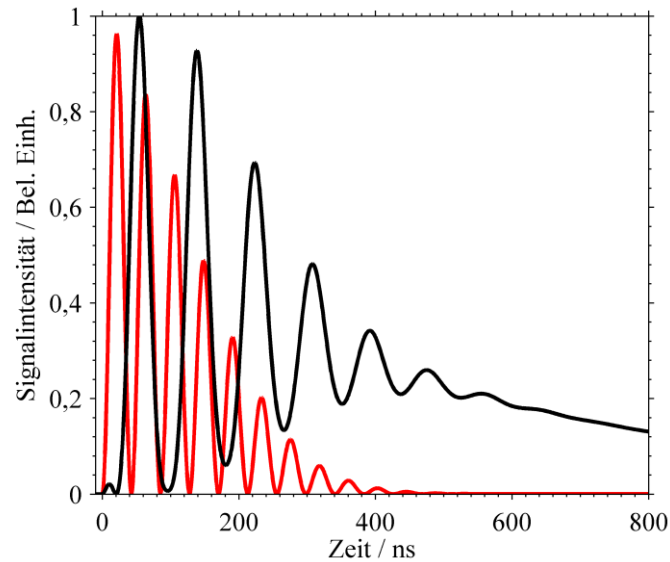


Abbildung 31: Vergleich von simulierten LIG-Signalprofilen mit elektrostriktiven (rot) und thermischen und elektrostriktiven (schwarz) Gitterbeiträgen. Für die Simulation durch Gleichung (4.4) wurden die Zeitkonstanten beliebig festgesetzt und für das thermische Gitter  $M_i = M_f = 1$  gesetzt.

Wie aus Gleichung (4.4) erkennbar ist, ist die vollständige Beschreibung eines LIG mit thermischem Anteil sehr komplex. Eine Vielzahl von temperatur- und konzentrationsabhängigen Größen sowie Stoffdaten müssen berücksichtigt werden, um den vollständigen Zeitverlauf akkurat zu beschreiben. Nichtsdestotrotz lässt sich die akustische Frequenz recht einfach erhalten, sodass eine Bestimmung der lokalen Schallgeschwindigkeit möglich ist [13]. Da diese jedoch wiederum multiparametrisch von Spezieskonzentration, Druck und Temperatur abhängt, müssen zwei dieser Parameter zur Bestimmung des Dritten bekannt sein.

### 4.3 Experimententeil

#### 4.3.1 Aufbau

Der experimentelle Aufbau für die LIGS-Untersuchungen wurde hinsichtlich der Auswahl der Laser und der Detektionskomponenten so kompakt wie möglich ausgelegt, sodass ein einfacher Aufbau auch in beengten Messumgebungen wie Prüfständen problemlos möglich ist. Hierzu wurde auch auf die Möglichkeit der Pumpwellenlängenverschiebung durch einen Farbstofflaser, einen OPO o. ä. verzichtet. Der Aufbau basiert auf einem blitzlampengepumpten gepulsten Nd:YAG Laser (Quantel Ultra 50) mit einer Ausgangswellenlänge von 1064 nm ( $\sim(9395,4 \pm 1)$   $\text{cm}^{-1}$ ) mit einer Energie von 42 mJ/Puls bei 10 Hz und einer Pulslänge von 10 ns. Der Laserkopf misst lediglich 25,4 cm x 7,98 cm x 8,4 cm. Der Laserpuls durchläuft zunächst ein Teleskop zur Kollimation und Einstellung des Strahldurchmessers und anschließend nacheinander eine  $\lambda/2$ -Platte sowie einen Glan-Taylor-Polarisationsfilter, um Polarisationswinkel und -reinheit sicherzustellen. Zudem erlaubt dies die Leistungsregelung durch Verdrehen der Polarisation gegenüber dem Filter. Ein 50/50-Strahlteiler teilt ihn nun in die beiden Pumpstrahlen auf, die

über eine gemeinsame Linse ( $f=750\text{mm}$ ) in das Probevolumen fokussiert werden. Für bestimmte Messungen wird zudem eine  $\lambda/2$ -Platte in einen der beiden Pumpstrahlen eingesetzt, um dessen Polarisationswinkel gegenüber dem Zweiten zu verdrehen.

Der Abfragestrahl wird durch einen frequenzverdoppelten Dauerstrich diodengepumpten Festkörper (DPSS) Nd:YAG Laser (laser Quantum gem 532) erzeugt. Die Abmaße des Laserkopfs betragen  $12,75\text{ cm} \times 8,3\text{ cm} \times 4,25\text{ cm}$ . Die frei einstellbare Laserleistung liegt zwischen  $0\text{-}500\text{ mW}$ . Üblicherweise wird diese Leistung als Kompromiss aus Streulicht und Signalintensität auf  $50\text{ mW}$  festgesetzt. Auch dieser Laserstrahl durchläuft zunächst ein Teleskop und eine  $\lambda/2$ -Platte und wird durch dieselbe Fokussierlinse ins Probevolumen fokussiert. Die genaue Positionierung aller drei Strahlen erfolgt gemäß der anhand Gleichungen (4.1) und (4.2) bestimmten Strahlabstände durch Lochmasken vor der Fokussierlinse und hinter der anschließenden Kollimationslinse. Die Öffnungswinkel der Pumpstrahlen betragen  $1,06^\circ$  von der optischen Achse, was zu einem Streifenabstand von ca.  $29\text{ }\mu\text{m}$  führt. Der Abfragestrahl wird gegenüber den Pumpstrahlen zusätzlich zum horizontalen Öffnungswinkel von  $0,53^\circ$  um ca.  $0,4^\circ$  vertikal versetzt, um eine bessere räumliche Separierung von Signal- und Pumpstrahlen zu erreichen. Die Dimensionen des Probevolumens lassen sich gemäß den von Hemmerling et al. [156] vorgestellten Zusammenhängen aus den Parametern des LIG-Signals bestimmen. Dies ergibt je nach Justage einen Durchmesser von  $300\text{-}380\text{ }\mu\text{m}$  und eine Länge von ca.  $3\text{ mm}$ . Die Anregungsstrahlen werden durch Strahlfallen abgefangen und das Signal nach der Kollimation durch eine Reihe von Blenden räumlich gefiltert. Ein Bandpassfilter mit einer Zentralwellenlänge von  $532\text{ nm}$  und einer Halbwertsbreite von  $10\text{ nm}$  filtert gestreute Pumpstrahlung aus. Anschließend wird es durch eine  $f=100\text{ mm}$  Linse in die Blende einer optischen Faser fokussiert, wodurch eine nochmalige räumliche Filterung erfolgt und das Signal zu einer Photomultiplieröhre (PMT; R3234-01 von Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH) geleitet wird. Vor der PMT kann durch ND-Filter die Signalamplitude abgeschwächt werden, um Sättigung zu vermeiden. Die PMT weist einen linearen Bereich von  $0$  bis  $1\text{ V}$  auf. Das PMT-Signal wird an ein  $20\text{ GS/s}$  Oszilloskop übertragen (Teledyne Lecroy WaveRunner 6). Der Messungsstart wird durch das von einer Photodiode (PD) detektierte Streulicht von der ersten  $\lambda/2$ -Platte im Pump-Strahlengang definiert. Dies liegt ca.  $30\text{ ns}$  vor dem Signalanstieg des LIG-Signals, sodass dieses vollständig detektiert werden kann. Die Datenrate wird zur Reduktion der Datenmenge auf  $5\text{ GS/s}$  begrenzt. Dies liefert immer noch eine hinreichende zeitliche Auflösung von  $0,2\text{ ns / Datenpunkt}$ .

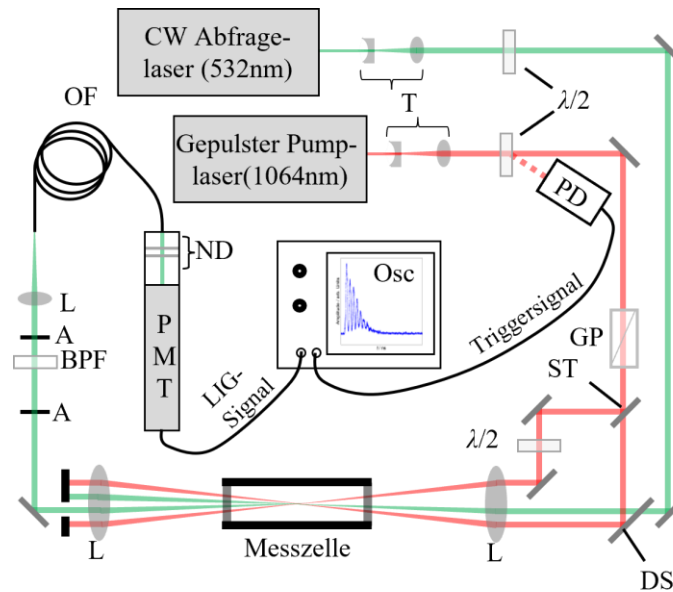


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die LIG-Messungen. A: Apertur/Lochblende, BPF: Bandpassfilter, CW: Dauerstrich, DS: Dichroitischer Spiegel, GP: Glan-Taylor Polarisationsfilter, L: Linse,  $\lambda/2$ : Halbwellenplatte, OF: Optische Faser, PD: Photodiode, PMT: Photomultiplier, ST: Strahlteiler, T: Teleskop.

Die elektrisch beheizte Messzelle wurde mit einem Thermoelement Typ K kalibriert, das hierzu der Länge nach durch die Zelle gefahren wurde. Der Bereich konstanter Temperatur (Temperaturabfall kleiner als 3 K) im Zentrum der Zelle hat eine Länge von etwa 40 mm, was deutlich länger als das Probevolumen der LIG-Messung ist. Somit können Gradienten innerhalb des Probevolumens ausgeschlossen werden. Die Temperaturgenauigkeit wird auf besser als  $\pm 5$  K geschätzt. Die Herstellung definierter Gasmischungen erfolgt durch die Einstellung der Partialdrücke unter Vernachlässigung von Exzessgrößen. In die zuvor evakuierte Zelle wird Gas 1 mit einem bekannten Druck gefüllt. Anschließend wird Gas 2 hinzu dosiert und der Gesamtdruck notiert. Nach fünf Minuten Mischzeit wird das Gemisch auf den Solldruck für die Messung abgelassen. Die Druckgenauigkeit wird auf  $\pm 5$  mbar geschätzt, was gemäß Gauß'scher Fehlerfortpflanzung in einer Genauigkeit der Spezieskonzentration von besser als  $\pm 1\%$  resultiert.

Der laserjustageabhängige Streifenabstand  $\lambda$  wird aus dem LIG-Signal von reinem Stickstoff bei 295 K und 1 bar bestimmt. Für diese Bedingungen ist die Schallgeschwindigkeit bekannt und die Oszillationsfrequenz kann direkt mit Gleichung (4.3) berechnet werden. Es wird angenommen, dass sich der Streifenabstand im Laufe der folgenden Messreihe nicht ändert.

#### 4.3.2 Datenaufbereitung und -auswertung

Die Datenaufbereitung und -auswertung erfolgt mittels eines Skripts in MATLAB 2013b, das im Laufe der Tätigkeit entwickelt wurde. Die experimentellen Parameter werden in einer Datei hinterlegt, die von dem Programm eingelesen wird. Neben Dateipfaden und -namen können



hierfür eine beliebige Anzahl einzelner Messungen pro Messreihe die vorliegenden Moleküle (bis zu ternären Mischungen), deren Molenbrüche, Temperatur und Druck hinterlegt werden. Zudem werden die experimentellen Parameter des Laseraufbaus wie die ND-Filterfaktoren, die Laserpulsbreite und der Strahldurchmesser angegeben. Sobald diese bestimmt wurden, wird auch der Streifenabstand  $\lambda$  und der Zeitversatz zwischen Triggersignal und PMT-Signal hinterlegt.

Die Zeitverläufe der Einzelschüsse liegen im ascii-Format gespeichert vor. Nach dem Import werden die Zeit- und die Signalspalte in einer Matrix abgelegt und über alle Einzelschüsse gemittelt. Die gemittelten Ergebnisse werden in einer Zeit- und einer Signalmatrix für alle Messungen abgelegt. Für jeden Signalverlauf wird eine Nulllinienkorrektur durchgeführt, indem die Signalamplitude weit vor dem Signalanstieg gemittelt und von der Signalamplitude subtrahiert wird. Anschließend werden die Matrizen mit allen gemittelten Zeitverläufen abgespeichert. Beim erneuten Einladen derselben Messung wird diese Datei eingeladen, was den Importprozess von bis zu 5 Minuten auf wenige Sekunden verkürzt. Der Import zur Auswertung von Einzelschüssen ist möglich, aber bislang nicht abschließend implementiert.

Weitere Funktionen können über Schalter aktiviert werden. Neben der einfachen Darstellung der Signalverläufe, kann zur Bestimmung der akustischen Frequenz eine schnelle Fourier-Transformierte des Signals berechnet werden. Der Verlauf des Fourier-Spektrums kann mittels einer Linearkombination von Gaußfunktionen angepasst werden. Dieses Verfahren ist in Kapitel 4.4.4 genauer beschrieben, wird aber routinemäßig für jede Auswertung durchgeführt.

Die Anpassung des LIG-Signalprofils erfolgt in einem weiteren separaten Programmteil. Wie aus den Gleichungen (4.4) bis (4.10) erkennbar ist, hängt das LIG-Signal multiparametrisch von diversen Stoffkonstanten ab. Diese Stoffdaten der Reinstoffe werden in einer separaten Datenbank hinterlegt, die auf Grundlage des *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [185] und des *NIST webbooks* [186] für verschiedene Drücke und Temperaturen zusammengestellt wurde. Die Werte sind Molmasse, Dichte, isobare und isochore Wärmekapazität, Schallgeschwindigkeit, dynamische Viskosität und thermische Leitfähigkeit. Diese werden nun anhand der Daten aus der Parameterdatei importiert. Für eine spezifische Messung mit, von den in der Datenbank hinterlegten, abweichenden Druck- und Temperaturwerten werden diese Parameter nun zunächst für die Reinstoffe linear zwischen den jeweils nächsten vorhandenen Datenbankparametern interpoliert. Anschließend erfolgt die Berechnung der Parameter der Gasmischung über Interpolation zwischen den Werten der Reinstoffe. Hieraus erfolgt die Berechnung der Zeitkonstanten  $\tau_a$  und  $\tau_{th}$ , sowie die Abschätzung von  $\tau_{tr}$ . Für die Anpassung des Signalverlaufs oder Teilen davon sind zum Zeitpunkt dieser Thesis verschiedene Funktionstypen implementiert. Diese basieren entweder auf Gleichung (4.4) für die Beschreibung des kompletten Signalverlaufs, einem in Kapitel 4.4.3 hergeleiteten vereinfachten Modell (Gleichung (4.25)) für

die ersten zwei LIGS-Peaks und der in Kapitel 4.4.1 entwickelten Gleichung (4.11) für die Beschreibung eines zusätzlichen Vierwellenmischanteils. Zudem kann eine einfache Gauß-Funktion und ein monoexponentieller Signalabfall angepasst werden. Die Abbildung mit den Anpassungskurven wird zusammen mit den Anpassungsparametern in einem separaten Ordner abgespeichert. Ebenso werden die interpolierten Stoffdaten in einer Datei abgelegt, die für eine spätere Analyse wieder eingeladen wird.

## 4.4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.4.1 Zweifarben-Vierwellenmischung in CO<sub>2</sub>

Abbildung 33 zeigt das zeitliche Profil der LIG-Signalintensität von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> (letzteres zur Sichtbarkeit nach unten dargestellt) bei 295 K und 2 bar Absolutdruck unter Verwendung vertikaler Laserpolarisationen. Der Signalverlauf zeigt für beide Moleküle eine für ein LIG charakteristische gedämpfte Oszillation zwischen 0 ns und 800 ns. Die Periodendauern  $T_a$  betragen ca. 55 ns bzw. 45 ns, was von deren inverser Proportionalität zur molekülspezifischen Schallgeschwindigkeit herrührt. In CO<sub>2</sub> ist ein schmaler Peak vor dem Anstieg des LIG-Signals erkennbar. In N<sub>2</sub> erscheint dieser als wenig intensive Schulter. Dieser Peak wird im nachfolgenden Abschnitt genauer diskutiert. Der Verlauf wurde ab ca. 15 ns mit Gleichung (4.4) angepasst. Diese erfasst sehr gut die abklingende Oszillation. Die resultierenden akustischen Frequenzen  $\Omega_a / 2\pi$  ( $\sim v_s$ ) in CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> beträgt  $(9,27 \pm 0,004)$  MHz bzw.  $(11,57 \pm 0,003)$  MHz. Die Amplituden für instantanen und finiten Energietransfer ( $M_i$  bzw.  $M_f$ ) betragen in etwa null, sodass die Beschreibung rein durch den elektrostriktiven Anteil erfolgt. Ein stationärer Untergrund zwischen 100 ns und 500 ns in beiden Molekülen wird durch die Funktion nicht erfasst. Dies spricht dafür, dass dieser nicht das Resultat des stationären Dichtegitters eines thermischen Beitrags zum LIG ist, sondern einen experimentellen Störeffekt darstellt. In der Tat wurde in der Literatur gezeigt, dass eine Abweichung des Kreuzungs- vom Fokuspunkt der Pumpstrahlen einen derartigen Effekt in thermisch dominierten Gittern hervorrufen kann [159, 187, 188]. Ebenso kann dies auftreten, wenn durch Justage oder großen Abfragestrahldurchmesser Randbereiche des LIG abgefragt werden, in denen die Annahmen über den homogenen Streifenabstand nur eingeschränkt gelten [159, 188]. Hierdurch ergeben sich bei gleicher Schallgeschwindigkeit räumlich unterschiedliche akustische Frequenzen, sodass die Bereiche konstruktiver Interferenz zunehmend zeitlich divergieren und ein Untergrundsignal entsteht. Die Anpassung der Daten folgt dem Signalverlauf dennoch sehr gut, sodass daraus geschlossen werden kann, dass der Untergrund für die weitere Charakterisierung vernachlässigbar ist. Das Abklingverhalten wird durch die Transitzeit der Schallwelle durch das Probevolumen dominiert, die mit  $\tau_{tr} = (404 \pm 4)$  ns in CO<sub>2</sub> bzw.  $(354 \pm 2)$  ns in N<sub>2</sub> deutlich kürzer ist als die aus Molekülkonstanten gemäß Gleichung (4.9) mit Daten aus [185] berechnete

akustische Dämpfung ( $\tau_a = 3,24 \mu\text{s}$  bzw.  $3,20 \mu\text{s}$ ). Die Transitzeit kann gemäß  $w_0 = 2^{1/2} \cdot \tau_{tr} \cdot v_s$  direkt mit dem Durchmesser des Probevolumens  $w_0$  in Verbindung gebracht werden. Dieser liegt je nach Laserjustage über alle Messungen zwischen  $300\text{-}380 \mu\text{m}$  und stimmt somit gut mit dem Wert einer idealen Gauß'schen Strahltaile unter den gegebenen experimentellen Verhältnissen überein.

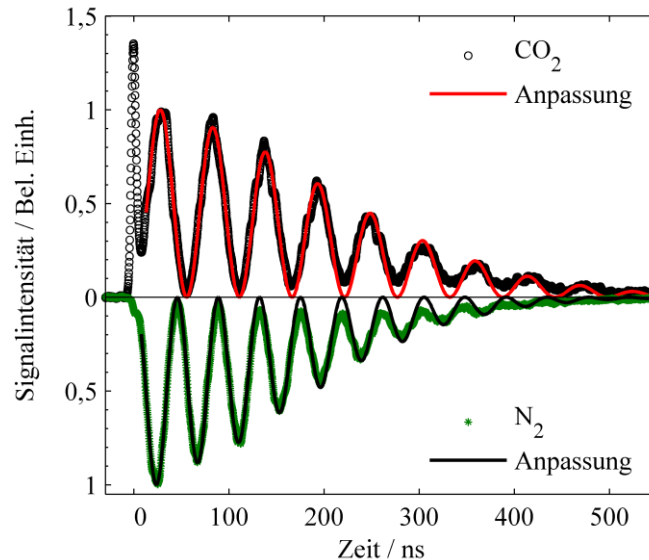


Abbildung 33: LIG-Signalprofil (500 gemittelte Einzelschüsse) von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  (zur Übersicht nach unten gezeigt) jeweils bei 2 bar und 295 K aus 500 gemittelten einzelnen Signalverläufen, normiert auf den ersten LIG-Peak. Die Polarisation der Pump- und Abfragestrahlen ist vertikal. Zusätzlich sind die Anpassungen von Gleichung (4.4) an die Daten als durchgezogene Linien gezeigt.

Für die genauere Untersuchung des schmalen Peaks wird nun zunächst reines  $\text{CO}_2$  betrachtet. Das Maximum des schmalen Peaks fällt mit dem aus Gleichung (4.4) erhaltenen „Nullpunkt“  $t_0$ , also dem zeitlichen Überlapp der Pumppulse mit dem Abfragestrahl, zusammen. Dieser markiert bei einem LIEG den Beginn des Signalanstiegs. Aufgrund der starken räumlichen Filterung des Messsignals ist es sehr unwahrscheinlich, dass es sich um einen spontanen Streueffekt, z. B. Rayleigh- oder Raman-Streuung, handelt. Ebenso kann Streulicht der Pumpstrahlen ausgeschlossen werden, da das Signal bei Abblocken des Abfragestrahls oder eines der Pumpstrahlen verschwindet. Demgegenüber wurde ein ähnlicher Peak in UV- bzw. VIS-DFWM-LIG Experimenten von Danehy et al. [154] bzw. Buntine et al. [170] und Booze et al. [171] beobachtet, ebenso in mid-IR LIG Experimenten von Sahlberg et al. [172]. Der Signalbeitrag wurde jeweils als DFWM bzw. allgemeiner als FWM-Beitrag interpretiert. Somit liegt die Vermutung nahe, dass es sich um einen kohärenten, auf FWM basierenden Effekt handelt, der spezifisch für  $\text{CO}_2$  ist. Aufgrund der Wellenlängenkombination handelte es sich hierbei um resonante TCFWM. In Stickstoff hingegen käme nur der schwächere nichtresonante Anteil zum Tragen, sodass nur die Schulter erkennbar ist. Aufgrund der Spezifität für  $\text{CO}_2$  kann dieser eine Konzentrationsbestimmung unabhängig von der akustischen Frequenz ermöglichen. Um das

Phänomen analytisch beschreiben zu können, muss die Natur des Signals ergründet werden. Im Fall von FWM sollte das zeitliche Profil des Signals, der Faltung der Pumplaser folgen und charakteristische Abhängigkeiten von Laserleistungen und Polarisierungen aufweisen. Für die folgenden Betrachtungen wird das Verhalten des schmalen Peaks jeweils relativ zum bekannten Verhalten des LIG beschrieben und dessen Signalintensität somit *in-situ* referenziert. Zur Beschreibung der relativen Signalamplitude wurde die in Gleichung (4.11) gezeigte Anpassungsfunktion entwickelt, die den schmalen Peak als quadrierte Gauß-Funktion mit der  $1/e$ -Breite des Laserprofils  $\tau_{1/e}$  und den ersten LIG-Peak als quadrierte Sinusfunktion mit der akustischen Frequenz  $\Omega_a$  abbildet. Die Funktion bildet das Verhältnis der elektrischen Feldstärken zwischen LIG und dem schmalen Peak durch den Parameter  $r$  ab. Die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen LIG und FWM wird durch den Kreuzterm beider Beiträge berücksichtigt. Es ist zu erwarten, dass die Phasenverschiebung  $\varphi$  bei Resonanz den Wert  $\pi/2$  annimmt, sodass der Kreuzterm verschwindet und weit abseits der Resonanz 0 wird. Daher ist  $\varphi$  unabhängig von der Polarisationskonfiguration. Dieser Beitrag moduliert im Wesentlichen die Senke zwischen FWM und LIG Peak.

$$I(t) = \begin{cases} r^2 \cdot \exp\left(-\left(2 \frac{t}{\tau_{1/e}}\right)^2\right)^2 & \text{for } t < 0 \\ A \cdot \begin{cases} r^2 \cdot \exp\left(-\left(2 \frac{t}{\tau_{1/e}}\right)^2\right)^2 \\ + 2r \cdot \exp\left(-\left(2 \frac{t}{\tau_{1/e}}\right)^2\right) \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{2T_a/\tau_{1/e}} \cdot 2 \frac{t}{\tau_{1/e}}\right) \cdot \cos(\varphi) \\ + \sin^2\left(\frac{2\pi}{2T_a/\tau_{1/e}} \cdot 2 \frac{t}{\tau_{1/e}}\right) \end{cases} & \text{for } 0 < t < \frac{T_a}{2} \end{cases} \quad (4.11)$$

Abbildung 34 zeigt den Beginn des LIG-Signals von CO<sub>2</sub> zwischen -10 ns und 70 ns für verschiedene Kombinationen von Pump und Abfragelaserpolarisation jeweils mit einer Anpassung des schmalen Peaks und des ersten LIG Peaks mit Gleichung (4.11) für die Polarisationskonfigurationen VVVV (Pump1 (Vertikal), Pump2 (Vertikal), Abfrage (Vertikal), Signal (Vertikal)) und VVHH (Vertikal, Vertikal, Horizontal, Horizontal), jeweils normiert auf das Maximum des LIG-Peaks gezeigt. Die unterschiedliche Oszillationsfrequenz resultiert aus der notwendigen Neujustage für die Polarisationswinkeländerung. Zusätzlich ist das Signal bei gekreuzten Pumpstrahlen (HVVH) gezeigt. In dieser Konfiguration verschwindet der LIG-Signalbeitrag vollständig, da durch die gekreuzte Polarisation die Felder der Pumplaser nicht zur Interferenz kommen und somit kein Dichtegitter gebildet wird. Dennoch ist der schmale Peak

weiterhin erkennbar. Dies unterstützt die Hypothese eines FWM-Peaks, da gemäß den in Kapitel 2.2.2 dargelegten Zusammenhängen für die Polarisationsabhängigkeit von Vierwellenmischprozessen, die Signalintensität zwar abnimmt, aber nicht verschwindet. Aufgrund der Abwesenheit des LIG-Peaks lassen sich die Signale nicht direkt aufeinander skalieren. Die Normierungsfaktoren für die VVVV- und VVHH-Konfiguration weichen jedoch um weniger als 5% ab, was auf die Neujustage der eingehenden Strahlen nach der Polarisationsänderung zurückzuführen ist. Da diese Abweichung gering ist, wurde deren Mittelwert für die Skalierung des HVVH-Signals verwendet. Das HVVH-Signal wurde mit einer quadrierten Gauß-Funktion (im Prinzip Gleichung (4.11) mit  $r \rightarrow \infty$ ) angepasst. Die Anpassungen bilden die Daten für alle drei Verläufe sehr gut ab. Die Breite des schmalen Peaks beträgt ca. 9,2 ns, was in etwa der Laserpulsbreite entspricht.

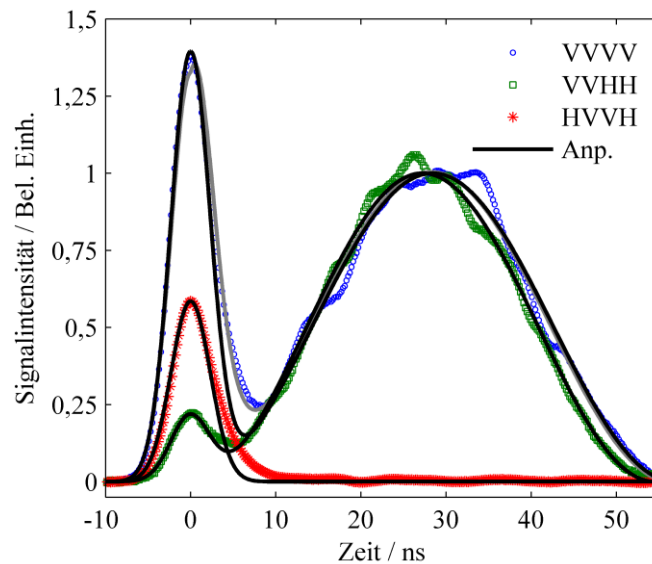


Abbildung 34: Ausschnitt des Signalanstiegs von LIG-Signalen von  $\text{CO}_2$  bei 2 bar und 295 K mit verschiedenen Polarisationskonfigurationen (s. Kapitel 2.2.2 für Erläuterungen). Die Profile für VVVV und VVHH wurden auf das Maximum des LIG-Peaks der jeweiligen Anpassungsfunktion (A) normiert und das Profil von HVVH entsprechend skaliert. Anpassungen von Gleichung (4.11) (mit  $\varphi = 0$ ) sind jeweils als schwarze Linien dargestellt. Eine Anpassung von Gleichung (4.11) an das VVVV-Profil mit  $\varphi$  als freiem Parameter ist als graue Linie dargestellt.

Es fällt auf, dass die rechte Flanke des HVVH-Signals nicht ideal abgebildet wird. Wird das HVVH-Signal in einer halblogarithmischen Darstellung aufgetragen, wie in Abbildung 35 dargestellt, erscheint auf der rechten Flanke ein linearer, also in linearer Darstellung monoexponentieller, Abfall mit einer Abklingkonstante von ca. 2,4 ns. Dies entspricht in etwa der Abklingrate der Photomultiplieröhre. Somit scheint es sich hier um einen Apparateneffekt zu handeln, der in der Anpassungsfunktion nicht berücksichtigt ist. Da dies der Bereich ist, in dem der  $\varphi$ -abhängige Term zum Tragen kommt, ist die Auswertung hinsichtlich des Phasenwinkels somit nicht sinnvoll. Dieser Unterschied ist auch im Vergleich in Abbildung 34 gut erkennbar. Zwar kann durch  $\varphi$  als freien Parameter die rechte Flanke des FWM-Peaks besser abgebildet

werden, das Maximum jedoch wird dadurch unterschätzt. Für die Anpassungen in Abbildung 34 wurden die Datenpunkte in der Senke daher ausgespart und  $\varphi$  auf Grundlage der Annahme eines resonanten Signals auf  $\varphi = \pi/2$  festgelegt.

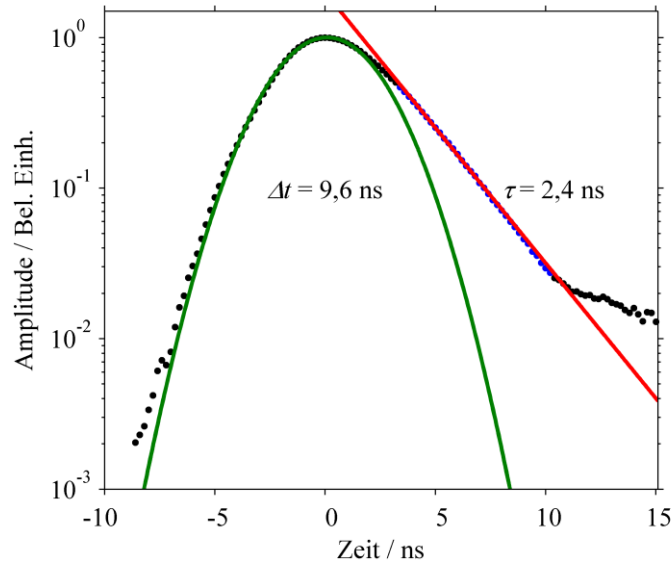


Abbildung 35: Halblogarithmische Darstellung des schmalen Peaks gemessen mit der HVVH-Konfiguration (schwarz und blau). Der schwarze Bereich wurde mit einer Gauß-Funktion (grün) angepasst. Der blaue Bereich wurde mit einem monoexponentiellen Abfall angepasst (rot).

Die Amplitude des schmalen Peaks ist unter VVHH-Bindungen nur etwa 20% derer bei VVVV. Für reines  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{N}_2$  betragen die Parameter  $r_{VVVV} = 1,180 \pm 0,004$  und  $r_{VVHH} = 0,47 \pm 0,01$ , respektive  $r_{VVVV} = 0,340 \pm 0,007$  und  $r_{VVHH} = 0,11 \pm 0,05$ . Da die Signalintensität von FWM-Prozessen quadratisch von  $\chi^{(3)}$  abhängt und  $r$  als quadratischer Parameter in Gleichung (4.11) erscheint, kann eine ungefähre Proportionalität der beiden Größen angenommen werden. Hierfür wird die Annahme getroffen, dass das LIG-Signal unabhängig von der Polarisierung ist. Dies erlaubt einen direkten Vergleich der für FWM theoretisch erwarteten Polarisationsabhängigkeit aus Gleichungen (2.17) und (2.20) mit der experimentell ermittelten, was einen weiteren Beleg für die Hypothese des FWM-Peaks bedeuten würde. Für den Vergleich von VVVV und VVHH betragen also  $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$  und  $\theta_3 = 0^\circ$  bzw.  $90^\circ$ . Somit liegt genau der in Gleichung (2.18) diskutierte Sonderfall vor und VVVV und VVHH werden durch  $\chi_{1111}$  bzw.  $\chi_{1221}$  beschrieben. Aus Gleichung (2.18) lässt sich somit ableiten, dass das Verhältnis von  $\chi_{1111} / \chi_{1221}$  von dem Vorhandensein eines resonanten Anteils abhängt. Für ausschließlich nichtresonante Vierwellenmischung beträgt das Verhältnis  $\chi_{1111}^{\text{NR}} / \chi_{1221}^{\text{NR}}$  genau 3 [11, 54]. Dies ist für reines  $\text{N}_2$  innerhalb der Messungenauigkeit erfüllt ( $r_{VVVV} / r_{VVHH} = 3,1 \pm 0,5$ ). Die Abweichung kann sich aus der sehr geringen absoluten Signalamplitude des FWM-Signals ergeben, sodass  $r$  insbesondere mit der VVHH-Konfiguration mit einer großen Ungenauigkeit behaftet ist. Für ein theoretisches rein resonantes Signal in  $\text{CO}_2$  liegt das Verhältnis bei  $\chi_{1111}^{\text{R}} / \chi_{1221}^{\text{R}} = 2$ . Das experimentell bestimmte Verhältnis von  $r_{VVVV} / r_{VVHH}$  beträgt  $2,37 \pm 0,05$ . Dies spricht dafür,

dass die resonante Suszeptibilität nur geringfügig größer als die nichtresonante ist. Für den Fall gekreuzter Pump polarisationen (HV VH) wurde eine relative Signalamplitude von 1,89 entsprechend einem Verhältnis der Gesamtsuszeptibilität von  $\chi_{1111} / \chi_{1122} = 1,37$  bestimmt. Für das Verhältnis des resonanten Anteils wird ein sehr gut übereinstimmender Wert von  $\chi^R_{1111} / \chi^R_{1122} = 1,33$  erwartet. Aufgrund der großen Übereinstimmung mit der ermittelten Gesamtsuszeptibilität würde dies entgegen der obigen Beobachtung für ein großes Verhältnis von  $\chi^R / \chi^{NR} \approx 24$  sprechen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Messung die Neujustage des Probevolumens erforderte. Durch die Abwesenheit des LIEG-Signals gibt es hier keinen Referenzpunkt, ob dieselbe Strahlgeometrie wieder hergestellt wurde. Somit ist der bestimmte Wert sehr unsicher.

In der Diskussion um einen resonanten Übergang bei der Pumpwellenlänge ergibt sich die Frage, warum sich dieser nicht in einem thermischen LIGS-Signalbeitrag niederschlägt. Hierfür sind jedoch die Natur des Vierwellenmischprozesses sowie die entsprechenden Übergangsquerschnitte zu berücksichtigen. Es sind drei Szenarien denkbar: Erstens: Ein nichtresonanter-Pump- resonanter Abfrage (NRP)-FWM Prozess, wie der von Sun et al. für einen elektronischen Übergang in OH-Radikalen beschrieben wurde [189]. Für den NRPFWM Prozess wäre eine (nah-)Resonanz bei  $18800 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $532 \text{ nm}$  erforderlich. Die Spektrendatenbank HITRAN deckt diesen Bereich zwar ab, listet jedoch keine Übergänge [190]. Allerdings liegt der niedrigste elektronische Übergang aus dem Grundzustand von  $\text{CO}_2$  bei  $\tilde{\nu}(\text{A} \leftarrow \text{X}) = 46000 \text{ cm}^{-1}$  [41]. Somit kann dieser Prozess ausgeschlossen werden. Zweitens: Ein Pump- und ein Abfragephoton mit einer Wellenlänge von  $1064 \text{ nm}$  bzw.  $532 \text{ nm}$  fungieren in einem CARS-artigen Raman-resonanten Anregungsschema als Pump- bzw. Stokeswelle. Das zweite Pumpphoton streut von der erzeugten Kohärenz und erzeugt ein Signalphoton bei  $532 \text{ nm}$ . Gemäß Berechnungen von V. I. Perevalov in [191] basierend auf Untersuchungen von Majcherova et al. [192] gibt es innerhalb der Pumplaserbandbreite von  $1 \text{ cm}^{-1}$  die S(14)-Linie innerhalb der Raman-resonanten 00001-70004 Kombinationsbande bei  $9395 \text{ cm}^{-1}$ . Diese weist jedoch nur einen geringen Raman-Querschnitt auf. Aufgrund der Raman-Resonanz und vernachlässigbarem Raman-Pumpen zieht dies keine Absorption von Pumpstrahlung nach sich und führt daher nicht zu einem thermischen LIGS. Drittens: Ein Dipol-(IR-)aktiver Übergang bei  $1064 \text{ nm}$ , der allerdings nur über einen sehr kleinen Absorptionsquerschnitt verfügt und daher nur zu vernachlässigbarer Pumpabsorption führt. Gemäß der HITRAN-Datenbank existiert mit der R(8) Linie ein solcher Übergang innerhalb der 00001-20033 Kombinationsbande bei  $9395,3 \text{ cm}^{-1}$ . Die benachbarten Übergänge mit einer Übergangslinienbreite von  $0,44 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden sich innerhalb der Bande um nur  $1,2\text{-}1,3 \text{ cm}^{-1}$ , sodass diese innerhalb der Laserpulsbreite von ca.  $1 \text{ cm}^{-1}$  FWHM mit angeregt werden können. Der Absorptionsquerschnitt

beträgt nur  $1,5 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{mol}$ . Die Absorption in den angeregten Zustand 20033 wäre hierdurch und durch die große Laserpulsbreite vernachlässigbar und eine thermisches LIGS wäre nicht zu beobachten. Alle drei Vorgänge erfüllen durch das Verhältnis von  $2\nu_{\text{Pump}} = \nu_{\text{Abfrage}} = \nu_{\text{Signal}}$  die Energieerhaltung und werden vom Bandpass-Filter vor dem Detektor transmittiert. Zudem erfüllen sie durch die Justage des Abfragestrahls im Bragg-Winkel intrinsisch die Phasen-anpassungsbedingung. Somit lässt sich nicht unterscheiden, ob der Raman-aktive oder dipolaktive Prozess oder beide zur Ausbildung des schmalen Peaks führen.

Weitere Hinweise auf die Natur des schmalen Peaks können aus der Abhängigkeit der Signalbeiträge von den Laserleistungen gewonnen werden. Aus Gleichung (2.12) ist zu erwarten, dass die Signalamplitude der Vierwellenmischung für diese Wellenlängenkonfiguration quadratisch mit der Pumpintensität und linear in der Abfrageintensität ansteigt. Da ein LIG ebenfalls als FWM-Prozess aufgefasst werden kann, werden die gleichen Abhängigkeiten erwartet [13]. Die Skalierung der LIEG-Signalamplitude von reinem  $\text{CO}_2$  mit Pump- und Abfragestrahlintensitäten ist in Abbildung 36 gezeigt.

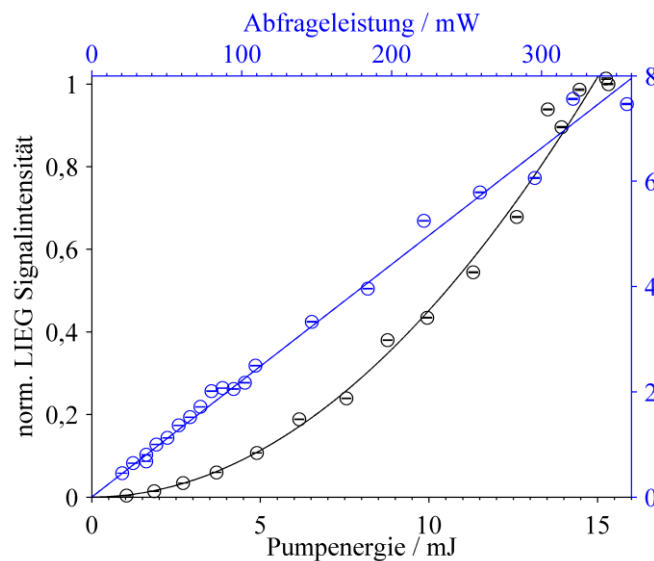


Abbildung 36: Angepasste Signalamplitude des LIEG (als Amplitudenfaktor  $A$  aus Gleichung (4.11) als Funktion der Pumpenergie pro Puls (schwarz) und Abfrageleistung (rot) für 100%  $\text{CO}_2$  bei 295 K und 2 bar. Die Signalamplitude ist jeweils auf die Standardmessbedingungen von 15 mJ Pumpenergie und 50 mW Abfrageleistung normiert. Die Daten für 100% wurden mit einer Funktion der Form  $a \cdot E_{\text{Pump}}^2$  bzw.  $a \cdot E_{\text{Abfrage}}$  angepasst.

Es sei darauf hingewiesen, dass die regulären Messungen bei maximaler Pumpenergie von 42 mJ/Puls jedoch nur bei 50 mW Abfrageleistung durchgeführt werden. Die Daten in Abbildung 36 wurden auf diese „Standard“-Werte normiert. Dies stellt einen Kompromiss zwischen Signalamplitude, Streulicht und Vermeidung der Detektorsättigung dar. Somit nimmt jedoch die Signalqualität bzw. das Signal/Rausch-Verhältnis mit reduzierter Pumpleistung ab, während für die Abfrageleistung das S/R-Verhältnis gegenüber dem „Standard“ zunimmt.



Zudem muss hier beachtet werden, dass die erforderlichen ND-Filter bei der Signalwellenlänge nicht notwendigerweise die angegebene Signaldämpfung aufweisen müssen und folglich Sprünge in der Signalamplitude bei Filterwechseln auftreten können, wenn die Signalamplitude mit den spezifizierten Korrekturfaktoren verrechnet wird. Beide Kurven zeigen die erwarteten Signalanstiege mit der Leistung. Dies ist zusätzlich durch die Anpassung der Daten mit einer Funktion der Form  $a \cdot E_{\text{Pump}}^2$  bzw.  $a \cdot E_{\text{Abfrage}}$  gezeigt, die den Daten mit hoher Bestimmtheit folgen.

Zum Vergleich der Intensität des mutmaßlichen FWM-Peaks zum Verhalten des LIEG wird nun wieder der Parameter  $r$  herangezogen. Die Abhängigkeit von  $r$  mit Pump- und Abfrageleistung ist in Abbildung 37 dargestellt. Wie zu erwarten war, ist  $r$  konstant in Pumpenergie und Probeleistung. LIEG- und FWM-Signalanteile verhalten sich also gleich. Somit ergibt sich in Kombination mit Abbildung 36 das erwartete Verhalten für die Leistungsabhängigkeit von Vierwellenmischung.

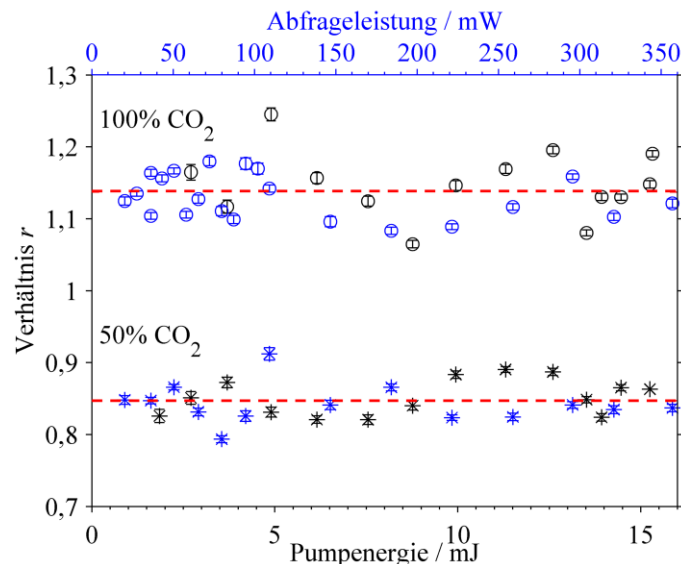


Abbildung 37: Parameter  $r$  als Funktion der Pumpenergie (schwarz) bzw. der Abfrageleistung (rot) für 100% CO<sub>2</sub> und 50% CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bei 295 K und 2 bar. Die gestrichelten Linien stellen den Mittelwert der ermittelten Werte für  $r$  dar.

Die Abhängigkeit der LIEG-Signalamplitude und des Parameters  $r$  vom Gasdruck von reinem CO<sub>2</sub> sind in Abbildung 38 dargestellt. Gemäß Gleichung (4.5) ist zu erwarten, dass die LIEG-Signalamplitude sich quadratisch mit der Dichte und innerhalb der idealen Gasnäherung somit auch mit dem Druck ändert. Dass die experimentellen Daten diesem Trend im Druckbereich von 0 bar bis 2,7 bar folgen, ist durch die Anpassung der Daten mit einer Parabel der Form  $a \cdot p^2$  gezeigt (Steigung  $a = 0,9$ ). Der Parameter  $r$  variiert um den Mittelwert von  $1,12 \pm 0,02$  und zeigt keinen erkennbaren Trend mit dem Druck.

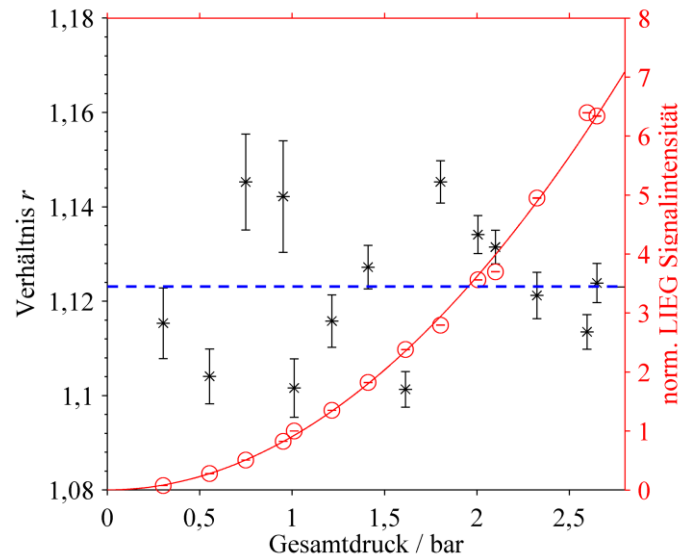


Abbildung 38: Darstellung des Parameters  $r$  und der LIEG-Signalintensität als Funktion des Gesamtgasdrucks für reines  $\text{CO}_2$ . Die gestrichelte blaue Linie stellt den Mittelwert der Werte von  $r$  dar. Die Signalintensität wurde mit einer Funktion der Form  $a \cdot p^2$  angepasst.

Nimmt man alle diese Beobachtungen zusammen kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass der schmale Peak auf direkte TCFWM zurückzuführen ist. Auf dieser Grundlage ist es nun möglich, analytische Beschreibungen für das Verhalten des TCFWM Peaks relativ zum LIEG Signal hinsichtlich der Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Konzentration und der Temperatur zu finden. Somit liegt eine zweite einfach erhältliche Messgröße vor, die zusammen mit der Schallgeschwindigkeit für die simultane Spezieskonzentrations- und Temperaturmessung herangezogen werden kann.

#### 4.4.2 Konzentrationsbestimmung mit TCFWM und LIG

Für die Anwendung des Verhältnisses von FWM und LIG zur Bestimmung der Mischungszusammensetzung  $x$  muss die Abhängigkeit von  $r$  von  $x$  untersucht werden. Um gleichzeitig eindeutig die Schallgeschwindigkeit zur simultanen Temperaturbestimmung nutzen zu können, muss  $r$  idealerweise unabhängig von  $T$  sein, mindestens aber das Temperaturverhalten bekannt sein. Daher wird in der Folge  $r$  sowohl hinsichtlich seiner Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung als auch der Temperatur untersucht. In Abbildung 39 sind die FWM und LIEG Signalverläufe in den ersten 65 ns nach Anregung in zwei ausgewählten Mischungen von  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  dargestellt. Das vereinfachte Modell kann die Signalprofile bei beiden Konzentrationen gut abbilden. Augenfällig ist die Verschiebung der akustischen Frequenz von  $\Omega_a/2\pi = (9,330 \pm 0,006)$  MHz auf  $\Omega_a/2\pi = (11,028 \pm 0,004)$  MHz durch die Veränderung der Schallgeschwindigkeit mit der Konzentration. Ebenso fällt die Abnahme der relativen Signalintensität des FWM-Peaks mit abnehmender  $\text{CO}_2$ -Konzentration ( $r = 0,937 \pm 0,003$  auf  $r = 0,465 \pm 0,004$ ) auf. Dies geht sehr wahrscheinlich auf die Verdünnung

von CO<sub>2</sub> in Stickstoff zurück. Prinzipiell können aufgrund dieser Konzentrationsabhängigkeiten beide Effekte zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden. Da als zusätzliche Größe die Temperatur recht einfach aus der akustischen Frequenz bestimmt werden kann, wird in der Folge der Parameter  $r$  zunächst hinsichtlich seiner Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung untersucht.

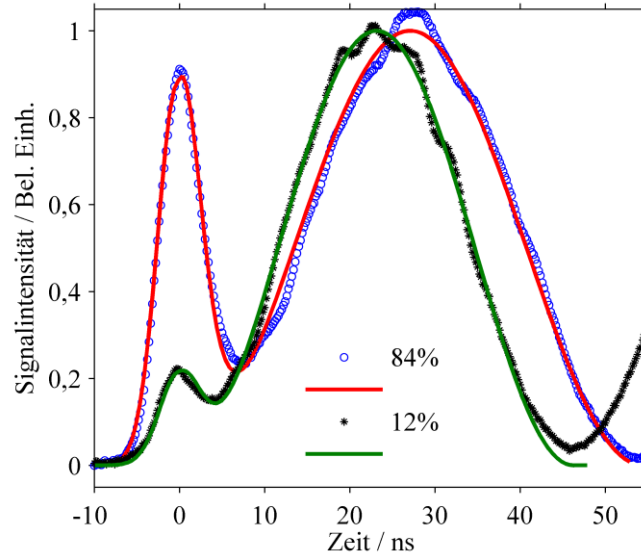


Abbildung 39: LIEG-Signal Amplitude in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Mischungen mit 84% und 12% CO<sub>2</sub> bei 295 K und 2 bar mit der VVVV-Polarisationskonfiguration jeweils angepasst mit Gleichung (4.11).

Zur Beschreibung der Abhängigkeit des Parameters  $r$  von der Mischungszusammensetzung wird der Ansatz in Gleichung (4.12) verwendet. Hier wird die Signalamplitude  $S$  des FWM-Signals gemäß  $E_{\text{FWM}} \times E_{\text{FWM}}^* = (r(x)E_{\text{LIEG}}(x))^2$  berechnet und anschließend nach  $r(x)$  umgestellt. Die  $x$ -Abhängigkeiten der elektrischen Feldstärken  $E_{\text{FWM}}$  bzw.  $E_{\text{LIEG}}$  (letztere normiert auf die von reinem Stickstoff) werden im Folgenden separat betrachtet.

$$r(x) = \sqrt{\frac{E_{\text{FWM}}(x)E_{\text{FWM}}^*(x)}{E_{\text{LIEG}}(x)^2}} = r_0 \sqrt{E_{\text{FWM}}(x)E_{\text{FWM}}^*(x)} \frac{E_{\text{LIEG}}(0)}{E_{\text{LIEG}}(x)} \quad (4.12)$$

Für die elektrische Feldstärke des TCFWM Signals einer binären Mischung wird die Konzentrationsabhängigkeit durch die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung bestimmt. Diese lässt sich proportional zur molenbruchgewichteten Summe der resonanten und nichtresonanten Anteile der nichtlinearen Suszeptibilität darstellen (unter der Annahme, dass die Fremdmoleküle keinen Einfluss auf die jeweiligen Suszeptibilitäten haben). Im Falle der N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> Mischung sind dies die nichtresonanten Anteile  $\chi^{\text{NR}}$  für N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, sowie der resonante Anteil von CO<sub>2</sub>. Letzterer besteht wiederum aus Imaginär- und Realteil ( $\chi^{\text{R}}$  bzw.  $\chi^{\text{IR}}$ ) (Vergleiche auch Gleichung (2.13)). Die Phasenverschiebung zwischen den Feldern von FWM und LIEG  $\varphi$  ist bereits aus Gleichung (4.11) bekannt.

$$\begin{aligned}
E_{\text{FWM}} &\propto \left( \chi_{\text{N}_2}^{\text{NR}} (1-x) + \left( \chi_{\text{CO}_2}^{\text{NR}} + \chi_{\text{CO}_2}^{\text{R}} + i \cdot \chi_{\text{CO}_2}^{\text{NR}} \right) \cdot x \right) \\
&= \left( \chi_{\text{N}_2}^{\text{NR}} + \left( \Delta \chi_{\text{N}_2, \text{CO}_2}^{\text{NR}} + \chi_{\text{CO}_2}^{\text{R}} + i \cdot \chi_{\text{CO}_2}^{\text{NR}} \right) \cdot x \right) \\
&= r(x) E_{\text{LIEG}} \exp(i\varphi(x))
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Die FWM-Signalstärke ergibt sich aus dem Produkt  $E_{\text{FWM}} \times E_{\text{FWM}}^*$ . Eine anschließende Sortierung nach Potenzen von  $x$  ergibt Gleichung (4.14). Die Phase der komplexen resonanten Suszeptibilität  $\chi^{\text{R}}$  wird über den Phasenwinkel  $\Psi$  abgebildet. Wie aus Gleichung (2.13) zu entnehmen ist, wird der Realteil genau bei Resonanz null und es gilt somit  $\Psi = \pi/2$ . Weit abseits der Resonanz hingegen dominiert der Realteil und es gilt  $\Psi \approx 0$ . Für die nichtresonanten Anteile wird allgemein angenommen, dass sie sich über weite Spektralbereiche nur schwach ändern [11]. Dadurch können für  $\chi^{\text{NR}}$  tabellierte Werte z. B. aus Eckbreth [11] eingesetzt werden. Hierdurch bleiben für eine Anpassung lediglich  $\chi_{\text{CO}_2}^{\text{R}}$  und  $\Psi$  als Unbekannte.

$$\begin{aligned}
E_{\text{FWM}} &\propto \sqrt{1 + 2a \cdot x + b^2 x^2} \\
&\quad \text{mit} \\
a &= \left( \Delta \chi_{\text{N}_2, \text{CO}_2}^{\text{NR}} + \left| \chi_{\text{CO}_2}^{\text{R}} \right| \cdot \cos(\psi) \right) / \chi_{\text{N}_2}^{\text{NR}} \\
b^2 &= \left( \left( \Delta \chi_{\text{N}_2, \text{CO}_2}^{\text{NR}} \right)^2 + 2 \left( \Delta \chi_{\text{N}_2, \text{CO}_2}^{\text{NR}} \cdot \left| \chi_{\text{CO}_2}^{\text{R}} \right| \cdot \cos(\psi) \right) + \left| \chi_{\text{CO}_2}^{\text{R}} \right|^2 \right) / \left( \chi_{\text{N}_2}^{\text{NR}} \right)^2
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit der initialen elektrischen Feldstärke des LIEG, wird die Abhängigkeit der Amplitude des elektrostriktiven Anteils  $M_e$  aus Gleichung (4.4) zugrunde gelegt, welcher in Gleichung (4.15) dargestellt ist [23]. Die Amplitude  $M_e$  hängt von der Dichte  $\rho(x)$ , der akustischen Frequenz, der Schallgeschwindigkeit und dem Gradienten des Brechungsindex bei Pump- und Abfragewellenlänge  $(\partial n / \partial \rho)_{T, \lambda}$  ab. Der Term  $\Omega_a / v_s^2$  vereinfacht sich unter Verwendung von Gleichung (4.3) zu einer Proportionalität in  $1 / v_s$ . Die Gradienten des Brechungsindex für beide Wellenlängen werden als gleich angenommen. Hierdurch vereinfacht sich der Ausdruck. Die einzelnen Beiträge werden durch die Ausdrücke in den Gleichungen (4.16) bis (4.18) angenähert.

$$\begin{aligned}
E_{\text{LIEG}}(x) &\propto \rho(x) \cdot \frac{\Omega_a(x)}{v_s(x)^2} \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T, \lambda_{\text{Pump}}}(x) \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_{T, \lambda_{\text{Abfrage}}}(x) \\
&\propto \rho(x) \cdot \frac{1}{v_s(x)} \cdot \left[ \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) (x) \right]^2
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Die Dichte der Mischung kann über eine lineare Interpolation zwischen den Reinstoffdichten beschrieben werden. Zur Vereinfachung werden die Dichten als Proportionalität unter Verwendung des idealen Gasgesetzes über die Molmassen  $M$  der Gase ausgedrückt (Gleichung (4.16)).

$$\begin{aligned}
\rho(x) &= x\rho_{\text{CO}_2} + (1-x)\rho_{\text{N}_2} \\
&= \rho_{\text{N}_2} + x(\rho_{\text{CO}_2} - \rho_{\text{N}_2}) \\
\Rightarrow \rho(x) &= \rho_{\text{N}_2} \left( 1 + x \left( \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2}} - 1 \right) \right)
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Für die Beschreibung der Schallgeschwindigkeit wird die adiabate Schallgeschwindigkeit zugrunde gelegt. Deren Zusammensetzungsabhängigkeit bei konstantem Druck wird vom Isentropenexponenten, also dem Verhältnis der isochoren und isobaren Wärmekapazitäten  $c_v$  bzw.  $c_p$ , sowie der Dichte beschrieben. Die Wärmekapazitäten werden wiederum jeweils als linear im Molenbruch angenommen. Der Ausdruck ergibt sich gemäß Gleichung (4.17).

$$\frac{1}{T_a} \propto v_s(x) = \sqrt{\frac{c_p(x)}{c_v(x)} \frac{p}{\rho(x)}} \propto \sqrt{\frac{1 + \left( \frac{c_{p,\text{CO}_2}}{c_{p,\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x}{1 + \left( \frac{c_{v,\text{CO}_2}}{c_{v,\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x} \cdot \frac{1}{1 + \left( \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x}} \tag{4.17}$$

Der Gradient  $(\partial n / \partial \rho)$  wird über den Term  $(n_0 - 1) / \rho_0$  angenähert, wobei  $n_0$  und  $\rho_0$  den Brechungsindex und die Dichte bei Standardbedingungen darstellen. Für die Mischung wird wiederum linear zwischen den Werten der Reinstoffe interpoliert. Dies ist in Gleichung (4.18) dargestellt.

$$\left[ \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right) (x) \right]^2 \propto \left[ \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \left( \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} - \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right) \cdot x \right]^2 \tag{4.18}$$

mit  
 $\Delta n = n - 1$

Die Anpassungsfunktion unter Einbeziehung dieser Terme ist in Gleichung (4.19) und die verwendeten Stoffdaten in Tabelle 10 zusammengefasst. Da  $r$  im betrachteten Bereich keine Funktion des Drucks ist, können die Stoffdaten für 1 bar verwendet werden. Für die Anpassung wird  $E_{\text{LIEG}}(x)$  anhand der Molekülkonstanten vorberechnet. Die Werte der nichtresonanten Suszeptibilität dritter Ordnung von Stickstoff und  $\text{CO}_2$  werden ebenfalls festgesetzt. Als freie Parameter verbleiben somit  $r_0$ ,  $|\chi^{\text{R}}_{\text{CO}_2}|$  und  $\Psi$ .

$$r(x) = \frac{r_0 \sqrt{1 + a \cdot x + b^2 \cdot x^2} E_{\text{LIEG}}(0)}{\left[ \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \left( \frac{\Delta n_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} - \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right) \cdot x \right]^2 \sqrt{\left[ \rho_{\text{N}_2} \left( 1 + \left( \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x \right) \right]^3 \frac{1 + \left( \frac{c_{v,\text{CO}_2}}{c_{v,\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x}{1 + \left( \frac{c_{p,\text{CO}_2}}{c_{p,\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x}} \tag{4.19}$$

Tabelle 10: Stoffdaten für die Beschreibung von  $r(x)$  jeweils für 295 K und 1 bar

|  | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
|--|----------------|-----------------|
| $M / \text{gmol}^{-1}$   | 28,0134        | 44,01           |
| $(n^{\text{D}_{0^\circ\text{C}}} - 1) / 10^{-4}$                                       | 2,990 [185]    | 4,493 [185]     |
| $c_v / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$                                      | 20,82 [185]    | 28,57 [185]     |
| $c_p / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$                                      | 29,16 [185]    | 36,67 [185]     |
| $\chi^{\text{NR}_{\text{VVVV}}} / 10^{-51} \text{m}^5\text{V}^{-2}\text{Molekül}^{-1}$ | 2,19 [11]      | 2,37 [11]       |

Die experimentell bestimmten Werte von  $r$  in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Mischungen bei 2 bar und 295 K als Funktion des CO<sub>2</sub>-Molenbruchs  $x_{\text{CO}_2}$  für verschiedene Abfragepolarisationswinkel sind in Abbildung 40 dargestellt. Der Verlauf steigt nichtlinear mit der CO<sub>2</sub>-Konzentration an und hängt stark von der Abfragepolarisation ab. Die Anpassungskurven von Gleichung (4.19) bilden die experimentellen Daten für alle Polarisationswinkel sehr gut ab. Die oben getroffenen Näherungen können also als berechtigt angesehen werden. Der Parameter  $\Psi$  ist nicht polarisationsabhängig, da er nur von der Verstimmung zwischen Anregungs- und Resonanzfrequenz abhängt. Daher wird  $\Psi$  aus den VVVV-Daten bestimmt und für die restlichen Messungen festgelegt, da aufgrund der höchsten Signalintensität hier die beste Präzision zu erwarten ist. Der Wert ergibt sich zu  $\psi = (0,4 \pm 0,2) \cdot \pi/2$ , was zwar für die Anwesenheit einer Resonanz ( $\psi = \pi/2$ ) spricht, aber ebenso für eine Verstimmung der Pumpfrequenz von der Resonanzfrequenz. Dies könnte daran liegen, dass die Pumplaserbreite größer als die Übergangslinienbreite ist und somit über die Resonanzkurve „integriert“ wird. Die bestimmten resonanten Suszeptibilitäten sind somit effektive Werte. Es sei angemerkt, dass Gleichung (4.19) strenggenommen nur für die VVVV- und VVHH-Polarisationskonfigurationen gilt. Für die exakte Beschreibung müsste jeder einzelne Beitrag der Suszeptibilität gemäß Gleichung (2.20) beschrieben werden. Die Anpassungen an die Verläufe für 30° und 60° Abfragepolarisation ergeben somit nur effektive Werte für  $a$  und  $b$ , die nicht direkt physikalisch auswertbar sind.

Das FWM-LIEG Verhältnis für reinen Stickstoff wird über den Parameter  $r_0$  abgebildet. Für die VVVV-Konfiguration ergibt sich ein Wert von  $r_0 = 0,375 \pm 0,006$ . Für die VVHH-Konfiguration verschwindet das FWM-Signal nahezu im Grundrauschen. Aus der Anpassung wird dennoch ein Wert von  $r_0 = 0,116 \pm 0,005$  bestimmt. Das Verhältnis zwischen  $r_{0,\text{VVVV}} / r_{0,\text{VVHH}}$  ergibt sich somit für reinen Stickstoff zu 3,23. Dies liegt in Anbetracht des schwierig zu bestimmenden  $r_{0,\text{VVHH}}$  nah am theoretischen Verhältnis von 3. Zudem wurde eine mögliche Polarisationsabhängigkeit der Diffraktionseffizienz des LIEG vernachlässigt. Für CO<sub>2</sub> betragen die erhaltenen Werte der resonanten Suszeptibilität für die VVVV-Konfiguration  $|\chi^{\text{R}_{1111}}| = (10,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-51} \text{m}^5\text{V}^{-2}\text{Molekül}^{-1}$  bzw.  $|\chi^{\text{R}_{1221}}| = (4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-51} \text{m}^5\text{V}^{-2}\text{Molekül}^{-1}$ . Das

Verhältnis von  $|\chi^R| / \chi^{NR}$  beträgt 4,6 bzw. 6,2 für die VVVV- bzw. VVHH-Konfigurationen. Dies bedeutet, dass in der Tat nur ein schwach resonanter Übergang vorliegt. Das Verhältnis der resonanten Suszeptibilitäten  $|\chi^R_{1111}| / |\chi^R_{1221}|$  beträgt 2,2 bei einem erwarteten Wert von 2, was in Anbetracht der getroffenen Näherung und da es sich um einen effektiven Wert handelt, eine gute Übereinstimmung darstellt. Auf dieser Grundlage ist zu erwarten, dass das Verhalten von  $r(x)$  für andere Molekülkombinationen analytisch beschrieben werden kann, solange die entsprechenden Werte für die Suszeptibilitäten bekannt sind.

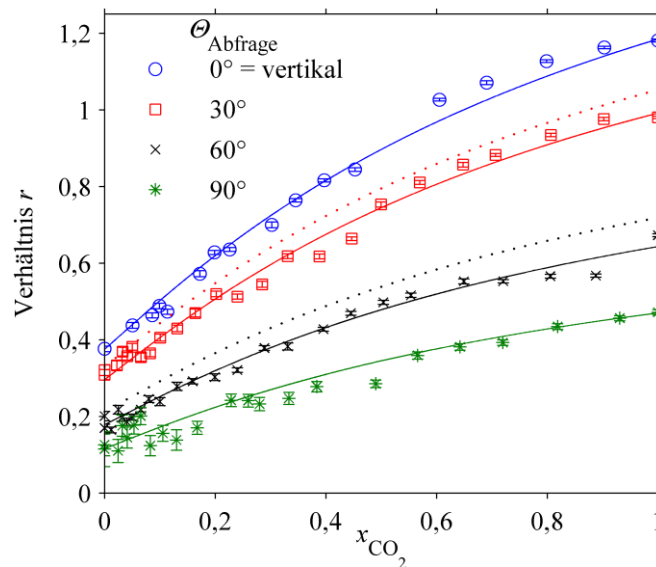


Abbildung 40: Darstellung des Parameters  $r$  als Funktion des  $\text{CO}_2$  Molenbruchs  $x$  für  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  Mischungen bei 295 K und 2 bar bei  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  und  $90^\circ$  Polarisationswinkel des Abfragestrahls. Die experimentellen Daten wurden jeweils mit Gleichung (4.19) angepasst (für  $30^\circ$  und  $60^\circ$  Abfragepolarisation mit den im Text beschriebenen Einschränkungen). Die gestrichelten Linien stellen den näherungsweise bestimmten Verlauf dar.

Aufgrund der größten Steigung von  $r$  mit  $x$  und der ähnlichen Größenordnung der LIEG- und FWM-Signalamplituden ist die VVVV-Konfiguration für die Diagnostik von  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  Mischungen am geeignetsten. Aus der jeweiligen Steigung nahe  $x = 0$  bzw.  $x = 1$  lässt sich das Detektionslimit für die beiden Spezies abschätzen. Hierzu wird die Standardabweichung der Werte von  $r$  als Maß für die Streuung der Werte mit der Steigung zwischen jeweils 0% und 5% verglichen. Dies ergibt ein Detektionslimit von ca. 1%  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$  und etwa 4% von  $\text{N}_2$  in  $\text{CO}_2$ . Für die anderen Polarisationskonfigurationen sind die Steigung und Genauigkeit von  $r$  geringer, sodass das Detektionslimit steigt. In anderen Gasgemischen, z. B. mit einer Spezies mit deutlich größerer resonanter Suszeptibilität, könnte es vorteilhaft sein, durch Veränderung der Abfragepolarisation die relative Signalamplitude des FWM-Peaks einzustellen, um beide Signalbeiträge innerhalb des dynamischen Bereichs des Detektors sicher zu quantifizieren. Sind für eine spezifische Abfragepolarisation keine Kalibrationsdaten vorhanden, um die effektiven Parameter  $a$  und  $b$  zu bestimmen, sind verschiedene Näherungsverfahren denkbar. Durch die ungefähre

Proportionalität von  $\chi_{1111}$  und  $r_{VVVV}$  bzw.  $\chi_{1221}$  und  $r_{VVHH}$  können die Suszeptibilitäten in Gleichung (2.20) durch die entsprechenden  $r$ -Werte ersetzt werden. Der resultierende Ausdruck ist in Gleichung (4.20) dargestellt.

$$\frac{|P^{(3)}|}{\varepsilon_0 \frac{6}{n!} E_1 E_2^* E_3} = \sqrt{[\chi_{1111}^{(3)} \cos(\Theta_3)]^2 + [\chi_{1221}^{(3)} \sin(\Theta_3)]^2} \quad (4.20)$$

$$r(\Theta) = \sqrt{[r_{VVVV} \cos(\Theta_3)]^2 + [r_{VVHH} \sin(\Theta_3)]^2}$$

Dies verlangt, dass die  $r(x)$ -Kurven für die VVVV- und VVHH-Konfigurationen bekannt sind. Der aus dieser Näherung resultierende Verlauf für  $r(\Theta)$  ist für verschiedene Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  in Abbildung 41 gezeigt (gestrichelt). Es ist erkennbar, dass  $r$  für  $30^\circ$  und  $60^\circ$  gegenüber dem experimentellen Wert jeweils überschätzt wird. Dies geht vermutlich auf die Nichtberücksichtigung der Polarisationsabhängigkeit des LIEG-Signals zurück. Zum Vergleich wurde Gleichung (4.20) an die Daten mit  $r_{VVVV}$  und  $r_{VVHH}$  als freie Parameter angepasst (durchgezogene Linien). Diese stellen einen Kompromiss zwischen den bekannten Polarisierungen dar. Zur Erstellung dieser Anpassung müssen allerdings wiederum die  $r(x)$  Verläufe für mehrere Polarisationswinkel bekannt sein.

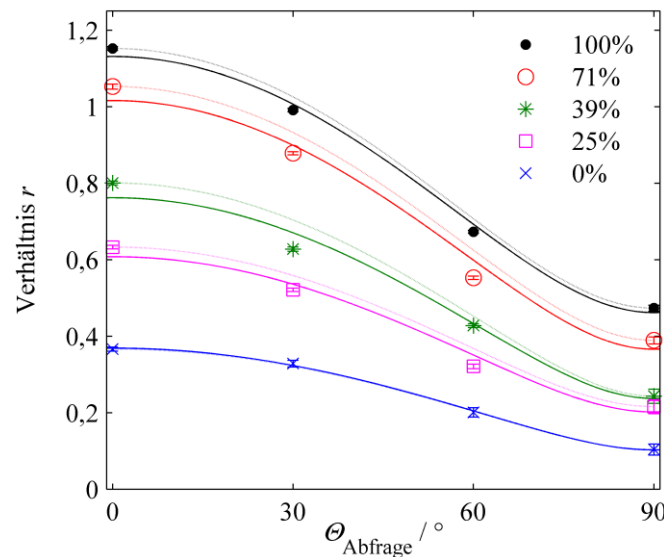


Abbildung 41: Darstellung von  $r$  als Funktion des Polarisationswinkels des Abfragestrahls für fünf ausgewählte Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$  (0%: blau  $\times$ , 20%: magenta  $\square$ , 39%: grün  $*$ , 70%: rot  $\circ$ , 100%: schwarz  $\bullet$ ) bei 295 K und 2 bar Gesamtdruck. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen von Gleichung (4.20) dar. Gestrichelte Linien stellen den Verlauf von Gleichung (4.20) dar, wenn die jeweiligen Werte für  $r_{VVVV}(x)$  und  $r_{VVHH}(x)$  eingesetzt werden.

Ist die resonante Suszeptibilität für eine Konfiguration (in der Regel  $\chi_{1111}$ ) bekannt, kann die jeweils andere Konfiguration näherungsweise mit den Verhältnissen  $\chi_{1111} / \chi_{1221}$  gleich 2 bzw. 3 für den resonanten bzw. nichtresonanten Anteil abgeschätzt werden. Somit kann jeder  $\chi(\Theta)$ -Beitrag mittels Gleichung (2.20) berechnet und  $r(x)_\Theta$  mit Gleichung (4.14) abgeschätzt werden.



Wie oben erwähnt, treffen diese theoretischen Verhältnisse allerdings nicht exakt die experimentell ermittelten, sodass diese Näherung zu einer Abweichung der Kalibrationskurve führen wird.

Für eine simultane Temperatur- und Spezieskonzentrationsbestimmung aus FWM-LIEG Verhältnis und der Schallgeschwindigkeit muss auch die Temperaturabhängigkeit von  $r$  bekannt sein. Abbildung 42 zeigt die LIG-Signalprofile von  $\text{CO}_2$  für verschiedene Temperaturen zwischen 295 K und 515 K bei 1 bar Gesamtdruck und  $30^\circ$  Abfragepolarisation als Konturdiagramm. Die absolute Signalamplitude des LIEG nimmt mit steigender Temperatur gemäß Gleichung (4.5) durch ihre quadratische Abhängigkeit von der Dichte und invers-quadratischen Abhängigkeit von der Schallgeschwindigkeit ab. Zudem erhöht sich durch die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bei konstantem Gitterabstand die Oszillationsfrequenz von  $\Omega_a / 2\pi = 8,88$  MHz auf 11,96 MHz. Auch die absolute Signalamplitude des FWM-Signals nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Dies hängt, wie für CARS diskutiert, im Wesentlichen an der Temperaturabhängigkeit der Besetzungszahldichte der beteiligten Zustände und der Übergangslinienbreite. Die Erweiterungen der Abbildung oben und rechts zeigen zur besseren Übersicht das Signalprofil am „oberen“ Ende des Konturdiagramms, also bei 515 K bzw. die Signalintensität von FWM und erstem LIEG Peak gegen die Temperatur. Es fällt auf, dass LIEG und FWM einem qualitativ ähnlichen Signalabfall folgen, sodass sich für das Verhältnis der zugrundeliegenden Feldstärken  $r$  eine Temperaturabhängigkeit ergibt.

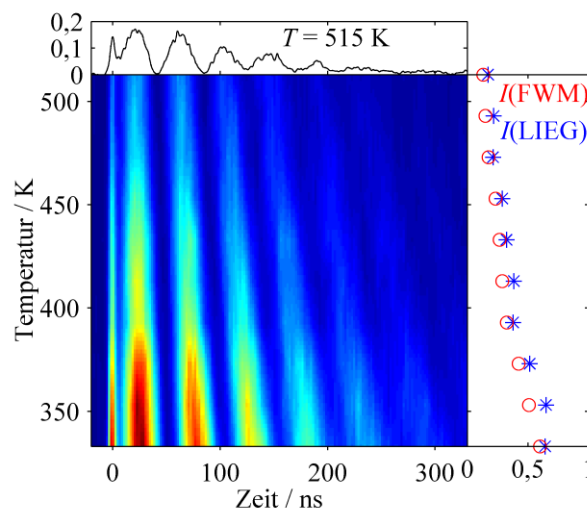


Abbildung 42: Konturdarstellung der LIG-Signalprofile von  $\text{CO}_2$  als Funktion von Zeit und Temperatur (blau: niedrige Intensität, rot: hohe Intensität). Das Profil bei 295 K wurde auf das Maximum der Anpassung von Gleichung (4.4) normiert. Die anderen Profile wurden um den gleichen Wert skaliert. Oberhalb ist die Signalintensität des Profils bei 515 K als Funktion der Zeit dargestellt. Rechts sind die Signalintensitäten am Maximum des FWM und des LIEG Signals gegen die Temperatur aufgetragen.

Dies ist noch deutlicher in Abbildung 43 zu erkennen. Diese zeigt dieselben Verläufe, jeweils normiert auf das Maximum des ersten LIG-Peaks (genauer der Amplitude der Anpassung). Es ist klar zu erkennen, dass sich die Temperaturabhängigkeiten von LIGS und FWM unterscheiden. Die Amplitude des FWM-Peaks fällt mit der Temperatur stärker ab. Dies entspricht einer Reduktion des Verhältnisses  $r$ .

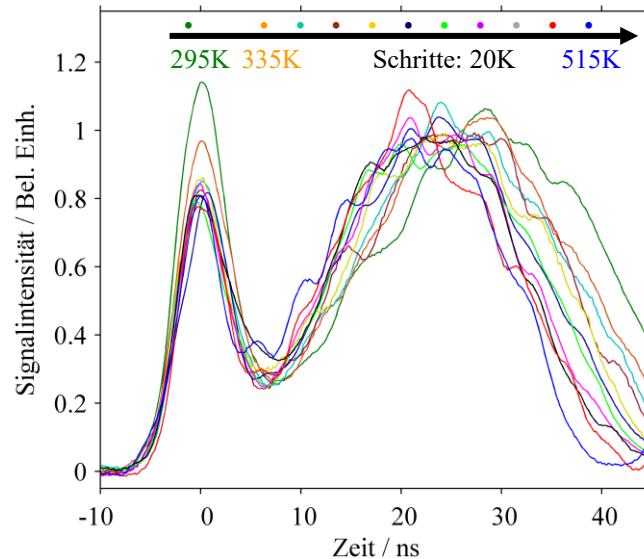


Abbildung 43: Beginn der Signalverläufe von  $\text{CO}_2$  bei verschiedenen Temperaturen normiert auf das Maximum einer Anpassung von Gleichung (4.4) an die Daten.

Um das Verhalten des Parameters  $r$  mit der Temperatur zu beschreiben, werden wiederum die beteiligten Prozesse FWM und LIEG separat betrachtet. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldstärke des FWM-Signals wird im Wesentlichen durch die Besetzungszahldifferenz der beteiligten Zustände und die der Übergangslinienbreite bestimmt. Die Besetzungszahl im oberen Schwingungsenergieniveau (20033) ist aufgrund der hohen Energie vernachlässigbar, sodass die Besetzungszahldifferenz von der des Grundzustands abhängt. Für diesen wird die Besetzungszahl im Rotationszustand  $J=8$  angesetzt, welcher gemäß HITRAN Datenbank am nächsten an der Übergangsfrequenz liegt. Dessen Besetzungszahl nimmt gemäß der Boltzmann-Verteilung in Gleichung (2.6) mit der Temperatur ab, da das Besetzungsmaximum bei 295 K bereits bei  $J=18$  und  $J=8$  somit in der niederenergetischen Flanke liegt. Dasselbe Verhalten gilt entsprechend für den Raman-aktiven  $J=14$  Übergang, der für den CARS-artigen FWM-Prozess verantwortlich wäre (S-Zweig der 00001 $\rightarrow$ 70004 Kombinationsbande). Im Folgenden wird vom dipolaktiven Übergang ausgegangen. Dessen Energie berechnet sich in erster Näherung als starrer Rotator gemäß Gleichung (2.2) mit dem Rotationstermwert  $B_0 = 0,39021\text{cm}^{-1}$  zu  $28,1\text{cm}^{-1}$  [41]. Die Temperaturabhängigkeit der Anzahldichte  $N(T)$  wird gemäß einem idealen Gas proportional zu  $1/T$  angenommen. Die kanonische Zustandsfunktion  $Z_r(T)$  kann durch  $k_B T / B_0$  angenähert werden. Für den Grundzustand von  $\text{CO}_2$  weisen die

erlaubten Zustände mit gerader Rotationsquantenzahl  $J$  den gleichen Entartungsgrad auf, sodass dieser in der Temperaturabhängigkeit nicht berücksichtigt werden muss. Die Übergangslinienbreite für den dipolaktiven Übergang liegt bei 300 K bei  $\Gamma(\text{FWHM}) = 0,22\text{cm}^{-1}$  [190] und nimmt erwartbar mit zunehmender Temperatur ab (Kapitel 3.4.3 und [147, 193]). Dies liegt somit deutlich unterhalb der Laserpulsbreite von  $\Delta\nu(\text{FWHM}) = 1\text{cm}^{-1}$  und kann vernachlässigt werden. Die Temperaturabhängigkeit des TCFWM-Signals lässt sich zusammenfassend proportional zu dem in Gleichung (4.21) gezeigten Ausdruck darstellen.

$$\begin{aligned}
 E_{\text{FWM}} \propto \Delta N(T) &= N(T) g_J \exp\left(-\frac{E_{J=8}}{k_B T}\right) / Z_r(T) \\
 &\propto \frac{1}{T} \frac{B_0 \exp\left(-\frac{E_{J=8}}{k_B T}\right)}{k_B T} \propto \frac{\exp\left(-\frac{E_{J=8}}{k_B T}\right)}{T^2}
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

Für die Signalamplitude des LIEG werden die temperaturabhängigen Terme der Amplitude  $M_e$  gemäß Gleichung (4.5) zugrunde gelegt. Es ergibt sich eine Proportionalität von  $M_e \sim T^{-3/2}$  [156]. Für die zusammenfassende Beschreibung des Parameters  $r$  in Gleichung (4.22) wird eine Normierung auf  $T = 295$  K durchgeführt, sodass der Faktor  $r(x)_{T_0}$  gerade genau die Konzentrationsabhängigkeit gemäß Gleichung (4.19) beschreibt.

$$\begin{aligned}
 r(x, T) &= \frac{\Delta N(T)}{M_e(T)} \\
 &= r(x)_{T_0} \frac{\exp\left(-\frac{E_{J=8}}{k_B T}\right) / \sqrt{T}}{\exp\left(-\frac{E_{J=8}}{k_B T_0}\right) / \sqrt{T_0}}
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Da die experimentellen Daten mit  $30^\circ$  Abfragepolarisation aufgenommen wurden, muss der Vorfaktor für diesen Polarisationswinkel verwendet werden. Der Faktor  $r(x)_{T_0, 30^\circ}$  kann entweder der angepassten Kalibrationskurve in Abbildung 40 entnommen oder mittels Gleichung (4.19) und (4.20) berechnet werden. Die resultierenden Kurven beider Verfahren sind als gepunktete bzw. gestrichelte Linie in Abbildung 44 dargestellt. Beide Verläufe bilden den nichtlinear abfallenden Trend der experimentellen Daten mit der Temperatur gut ab und liegen innerhalb der Streuung der Messwerte. Somit lässt sich der Parameter  $r$  als Funktion von Mischungszusammensetzung und Temperatur mittels analytischer Funktionen beschreiben und für die Diagnostik nutzbar machen.

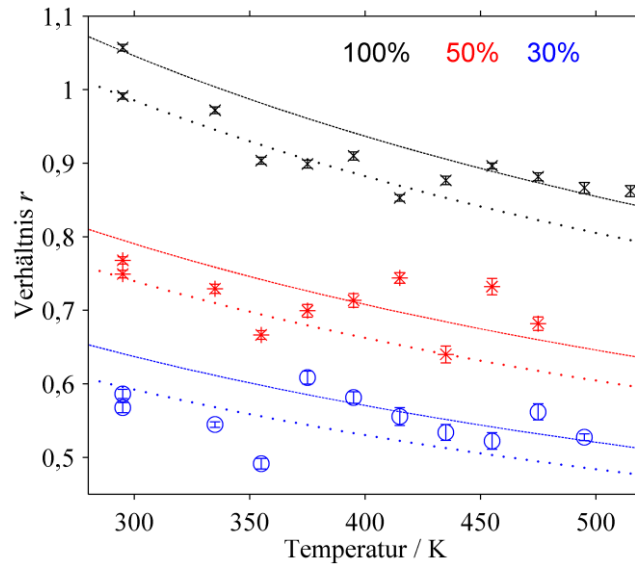


Abbildung 44: Experimentelle Werte von  $r$  als Funktion der Temperatur für drei ausgewählte  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  Mischungen, jeweils bei  $30^\circ$  Abfragepolarisationswinkel. Die Linien zeigen die Verläufe von Gleichung (4.22), wobei der Parameter  $r(x, T_0, 30^\circ)$  zum einen aus der angepassten Kalibrationskurve in Abbildung 40 (gepunktet) und zum anderen aus der Berechnung mittels Gleichung (4.19) und (4.20) (gestrichelt) verwendet wurde.

Für die simultane Bestimmung von Mischungszusammensetzung und Temperatur mit der LIGS-Technik stehen also mit  $r$  und der Schallgeschwindigkeit zwei einfach erhältliche Messgrößen zur Verfügung, die sich analytisch beschreiben lassen. Ein mögliches Vorgehen für die Bestimmung beider Größen soll im Folgenden skizziert werden: Aus dem LIEG-Signal wird der Parameter  $r$  und aus dessen Fourier-Spektrum die akustische Frequenz  $\Omega_a$  bestimmt. Gemäß dem Zusammenhang  $\Omega_a = 2\pi \cdot v_s / \lambda$  (Gleichung (4.3)) kann hieraus die Schallgeschwindigkeit bestimmt werden. Mit der Gleichung für die adiabate Schallgeschwindigkeit (Gleichung (4.17)) kann nun der in Gleichung (4.23) gezeigte Ausdruck für die Temperatur als Funktion von  $x$  und  $\Omega_a$  hergeleitet werden. Dieser Ausdruck kann nun wiederum in Gleichung (4.22) eingesetzt werden, sodass ein Zusammenhang für  $r(x, \Omega_a)$  entsteht, der numerisch nach  $x$  lösbar ist. Mit der bekannten Zusammensetzung kann mittels Gleichung (4.23) die Temperatur berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 T(x, \Omega_a) &= \frac{(\Omega_a \lambda / 2\pi)^2 M(x)}{R\gamma(x)} \\
 &= \frac{(\Omega_a \lambda / 2\pi)^2 (M_{\text{N}_2} + x(M_{\text{CO}_2} - M_{\text{N}_2}))}{R \frac{(c_{p,\text{N}_2} + x(c_{p,\text{CO}_2} - c_{p,\text{N}_2}))}{(c_{v,\text{N}_2} + x(c_{v,\text{CO}_2} - c_{v,\text{N}_2}))}} \quad (4.23)
 \end{aligned}$$

Soll diese Methode für eine unbekannte binäre Gasmischung verwendet werden (unter Verwendung der VVVV-Konfiguration), muss zunächst geprüft werden, ob Resonanzen vorhanden sind, die zwar den FWM-Prozess antreiben aber kein thermisches Gitter erzeugen. Prinzipiell ließe sich auch dieser Fall analytisch beschreiben, allerdings wird der Beitrag zum

LIG durch die thermischen Anteile deutlich komplizierter, sodass hier nicht weiter darauf eingegangen werden soll. Für die analytische Beschreibung muss die (effektive) resonante Suszeptibilität, deren Phasenverschiebung  $\Psi$  und die Energie des Ausgangszustands bekannt oder sinnvoll abschätzbar sein. Von beiden Molekülen muss die Molmasse und zudem für die gewählte Referenztemperatur die nichtresonante Suszeptibilität, der Brechungsindex, sowie die isobare und isochore Wärmekapazität bekannt sein. Diese Werte sind in der Regel entsprechenden Tabellenwerken zu entnehmen. Lediglich das Verhältnis von nichtresonantem FWM und LIEG Anteil im reinen Puffergas  $r_0$  und der Streifenabstand  $\lambda$  müssen über eine Vormessung bei der gewählten Referenztemperatur bestimmt werden.

#### 4.4.3 Ausnutzen eines geringen thermischen Signalanteils

In Abbildung 45 sind die Dipol-(IR-)aktiven Absorptionsquerschnitte verschiedener Moleküle mit Relevanz für die Gasphasenchemie aus der HITRAN Datenbank [190] im Bereich der Frequenz des Pumplasers ( $(9395,3 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ ) aufgetragen. Für  $\text{CO}_2$  wurde in den vorigen Kapiteln bereits gezeigt, dass kein thermischer Signalanteil bei den verwendeten Laserleistungen auftritt. Daher ist die Detektion eines thermischen Signalanteils in Wasser oder Sauerstoff, deren Resonanzen Absorptionsquerschnitte von weniger als  $10^{-26} \text{ cm} \cdot \text{mol}^{-1}$  betragen, unwahrscheinlich. Hier könnte hingegen TCFWM eine Rolle spielen. DeDomenico et al. konnten bei Verwendung der Fundamentalen eines Nd:YAG Lasers in einer  $\text{CH}_4$ /Luft Flamme einen thermischen Anteil detektieren, der Wasserdampf zugeordnet wurde [164]. Dies könnte allerdings an einer materialbedingt geringfügig abweichenden Frequenz des Lasers liegen, die die Resonanz von Wasser bei  $9392,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $= 1064,7 \text{ nm}$ ) abdeckt, die einen fünfzehnfach größeren Absorptionsquerschnitt als bei  $(9395,3 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Ebenso wurde gezeigt, dass Propan bei dieser Anregungsfrequenz einen thermischen Signalanteil erzeugt [178–180]. Allerdings ist Propan in der HITRAN-Datenbank nicht hinterlegt. Diese Untersuchungen verwendeten die Interferenz zwischen den LIEG- und LITG-Signalanteilen, bzw. die daraus resultierende Modulation des Signalprofils für die Konzentrationsbestimmung. Ammoniak weist eine Vielzahl an Resonanzen in diesem Bereich auf, die zumal einen um den Faktor 10 größeren Querschnitt aufweisen als  $\text{CO}_2$ . Dies führt erwartbar zu starker Absorption von Pumpenergie und somit einem thermischen Signalbeitrag. Aufgrund der vielfältigen Anwendungen von  $\text{NH}_3$  als Energieträger, als Brennstoff, in der Abgasnachbehandlung und als Rohstoff in der chemischen Industrie, wird daher Ammoniak-Stickstoff als System für die Entwicklung eines vereinfachten analytischen und generalisierbaren Modells für das LIEG/LITG Signalverhältnis verwendet.

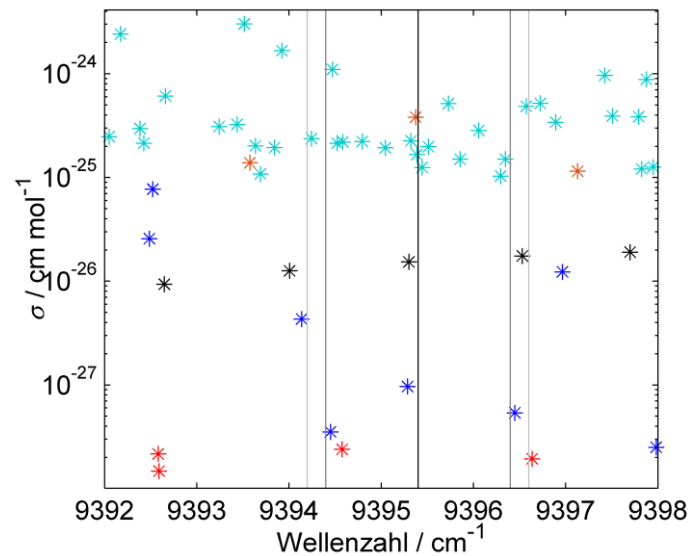


Abbildung 45: Darstellung des Absorptionsquerschnitts von Dipolübergängen um 1064 nm von Ammoniak (cyan), CO<sub>2</sub> (schwarz), Sauerstoff (rot), Acetylen (orange) und Wasser (blau). Die Halbwertsbreite (Dunkelgrau) bzw. 1/e-Breite (Hellgrau) des Lasers um die Zentralwellenzahl sind ebenfalls dargestellt. (Daten aus der HITRAN-Datenbank[190])

Der zeitliche LIGS-Signalverlauf in drei verschiedenen NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> Gemischen bei 1 bar Gesamtdruck und 295 K ist in Abbildung 46 dargestellt. Im Vergleich zu dem rein elektrostriktiven Signalverläufen von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> fällt auf, dass die Signalamplitude nicht mit dem Auslaufen der Oszillation nach 500 ns gegen null läuft, sondern ein zusätzlicher langlebiger Signalbeitrag auftritt, der von der NH<sub>3</sub>-Konzentration abhängt. Dies ist der Beitrag der stationären Dichtemodulation. Ebenso verschwindet mit steigender Konzentration jeder zweite Peak des Oszillationsterms. Dies lässt sich anhand von Gleichung (4.4) erklären, wonach sich der elektrostriktive Signalanteil proportional zu  $\sin(\Omega_a t)^2 = 1/2 \cdot [1 - \cos(2\Omega_a t)]$ , der thermische Signalanteil jedoch proportional zu  $[\cos(\Omega_a t) - 1]^2$  verhält. Hierdurch tritt eine Modulation auf, die jeden zweiten Peak je nach Vorzeichen von  $M_i$  und  $M_f$  anhebt oder absenkt. Die hier beobachtete Verstärkung der geraden Peaks spricht für ein positives Vorzeichen der Amplitude des instantanen Energietransfers  $M_i$ , was eine Energieabgabe des Ammoniaks andeutet [23]. Zudem ist die absolute Signalamplitude um einen Faktor von etwa 10 größer. Dies sind eindeutige Anzeichen für einen stark dominanten thermischen Signalanteil. Jenseits von ca. 4,5% NH<sub>3</sub> dominiert der thermische Anteil derart, dass die ungeraden Peaks nicht mehr zu beobachten sind. Somit kann ein Verhältnis aus thermischem und elektrostriktivem Anteil hier nicht mehr zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden. Durch die starke Konzentrationsabhängigkeit des Signalprofils ergibt sich ein einfacher Indikator für die Mischungszusammensetzung im Bereich von 0% bis ca. 4,5% NH<sub>3</sub>.

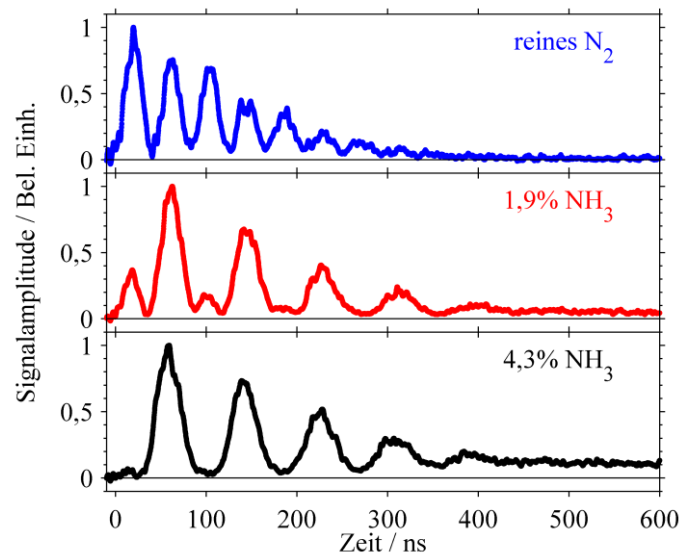


Abbildung 46: Normierte LIG-Signalamplitude als Funktion der Zeit (je 500 gemittelte Einzelschüsse) für drei verschiedene Mischungen von Ammoniak und Stickstoff bei 295 K und 1 bar Gesamtdruck.

Abbildung 47 zeigt den LIG-Signalverlauf einer zufällig ausgewählten  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  Mischung (0,95%  $\text{NH}_3$ , 295 K, 1 bar) angepasst mit Gleichung (4.4). Zwischen den Peaks erscheint ein zusätzlicher Signalbeitrag, der nicht durch die Funktion abgebildet ist. Dies wird insbesondere bei ca. 200 ns und nochmals um 280 ns erkennbar. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um den bereits für  $\text{CO}_2$  in Kapitel 4.4.1 diskutierten Untergrund aus nichtidealer Strahlgeometrie. Nichtsdestotrotz kann das Modell den Signalverlauf sehr gut abbilden.

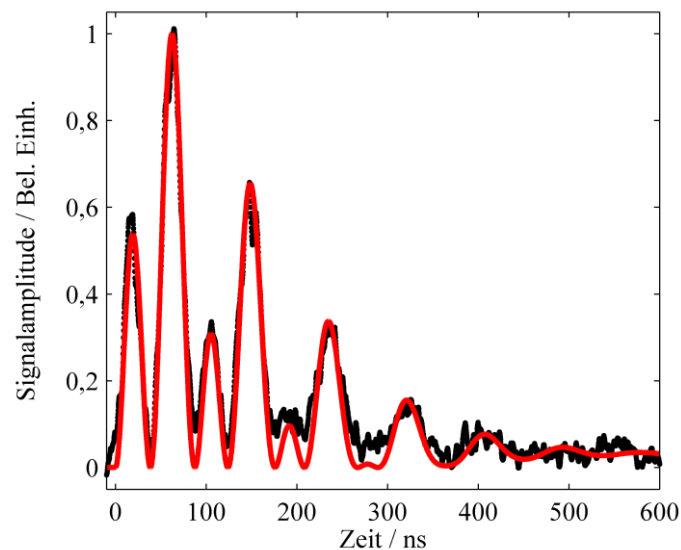


Abbildung 47: LIG-Signalprofil von 0,95% Ammoniak in Stickstoff bei 295 K und 1 bar Gesamtdruck angepasst mit Gleichung (4.4).

In Tabelle 11 sind die Parameter aus Anpassungen von Gleichung (4.4) an LIG-Signalverläufe zusammengefasst, die mit verschiedenen Mischungszusammensetzungen aufgenommen wurden. Um die Qualität der Anpassung zu gewährleisten, mussten die Startparameter jeweils sinnvoll gewählt werden, um bei der Vielzahl an Freiheitsgraden Konvergenz zu erreichen. Zudem

können verschiedene Kombinationen von Parametern einen ähnlichen Signalverlauf erzeugen oder bestimmte Parameter stark verzerren. Insbesondere ist hier die Zeitkonstante des finiten Energietransfers  $\tau_f$  zu nennen, der den Signalanstieg des finiten Signalbeitrags bestimmt. Liegt diese im Bereich von  $1 \mu\text{s}$  oder größer, wird deren Einfluss erst im späten Signalverlauf erkennbar. Dennoch weist auch der frühe Signalverlauf finite Beiträge auf, sodass die Amplitude  $M_f$  in der Anpassung sehr groß erscheint, um diese abzubilden (in der Tabelle z. B. bei  $x = 0,5\%$ ). Wenn andererseits  $\tau_f$  im Bereich von 10-20 ns liegt und somit einen fast instantanen Signalanstieg bedingt, erscheinen  $M_i$  und  $M_f$  häufig mit unterschiedlichem Vorzeichen, sodass sich die Signalbeiträge teilweise wegheben. In der Anpassung des rein elektrostriktiven Signals von  $\text{N}_2$  können hierdurch Amplituden des thermischen Anteils von 35 bzw.  $-35$  angepasst werden, ohne dass die Anpassung qualitativ schlecht erscheint. Für Signale mit thermischem Anteil hingegen sind die Amplituden bzw. deren Verhältnis ohne Aussagekraft, da sie einen annähernd identischen Signalbeitrag generieren (in der Tabelle z. B. bei  $x = 1,9\%$ ,  $9,7\%$  und  $23,5\%$ ). Die Verwendung des vollständigen Modells erfordert also viel Erfahrung in der Wahl der Startwerte und der Interpretation der erhaltenen Parameter und ist somit auch sehr zeitaufwendig. Für die Verarbeitung großer Datensätze, wie sie bei der Diagnostik technischer Systeme auftreten, ist dies kaum zu bewerkstelligen [13]. Daher werden in der Folge vereinfachte Verfahren vorgestellt, um die thermodynamischen Parameter aus dem Signal zu extrahieren.

*Tabelle 11: Anpassungsparameter des Modells für den thermischen LIG-Signalverlauf (Gleichung (4.4)) an die Signalprofile verschiedener  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  Mischungen*

|                                  | <b><math>\text{NH}_3</math> Konzentration / %</b> |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
|----------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                  | <b>0</b>  | <b>0,5</b>            | <b>0,6</b>            | <b>0,949</b>          | <b>1,1</b>            | <b>1,9</b>            | <b>3,2</b>            | <b>9,7</b>            | <b>23,5</b>           |
| $M_i$                            | 0   | 0,022<br>$\pm 0,001$  | 0,103<br>$\pm 0,002$  | 0,171<br>$\pm 0,002$  | 0,149<br>$\pm 0,002$  | 0,153<br>$\pm 0,006$  | 0,153<br>$\pm 0,004$  | 1,75<br>$\pm 0,03$    | 6<br>$\pm 6$          |
| $M_f$                            | 0   | 0,13<br>$\pm 0,01$    | 0,125<br>$\pm 0,005$  | 0,165<br>$\pm 0,003$  | 0,149<br>$\pm 0,005$  | 0,381<br>$\pm 0,007$  | 0,273<br>$\pm 0,005$  | 3,8<br>$\pm 0,4$      | 5<br>$\pm 5$          |
| $\Omega_a/2\pi$<br>/ MHz         | 11,915<br>$\pm 0,005$                             | 11,865<br>$\pm 0,005$ | 11,524<br>$\pm 0,005$ | 11,538<br>$\pm 0,003$ | 11,808<br>$\pm 0,006$ | 11,824<br>$\pm 0,004$ | 11,846<br>$\pm 0,006$ | 11,994<br>$\pm 0,005$ | 12,232<br>$\pm 0,003$ |
| $\tau_a / \mu\text{s}$           | 1,487   | 1,487                 | 1,564                 | 1,538                 | 1,491                 | 1,494                 | 1,524                 | 1,536                 | 1,481                 |
| $\tau_f / \text{ns}$             | -   | 1000<br>$\pm 0$       | 289<br>$\pm 28$       | 286<br>$\pm 13$       | 289<br>$\pm 24$       | 64<br>$\pm 2$         | 101<br>$\pm 4$        | 16,8<br>$\pm 0,5$     | 29<br>$\pm 1$         |
| $\tau_{\text{th}} / \mu\text{s}$ | -   | 1,018                 | 1,085                 | 1,068                 | 1,022                 | 1,028                 | 1,046                 | 1,081                 | 1,147                 |
| $\tau_{\text{tr}} / \text{ns}$   | $317 \pm 1$                                       | $322 \pm 1$           | $302 \pm 1$           | $281 \pm 1$           | $289 \pm 1$           | $253 \pm 1$           | $261 \pm 1$           | $274 \pm 1$           | $262 \pm 1$           |

Für den Fall eines solchen schwachen thermischen Signalanteils in einer binären Mischung wurde in der Literatur eine Spezieskonzentrationsbestimmung durch eine Kalibration des



Intensitätsverhältnisses des ersten und zweiten LIGs Peaks demonstriert (Propan / N<sub>2</sub> [178, 180] bzw. Wasser / N<sub>2</sub> [164]). Daraus kann die unabhängig bestimmbare Oszillationsfrequenz für die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und somit der Temperatur genutzt werden. Das Verhältnis ist eine Funktion des thermischen Signalanteils und folglich der Konzentration der absorbierenden Spezies. Folglich kann die Konzentration bestimmt werden. Für diese Ansätze wurde jeweils die Intensität der beiden Peaks bestimmt, gegen die bekannte Konzentration aufgetragen und mittels eines einfachen exponentiellen Ansatzes angepasst. Dieses Verfahren bietet den Vorteil gegenüber dem vollständigen Modell in Gleichung (4.4), dass einfach erhältliche Parameter genutzt werden können.

In dieser Arbeit wird für die Bestimmung des thermischen Anteils ein genaueres Modell auf Basis von Gleichung (4.4) entwickelt, das aber dennoch eine hinreichende Vereinfachung darstellt, um eine automatisierte Auswertung zu realisieren. Zudem soll das Modell durch die Herleitung aus Gleichung (4.4) auf andere Moleküle übertragen werden können. Dieses Modell soll die ersten ca. 100 ns ( $= t_{\max}$ ) des Gesamtsignalprofils eines elektrostriktiven Gitters mit einem zusätzlichen variablen thermischen Gitteranteil darstellen können. Aufgrund dieser Einschränkung können diverse „langsame“ Energietransferprozesse, die also erst bei längeren Abfrageverzögerungen relevant werden, vereinfacht oder vernachlässigt werden. Zudem sollen möglichst viele Parameter des vollständigen Modells sinnvoll abgeschätzt und festgelegt werden. Somit wird die Zahl freier Parameter in der Anpassung reduziert und dadurch einer Überbestimmtheit vorgebeugt. Zudem wird die Anwendung der Anpassungsfunktion für NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>-Mischungen unbekannter Temperatur und Zusammensetzung vereinfacht. Als wesentliche Vereinfachung ist es hierfür wünschenswert, die Amplituden  $M_i$  und  $M_f$  gleichsetzen zu können. Aus den Gleichungen (4.7) und (4.8) ist ersichtlich, dass diese sich um den Wert der pro Kollision übertragenen Energie  $\Delta\varepsilon$  sowie das Verhältnis  $\tau_f / \tau_{Rf}$  unterscheiden. Aufgrund des kleinen Zeitfensters wird angenommen, dass nur ähnliche Prozesse zum Energieübertrag beitragen und  $\Delta\varepsilon$  für beide Prozesse gleich ist. Die Zeitabhängigkeit des Energietransfers setzt sich aus der „schnellen“ Kollisionsrelaxation (mit Zeitkonstante  $\tau_{Rf}$ ) und der Diffusion aus dem Probevolumen (mit  $\tau_D$ ) gemäß  $\tau_f^{-1} = \tau_{Rf}^{-1} + \tau_D^{-1}$  zusammen [23, 156]. Die Zeitkonstante der Diffusion wird gemäß Gleichung (4.24) abgeschätzt. Da die Diffusionskonstante  $D$  für das NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>-System nicht erhältlich war, wurde auf Grundlage deren Proportionalität zur Molmasse und der ähnlichen Molmassen von Methan und Ammoniak bzw. Luft und Stickstoff die Diffusionskonstanten von CH<sub>4</sub> in Luft für den Fall eines großen Überschusses von Luft in der Mischung aus [185] verwendet. Somit ergeben sich die Werte von  $\tau_D$  für die niedrigste bzw. höchste untersuchte Temperatur zu ca. 1  $\mu$ s (295K) bzw. 340 ns (573K).

$$\tau_D = \left( \frac{A}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{D} \quad (4.24)$$

Somit gilt  $\tau_D \gg \tau_f$  und es gilt  $\tau_{Rf} \approx \tau_f$ , sodass der Term  $\tau_f / \tau_{Rf} \approx 1$  wird. Die Näherung  $M_i = M_f = M_{\text{therm}}$  kann somit als zutreffend angesehen werden. Dies wird näherungsweise auch durch die Werte in Tabelle 11 bis zu Konzentrationen von ca.  $x = 1\%$  bestätigt, für deren Anpassungen Korrelationseffekte zwischen den Beiträgen ausgeschlossen werden können. Im Folgenden wird  $M_e = 1$  gesetzt und  $M_{\text{therm}}$  somit normiert. Die Zeitkonstanten  $\tau_a$  und  $\tau_{\text{th}}$  liegen in der gleichen Größenordnung von  $>1\mu\text{s}$  (Tabelle 11 bzw. [156]) und werden über eine gemeinsame Zeitkonstante  $\tau_{\text{eff}}$  dargestellt. Der quadratische Anteil der Dämpfung der Schallwelle  $\tau_{\text{tr}}^2/t^2$  kann ebenfalls näherungsweise über  $\tau_{\text{eff}}$  abgedeckt werden, da bei einer Größenordnung von  $\tau_{\text{tr}} \approx 300\text{ ns}$  (Tabelle 11 bzw. [156]) der Einfluss auf das Signal unterhalb von  $t_{\text{max}}$  als linear angenähert werden kann. Für den schnellen Energietransfer wird die Zeitkonstante  $\tau_f$  auf  $40\text{ ns}$  festgesetzt. Die Zeitkonstanten  $\tau_a$  und  $\tau_{\text{th}}$  sind viel größer als  $\tau_f$ . Daher kann die Amplitude  $A_f$  sowie der Faktor  $\tau_f(\tau_f^{-1} - \tau_{\text{th}}^{-1})$  gleich eins gesetzt werden. Die akustische Frequenz  $\Omega_a$  kann aus einer schnellen Fourier-Transformation (FFT) des Signalverlaufs erhalten werden. Am Beispiel des in Abbildung 49 dargestellten Signalverlaufs, stimmt die Frequenz aus der FFT von  $\Omega_a / 2\pi = 11,57\text{ MHz}$  sehr gut mit der mittels Gleichung (4.4) angepassten akustischen Frequenz von  $\Omega_a / 2\pi = (11,538 \pm 0,003)\text{ MHz}$  überein. Der Koeffizient  $k_f = \Omega_a \cdot \tau_f$  wird vorberechnet. Das somit vereinfachte Modell ist in Gleichung (4.25) dargestellt. Als freie Parameter für die Anpassung verbleiben  $\tau_{\text{eff}}$  und  $M_{\text{therm}}$ , sowie  $t_0$ .

$$S(t) \cong S_0 \left[ \begin{array}{l} \sin(\Omega_a t) \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{\tau_{\text{eff}}}\right) \\ + M_{\text{therm}} \left[ \begin{array}{l} (\cos(\Omega_a t) - 1) \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{\tau_{\text{eff}}}\right) + \\ \left( \frac{\Omega_a \cdot \tau_f}{1 + \Omega_a \cdot \tau_f} \sin(\Omega_a t) + \frac{1}{1 + \Omega_a \cdot \tau_f} \cos(\Omega_a t) - 1 \right) \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{\tau_{\text{eff}}}\right) \\ + \left( 1 - \frac{1}{1 + \Omega_a \cdot \tau_f} \right) \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{\tau_f}\right) \end{array} \right] \end{array} \right]^2 \quad (4.25)$$

Die Anpassung von Gleichung (4.25) an die ersten beiden LIGS-Peaks des experimentellen LIG-Signalverlauf aus Abbildung 47 (295K, 0,95% NH<sub>3</sub>, 1bar) ist in Abbildung 48 dargestellt. Der Signalverlauf wird durch die vereinfachte Anpassung sehr gut wiedergegeben. Der erste LIG-Peak wird sogar besser abgebildet als durch das vollständige Modell. Die scheinbar abweichende Frequenz zwischen beiden Modellen weg, entsteht durch die Koeffizienten  $A_f$  und  $k_f$ , die eine Phasenverschiebung des finiten Anteils nach sich ziehen. Der effektive thermische Anteil liegt

bei  $M_{\text{therm}} = 0,17 \pm 0,01$ , was sehr gut mit den Werten für  $M_i = 0,171 \pm 0,002$  und  $M_f = 0,165 \pm 0,003$  aus dem vollständigen Modell übereinstimmt.

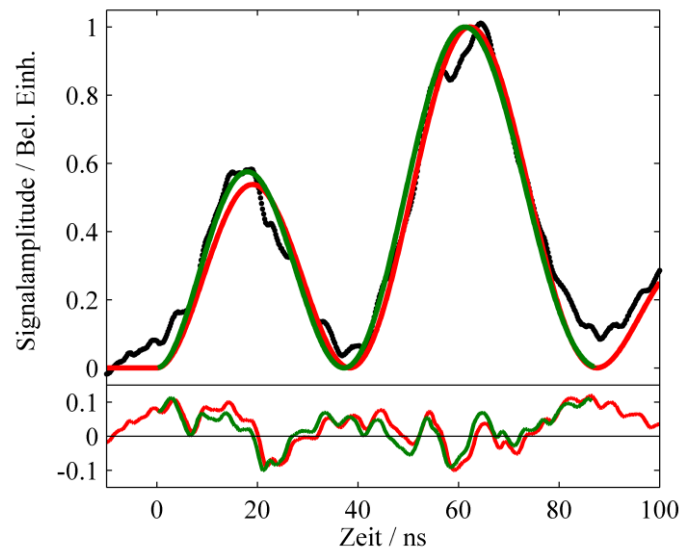


Abbildung 48: Start des Signalprofils aus Abbildung 47 angepasst mit Gleichung (4.4) (rot) und Gleichung (4.25) (grün) mit dem jeweiligen Residuum darunter.

Abbildung 49 zeigt die Anpassung des vereinfachten Modells (Gleichung (4.25)) an die Signalverläufe von drei Konzentrationen, die auch in Abbildung 46 gezeigt waren. Das Modell kann den Signalverlauf für alle drei Konzentrationen gut abbilden und deckt dabei den vollständigen Bereich zwischen dem rein elektrostriktiven Gitter und dem Verschwinden des ersten LIGS-Peaks ab. Hierin liegt allerdings auch eine Limitierung dieser Methode, da der erste LIGS-Peak sicht- und anpassbar sein muss.

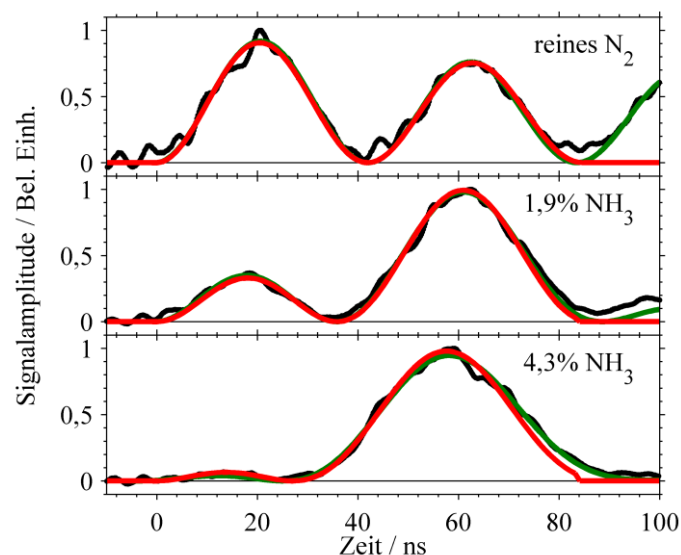


Abbildung 49: Anpassung der Signalprofile für drei  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen aus Abbildung 46 mit Gleichung (4.4) (rot) und Gleichung (4.25) (grün).

Der effektive thermische Anteil liegt für 0%  $\text{NH}_3$  wie erwartet bei annähernd null ( $0,009 \pm 0,007$ ) und steigt bis auf  $0,524 \pm 0,01$  bei 4,3%  $\text{NH}_3$  an. Die Parameter des

vollständigen Modells für 4,3% NH<sub>3</sub> betragen  $M_i = -0,7 \pm 0,2$ ,  $M_f = 3,2 \pm 0,4$  und  $\tau_f = 22$  ns (nicht in Tabelle 11 aufgeführt). Hieran ist zu erkennen, dass der Optimierungsalgorithmus für das vollständige Modell zwar Konvergenz erreicht, aber durch die Korrelation der Amplituden mit unterschiedlichem Vorzeichen und der sehr kurzen Zeitkonstante kein physikalisch sinnvolles Ergebnis abbildet. Das vereinfachte Modell läuft offenbar nicht in diese Problematik.

Wie aus den Werten zu erkennen ist, ist  $M_{\text{therm}}$  eine Funktion der Mischungszusammensetzung (und wie weiter unten gezeigt der Temperatur). Durch die aus der akustischen Frequenz über die Schallgeschwindigkeit unabhängig bestimmbare Temperatur liegt jedoch ein lösbares Gleichungssystem vor. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit wird im Folgenden getrennt betrachtet und abschließend zu einem gemeinsamen Modell zusammengeführt. Aus der Definition von  $M_{\text{therm}}$  und den Gleichungen für  $M_e$ ,  $M_i$  und  $M_f$  in den Gleichungen (4.5), (4.7) und (4.8) kann ein analytischer Zusammenhang für die effektive Amplitude  $M_{\text{therm}}$  als Funktion der Mischungszusammensetzung hergeleitet werden, der in Gleichung (4.26) dargestellt ist.

$$\begin{aligned}
 M_{\text{therm}} &= \frac{(\partial n / \partial \rho)_{T,\lambda} \frac{\beta_p}{c_p} \Delta \varepsilon \frac{2\alpha}{h\tilde{\nu}_{\text{Pump}}} \frac{\sqrt{E_1 E_2}}{s}}{2\rho (\partial n / \partial \rho)_{T,\lambda}^2 \frac{\Omega_a}{v_s^2} \frac{\sqrt{E_1 E_2}}{s}} \\
 &= \frac{\frac{\beta_p(x)}{c_p(x)} \Delta \varepsilon \frac{\alpha(x)}{h\tilde{\nu}_{\text{Pump}}}}{\rho(x) (\partial n / \partial \rho)(x)_{T,\lambda} \frac{\Omega_a(x)}{v_s^2(x)}}
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

Grundsätzlich erlaubt dieser bei Kenntnis aller Parameter die Berechnung von  $M_{\text{therm}}$  als Funktion der Zusammensetzung (und wie später gezeigt auch der Temperatur). Allerdings ist hierzu die genaue Kenntnis des Absorptionsquerschnitts und der selbst- und fremdverbreiterten Linienbreiten für den spezifischen Übergang und insbesondere des pro Kollision übertragenen Energiebeitrags notwendig, welche in der Regel nicht bekannt sind. Daher wird in der Folge ein proportionaler Zusammenhang für die Mischungszusammensetzung hergeleitet. Der isobare thermische Expansionskoeffizient  $\beta_p = -(1/\rho)(\partial \rho / \partial T)_p$  ist für ein ideales Gasgemisch keine Funktion der Gaszusammensetzung und wird somit in die Proportionalitätskonstante gefasst. Der Faktor  $(\partial n / \partial \rho)(x)$  wird für Pump- und Abfragewellenlänge als gleich angenommen, während  $\Omega_a / v_s^2$  proportional zu  $1 / v_s$  ist. Da im Konzentrationsbereich bis 5% NH<sub>3</sub> Kollisionen mit dem Puffergas dominieren, wird eine Konzentrationsabhängigkeit des pro Kollision übertragenen Energiebeitrags  $\Delta \varepsilon$  vernachlässigt. Somit hängt die Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung des thermischen Anteils nur von den in Gleichung (4.27) dargestellten Termen ab. Diese werden im Folgenden aufgeschlüsselt.

$$M_{\text{therm}} \propto \frac{\alpha_n(x)/c_p(x)}{\rho(x)(\partial n/\partial \rho)(x)_{T,\lambda} 1/v_s(x)} \quad (4.27)$$

Für die Mischungszusammensetzungsabhängigkeiten der Dichte, des Terms  $(\partial n/\partial \rho)$ , der Wärmekapazität sowie der adiabaten Schallgeschwindigkeit werden die Gleichungen (4.16), (4.17) und (4.18) mit den dort diskutierten Näherungen zugrunde gelegt. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha_n$  des Übergangs  $n$  wird bei Betrachtung desselben Übergangs als proportional zu  $N_0/\Gamma_n$  angenommen [156], wobei die Anzahl der  $\text{NH}_3$ -Moleküle im Grundzustand  $N_0$  proportional zu  $x$  ist. Die Linienbreite  $\Gamma_n$  des Übergangs wird gemäß Gleichung (3.17) beschrieben. Die Werte für die Übergangslinienbreite können der HITRAN Datenbank zu  $\Gamma_{n,\text{selbst}} = 1,042 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Gamma_{n,\text{NH}_3\text{-Luft}} = 0,13 \text{ cm}^{-1}$  entnommen werden [190]. Hier ist zu berücksichtigen, dass in der Datenbank für den exakten Übergang zwar Frequenz und Absorptionsquerschnitt, jedoch keine Linienbreite und Energie des Ausgangszustands hinterlegt sind. Die hier verwendeten Linienbreiten sind vom nächsten identifizierten Übergang bei  $9447 \text{ cm}^{-1}$  (der Pump laser in dieser Arbeit liegt bei  $9395,4 \text{ cm}^{-1}$ ) übernommen. Der gesamte Ausdruck für die Abhängigkeit des effektiven thermischen Anteils von der Mischungszusammensetzung bei konstanter Temperatur ist in Gleichung (4.28) zusammengefasst. Als einziger freier Parameter bleibt der Skalierungsfaktor  $A_T$ , der sowohl die Proportionalität als auch die Temperaturabhängigkeit umfasst.

$$M_{\text{therm}}(x)_T = \frac{A_T \cdot x}{x \cdot \Gamma_{n,\text{selbst}} + (1-x) \cdot \Gamma_{n,\text{NH}_3\text{-N}_2}} \cdot \left[ \rho_{\text{N}_2} \left( 1 + \left( \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x \right) \right]^{3/2} \cdot \left[ \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \left( \frac{\Delta n_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} - \frac{\Delta n_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} \right) \cdot x \right] \cdot \sqrt{\left( 1 + \left( \frac{c_{p,\text{NH}_3}}{c_{p,\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x \right) \left( 1 + \left( \frac{c_{v,\text{NH}_3}}{c_{v,\text{N}_2}} - 1 \right) \cdot x \right)} \quad (4.28)$$

Abbildung 50 zeigt die ermittelten  $M_{\text{therm}}$ -Werte als Funktion des Ammoniak-Molenbruchs für verschiedene Temperaturen jeweils angepasst mit Gleichung (4.28). Der Verlauf von  $M_{\text{therm}}(x)$  ist nahezu linear, wobei die Steigung mit der Temperatur abflacht. Das Modell kann diesen Verlauf bis ca. 5%  $\text{NH}_3$  gut abbilden, sodass die getroffenen Näherungen als gerechtfertigt gelten können. Es fällt auf, dass die Werte von  $M_{\text{therm}}$  eine Streuung aufweisen, die deutlich größer als die Ungenauigkeit der Werte ist. Dies lässt sich auf die im Vergleich zu den  $\text{CO}_2$ -Messungen geringere Signalintensität zurückführen, die ein geringeres Signal-Rausch-Verhältnis und in der Folge ungenauere Anpassungen bedingen. Für weitere Untersuchungen wird der Messaufbau hinsichtlich Signalintensität und -qualität (z. B. Streulichtreduktion) optimiert. Auf Grundlage der somit kalibrierten Skalierungsfaktoren  $A_T$  wäre nun bereits eine simultane Konzentrations-

und Temperaturbestimmung durch ein iteratives Verfahren möglich. Aus der Messung sind hierfür das Amplitudenverhältnis  $M_{\text{therm}}$  sowie die akustische Frequenz  $\Omega_a$  von Nöten. Auf Grundlage einer ersten Temperaturannahme wird der Wert für  $A_T$  ausgewählt. Über die nun bekannte Kalibrationskurve kann die Konzentration bestimmt werden, die wiederum in die Berechnung der Temperatur über die akustische Frequenz bzw. die Schallgeschwindigkeit herangezogen wird. Dieses Prozedere wird nun wiederholt, bis Konvergenz erreicht ist. Wesentlich einfacher wäre jedoch eine direkte mathematische Kopplung von  $M_{\text{therm}}$ ,  $\Omega_a$ ,  $x$  und  $T$ . Hierzu muss das Verhalten von  $A_T$  mit der Temperatur untersucht werden.

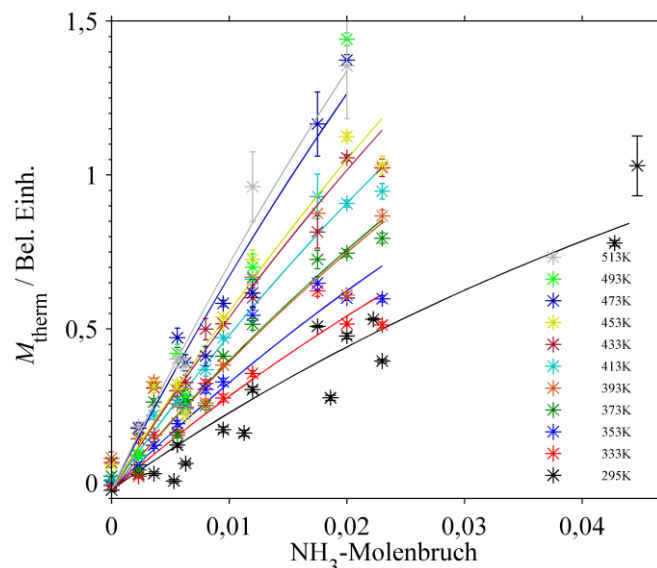


Abbildung 50: Darstellung des mittels des vereinfachten Modells bestimmten effektiven thermischen Signalanteils als Funktion der Zusammensetzung für Gasmischungen von Ammoniak und Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen, jeweils angepasst mit Gleichung (4.28).

Zur vollständigen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird nun der Verlauf des Parameters  $A_T$  zugrunde gelegt und mit den Temperaturabhängigkeiten von  $M_i$  und  $M_f$  in Relation gesetzt. Wie in Kapitel 4.4.2 und der Literatur beschrieben, verhält sich der elektrostriktive Signalanteil proportional zu  $T^{-3/2}$  [156]. Für den thermischen Anteil werden die Beschreibungen in [156] zugrunde gelegt. Dies beinhaltet die Abhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten für ein ideales Gas gemäß  $\beta_p \sim 1/T$  und den Boltzmann-Faktor für das untere Energieniveau. Zusammengefasst verhalten sich die Koeffizienten  $M_i$  und  $M_f$  proportional zu  $T^{-3} \cdot \exp(-E'/k_B T)$ , wobei  $E'$  die Energie des Ausgangszustands und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante darstellt [156]. Somit kann aus der Definition von  $M_{\text{therm}}$  als  $M_i/M_e$  bzw. der Proportionalität zu  $A$  die Temperaturabhängigkeit gemäß Gleichung (4.29) beschrieben werden, wobei eine Normierung auf eine Referenztemperatur - in diesen Untersuchungen ist dies 295 K - erfolgt.

$$M_{\text{therm}}(x, T) = M_{\text{therm}}(x, T_0) \frac{T^{-3/2} \exp\left(-\frac{E'}{k_B T}\right)}{T_0^{-3/2} \exp\left(-\frac{E'}{k_B T_0}\right)} \text{ bzw.} \quad (4.29)$$

$$A(T) = A(T_0) \frac{T^{-3/2} \exp\left(-\frac{E'}{k_B T}\right)}{T_0^{-3/2} \exp\left(-\frac{E'}{k_B T_0}\right)}$$

Der Parameter  $A_T$  als Funktion der Temperatur mit einer Anpassung von Gleichung (4.29) ist in Abbildung 51 dargestellt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Anpassungen aus Abbildung 50 dar. Trotz der streuenden  $M_{\text{therm}}$ -Werte ergeben die Werte für die temperaturabhängigen Amplituden einen stetigen Verlauf. Als freie Parameter der Anpassung verbleibt die Energie des Grundzustands  $E'$ , da dieser wie oben diskutiert im vorliegenden Fall nicht genau bekannt ist. Die Anpassung kann die experimentellen Daten bis 515 K gut abbilden. Es ergibt sich ein anfangs annähernd linearer und mit der Temperatur abflachender Verlauf. Aus der Anpassung ergibt sich der Wert von  $E'$  zu  $(995 \pm 42) \text{ cm}^{-1}$ . Dies liegt in etwa in der Größenordnung des nächsten gemäß HITRAN Datenbank sicher zugeordneten Übergangs ( $2002 \leftarrow 0000$  ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ ),  $E'' = 856,2 \text{ cm}^{-1}$ ), könnte also zur gleichen spektralen Bande gehören.

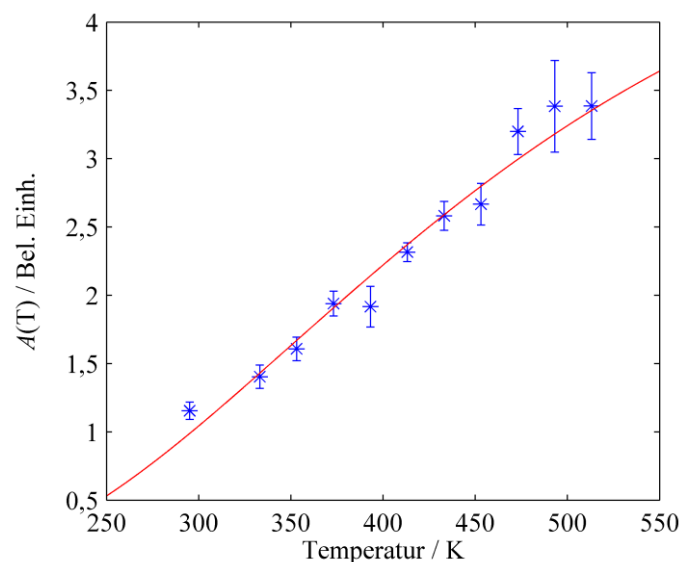


Abbildung 51: Auftragung der aus Abbildung 50 bestimmten Skalierungsfaktoren  $A_T$  gegen die Temperatur. Der Verlauf wurde mittels Gleichung (4.29) angepasst.

Somit kann aus einer Kombination der Beschreibungen der Konzentrationsabhängigkeit bei der Referenztemperatur gemäß Gleichung (4.28) und der Temperaturabhängigkeit in Gleichung (4.29)  $M_{\text{therm}}$  als Funktion beider Parameter vollständig beschrieben werden. Aufgrund der großen Streuung der experimentellen Werte ist eine Beurteilung der Genauigkeit der Methode

schwierig. Der stetige Verlauf der Werte von  $A(T)$  spricht dafür, dass die Steigungen der  $M_{\text{them}}(x)_T$ -Kurve trotzdem korrekt bestimmt werden konnten. Für die Überprüfung der Methode müssten dennoch LIG-Signalverläufe mit besserer Signalqualität verwendet werden.

Für die Anwendung für ein zuvor nicht untersuchtes Molekül müssen jeweils für die Referenztemperatur  $T_0$  die Dichte des nicht absorbierenden Puffergases sowie die Molmassen, isobare und isochore Wärmekapazitäten und Brechungsindizes (bei Umgebungsbedingungen) beider Gase bekannt sein. Für das absorbierende Gas werden darüber hinaus die Energie der Resonanz sowie die fremd- und selbstverbreiterten Übergangslinienbreiten benötigt. Zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante bei Referenztemperatur  $A(T_0)$  wird zudem eine Messung bei bekannter Mischungszusammensetzung mit  $x \neq 0$  benötigt.

#### 4.4.4 Fourier-Analyse des thermischen Signalbeitrags

Die vorgestellte Methode über eine vereinfachte Beschreibung der ersten zwei Signalmaxima funktioniert sehr gut im Bereich bis ca. 5% Ammoniak. Für größere Konzentrationen muss allerdings eine alternative Methode gefunden werden. Wie bereits diskutiert, resultieren die elektrostriktiven und thermischen Signalbeiträge gemäß Gleichung (4.4) in scheinbaren Frequenzkomponenten von  $2\Omega_a$  bzw.  $\Omega_a$  [13]. Somit liegt es nahe, diese Frequenzkomponenten zu quantifizieren und mittels einer Kalibration für die Konzentrationsauswertung nutzbar zu machen. Die Bestimmung der Frequenzkomponenten erfolgt durch die schnelle Fouriertransformation des LIG-Signals. Ein ähnliches Verfahren wurde bei Stevens et al. [153] als rechengünstige Alternative zur Analyse von Temperatur und Druck im Zeitbereich vorgestellt. Der Betrag der Fourier-Transformierten des LIG-Signals für verschiedene Mischungen von Ammoniak und Stickstoff ist in Abbildung 52 gezeigt. Ein einzelner Peak bei  $2\Omega_a$  dominiert erwartbar das elektrostriktive Signal in Stickstoff. Je mehr  $\text{NH}_3$  vorliegt, desto mehr tritt der Peak bei  $\Omega_a$  in den Vordergrund. Es liegt also nahe, das Verhältnis der Peaks für eine Auswertung heranzuziehen. Die Peaks lassen sich durch Anpassung mit einer Linearkombination von Gaußfunktionen abbilden. Zudem ist erkennbar, dass ein vom Ursprung abfallender Untergrund die Peaks von der Nulllinie abhebt. Dieser Beitrag entsteht durch die verschiedenen Abklingkomponenten, die sich in der Fourier-Transformierten in Form von Gauß- bzw. Lorenzförmigen, um den Ursprung zentrierten, Profilen zeigen. Stevens et al. haben gezeigt, dass die genaue Kenntnis und Beschreibung der Fourier-transformierten dieser Anteile zur Analyse des Abklingverhaltens thermischer LIGS-Signale verwendet werden kann [153]. Diese Beiträge im Detail zu beschreiben, würde an dieser Stelle jedoch zu weit führen, da das Fourier-Spektrum hier lediglich hinsichtlich des Amplitudenverhältnisses der beiden Frequenzbeiträge ausgewertet werden soll. Daher wird der niederfrequente Anteil von  $<8$  MHz aus der Anpassung ausgespart



und der verbliebene Hintergrund über eine zusätzliche Gauß-förmige Komponente, zentriert um  $\omega = 0$ , abgebildet. Die vollständige Anpassungsfunktion ist in Gleichung (4.30) gezeigt, wobei  $A_n$  die Amplitude der einzelnen Gauß-Funktionen,  $\Omega_a$  die akustische Frequenz (hier als lineare akustische Frequenz  $\Omega_a/2\pi$  eingeführt) und  $\Delta f_n$  die Breite der Verteilung darstellen. Die Terme mit  $n = 0$  bilden hier mit dem Offsetwert  $b$  den Untergrund ab.

$$|P(f)| = b + \sum_{n=0}^2 A_n \exp\left(-\frac{\left(f - n \frac{\Omega_a}{2\pi}\right)^2}{2(\Delta f_n)^2}\right) \quad (4.30)$$

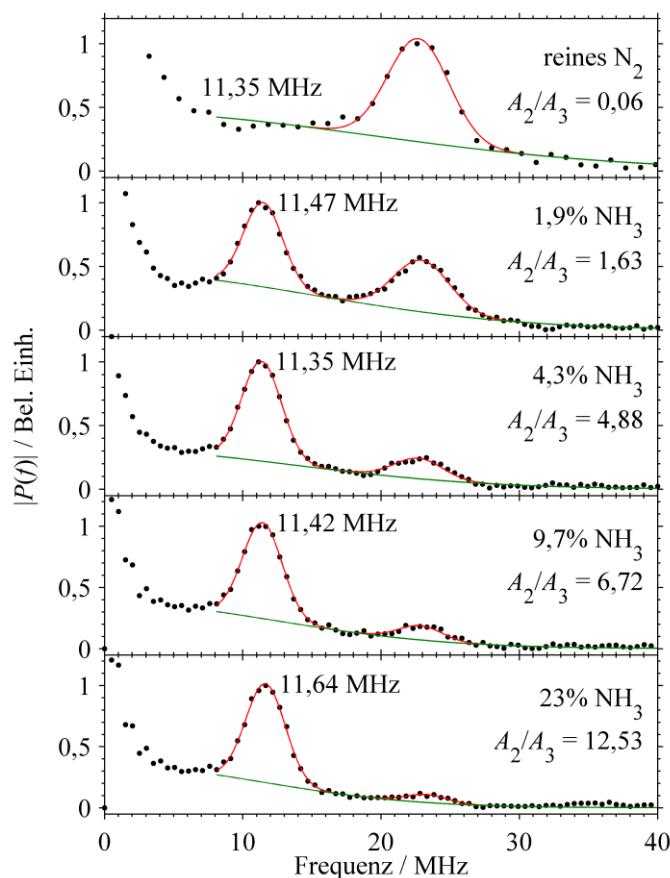


Abbildung 52: Amplitudenspektrum der schnellen Fourier-Transformierten des jeweiligen Signalverlaufs (normiert auf den höchsten Peak) für verschiedene Konzentrationen von Ammoniak in Stickstoff bei 295 K und 1 bar, jeweils angepasst mit Gleichung (4.30).

Wie in Abbildung 52 dargestellt, kann Gleichung (4.30) den Frequenzverlauf für alle drei Konzentrationen gut abbilden. Für die akustische Frequenz ergibt sich keine große Veränderung. Es sei darauf hingewiesen, dass die akustische Frequenz nicht direkt verglichen werden kann, da bei den gezeigten Verläufen zum Teil neu justiert wurde. Die Schallgeschwindigkeit in reinem Stickstoff bzw. Ammoniak bei 295 K beträgt 350 m/s bzw. 431 m/s, sodass unter der Annahme

einer linearen Konzentrationsabhängigkeit bei 23,5% 369 m/s zu erwarten sind. Dies führte zu einer Erhöhung der akustischen Frequenz um nur ca. 5%, was eine geringe Sensitivität für die Konzentration bedeutet. Demgegenüber steht die starke Änderung im Amplitudenverhältnis  $A_3/A_2$ , welches durch den thermischen Anteil hervorgerufen wird. Wie in der Abbildung zu erkennen, erhöht es sich von annähernd null für Stickstoff nichtlinear auf ca. 12,5 bei 23,5% Ammoniak.

Der Verlauf des Amplitudenverhältnisses  $A_2/A_3$  mit der Ammoniakkonzentration bei 295 K ist in Abbildung 53 dargestellt. Das Verhältnis steigt zunächst steil an und flacht oberhalb von ca. 5% ab, läuft aber auch zwischen 10% und 23%  $\text{NH}_3$  nicht auf einem konstanten Wert. Dies deutet darauf hin, dass die Frequenzkomponente mit  $2 \cdot \Omega_a$  nicht nur aus dem elektrostriktiven Signalanteil entsteht, der oberhalb von 5%  $\text{NH}_3$  kaum mehr erkennbar ist, sondern auch der thermische Anteil diesen Frequenzanteil erzeugt. Diese Methode verspricht also die Konzentrationsbestimmung für Mischungen oberhalb von 5% Ammoniak. Aufgrund der Fokussierung auf die im vorhergehenden Kapitel diskutierte Diagnostikmethode über das Verhältnis der Signalamplituden, wurde bei der Datenaufnahme der Fokus auf den Konzentrationsbereich unter 5% gelegt. Daher wurde der Bereich zwischen 5% und 23% in größeren Schritten und höhere Konzentrationen als 23% gar nicht vermessen. Es ist daher nötig, für ein vollständiges Modell für das  $\text{N}_2\text{-NH}_3$  Gemisch, weitere Messungen bei größeren  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen durchzuführen. Durch die quadratische Abhängigkeit der LIG-Signalstärke und folglich seiner Komponenten in Gleichung (4.4) entsteht eine Vielzahl von Termen, die mit unterschiedlichen scheinbaren Frequenzkomponenten beitragen bzw. im Fourier-Spektrum auftauchen. Eine genaue Analyse der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Frequenzverhältnisses ist daher kaum möglich. Aus diesem Grunde wird der Verlauf der Daten als Kalibration für die Konzentrationsabhängigkeit genutzt. Aufgrund des abflachenden Verlaufes mit großen  $\text{NH}_3$ -Molenbrüchen können als Ansatz unter anderem eine Exponentialfunktion der Form  $A_2/A_3 = a \cdot x_{\text{NH}_3}^n$  (mit  $n < 1$  eine Wurzelfunktion) oder eine Sättigungsfunktion  $A_2/A_3 = a \cdot (1 - \exp(-b \cdot x_{\text{NH}_3}))$  in Frage kommen. Die Kurven der Anpassungen beider Ansätze sind in Abbildung 53 dargestellt. Beide Funktionen können die Daten in dem experimentell untersuchten Konzentrationsbereich gut abbilden. Die Sättigungsfunktion erreicht mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2 = 0,93$  einen minimal besseren Wert als die Wurzelfunktion ( $R^2 = 0,92$ ). Ein wesentlicher Unterschied beider Modelle liegt in der Extrapolation über 25%  $\text{NH}_3$  hinaus. Die Sättigungsfunktion läuft asymptotisch gegen einen Grenzwert von 14,93. Die Exponentialfunktion (mit dem angepassten Exponenten von  $n = 0,69$ ) hingegen erreicht einen Wert von 35. Durch den somit unklaren Verlauf ist eine Extrapolation auf höhere Konzentrationen nicht möglich. Dies hat Auswirkungen auf die zu erwartende Genauigkeit der

Kalibration für die Konzentrationsauswertung. Während der Konzentrationsbereich bis etwa 10% sich mit beiden Funktionen sicher beschreiben lässt, weist der Bereich bis 23% aufgrund des einen Datenpunktes und des deutlichen Unterschiedes der beiden Modelle in diesem Bereich bereits eine erhöhte Ungenauigkeit auf.

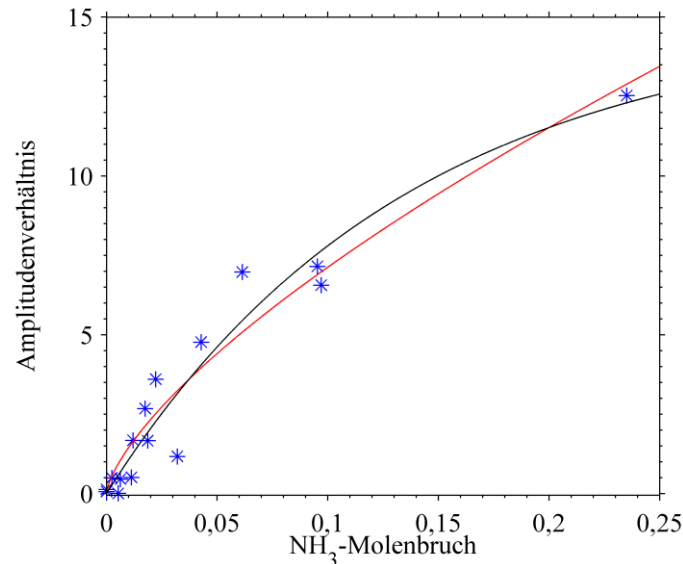


Abbildung 53: Verlauf des Amplitudenverhältnisses  $A_2/A_3$  bei 295 K mit der Ammoniakkonzentration im Gasgemisch. Die Linien stellen Anpassungen der Wurzelfunktion (rot) und der Sättigungsfunktion (schwarz) dar.

Die universelle Beschreibung des Amplitudenverhältnisses als Funktion der Temperatur gestaltet sich aufgrund der gegenüber Raumtemperatur nochmals dünneren Datenlage – es liegen nur Daten für 0% bis 1,75% NH<sub>3</sub> vor – als unmöglich. Die Verläufe für ausgewählte vorhandene Mischungen sind in Abbildung 54 dargestellt. Wie zu erwarten, ist das Verhältnis für das elektrostriktive Signal des reinen Stickstoffs für alle Konzentrationen annähernd null. Abweichungen können sich aus der geringen absoluten Signalintensität und dem daraus resultierenden Rauschen auf dem Fourier-Spektrum ergeben. Sobald Ammoniak in der Mischung vorhanden ist, ergeben sich ansteigende Verläufe für das Amplitudenverhältnis mit der Temperatur. Der Anstieg ist annähernd linear, wie durch die Anpassung mit der Geradengleichung  $A_2/A_3 = a \cdot x + b$  gezeigt ist. Die Steigung der Anpassungsgeraden erscheint oberhalb von 0,63% annähernd konstant. Der Achsenabschnitt steigt gemäß dem in Abbildung 53 gezeigten Verlauf an. Eine allgemeingültige Beschreibung für die Temperatur- und Spezieskonzentrationsabhängigkeit lässt sich allerdings aufgrund der Datenlage nicht aufstellen. Grundsätzlich wäre es hier wünschenswert die Frequenzbeiträge im Fourier-Spektrum mit den Signalbeiträgen aus dem vollständigen Modell für das zeitliche Profil der LIG-Signalintensität in Relation zu setzen um eine analytische Beschreibung der Beiträge herzuleiten.

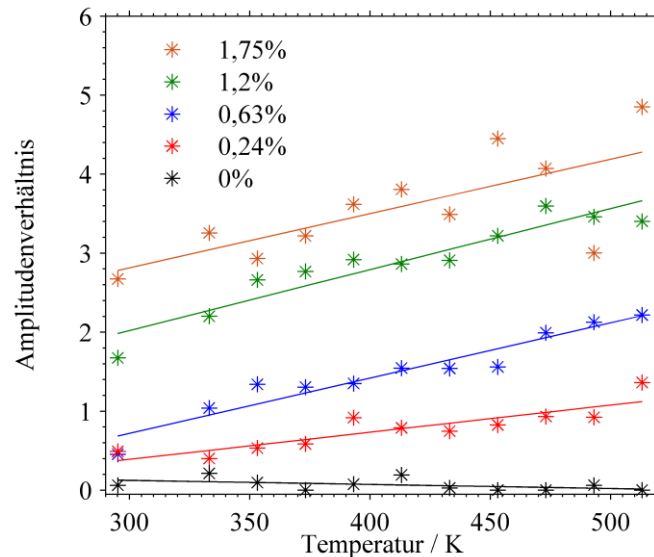


Abbildung 54: Amplitudenverhältnis  $A_2/A_3$  als Funktion der Temperatur für verschiedene Mischungen von Ammoniak und Stickstoff.

#### 4.5 LIGS-Zusammenfassung

Anhand der Gasmischungen  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  und  $\text{NH}_3\text{-N}_2$  wurden einfache Verfahren zur simultanen Temperatur- und Spezieskonzentrationsmessung aus den Verhältnissen verschiedener Signalbeiträge in LIG-Untersuchungen vorgestellt. Die Verfahren zielen darauf ab, einfach erhältliche Parameter auszunutzen und auf die komplexe und zeitaufwendige vollständige Modellierung des Signalprofils zu verzichten. In beiden Ansätzen wird die akustische Frequenz bzw. die damit verknüpfte Schallgeschwindigkeit als einer von zwei benötigten Parametern verwendet. Für die  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  Mischung konnte zusätzlich ein schmaler instantaner Peak als direkte resonante TCFWM identifiziert werden. Da kein thermischer Signalanteil nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass entweder der Absorptionsquerschnitt sehr klein ist oder ein Raman-resonanter Prozess vorliegt. Dennoch lässt sich das Verhalten der Signalintensität des TCFWM Peaks, wie auch der des elektrostriktiven LIEG mit Temperatur und Mischungszusammensetzung, durch analytische Funktionen beschreiben. Dadurch kann das Verhältnis von TCFWM und LIEG zusammen mit der unabhängig bestimmbaren akustischen Frequenz zur simultanen Diagnostik verwendet werden. Durch die physikalische Herleitung der Funktionen lässt sich dieses Verfahren auf andere Systeme übertragen, ohne eine erneute Kalibration mit definierten Gasgemischen durchführen zu müssen.

Für die Untersuchung von Ammoniak in Gemischen mit Stickstoff wird ausgenutzt, dass Ammoniakmoleküle die Anregungswellenlänge von 1064 nm absorbieren. Durch die folgende Thermalisierung tritt ein konzentrationsabhängiger thermischer Signalbeitrag auf. Für dieses System wurden für zwei Konzentrationsfenster verschiedene Auswertungsverfahren vorgestellt.

In einem Bereich von 0 bis etwa 5 % Ammoniak in Stickstoff tritt ein starker Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der LIG-Signalintensität auf. Dieser zeigt sich besonders am Verhältnis der ersten beiden Peaks. Aus dem komplexen physikalischen Modell für den kompletten Signalverlauf konnte ein vereinfachtes Modell abgeleitet werden, das die ersten beiden Peaks gut beschreiben kann. Aufgrund der Herleitung aus dem physikalischen Modell können die Parameter direkt mit den Stoffdaten und den Gaseigenschaften verknüpft werden, sodass diese kalibrationsfrei zur Diagnostik genutzt werden können. Zudem lässt sich das Verfahren bei Kenntnis der Stoffdaten auf andere Moleküle übertragen. Oberhalb von 5%  $\text{NH}_3$  ist die qualitative Änderung des Signalprofils recht gering. Es treten allerdings bis mindestens 23%  $\text{NH}_3$  weiterhin deutliche Veränderungen der Frequenzbeiträge im Fourier-Spektrum des Signalverlaufs auf. Für das Verhältnis der Beiträge wurde eine Kalibrationskurve für die Konzentrations- und die Temperaturabhängigkeit aufgestellt. Somit stehen diese Verfahren für zukünftige Untersuchungen zur Ammoniakeinspritzung zur Verfügung.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung zweier vierwellenmischungsbasierter Messverfahren für die Gasphasen- und Verbrennungsdiagnostik. Die rotations-kohärente anti-Stokes Raman Streuung (RCARS) ist eine etablierte Messtechnik für reaktive Strömungsuntersuchungen. Insbesondere die Einführung zeitaufgelöster RCARS-Untersuchungen mit Femto- und Pikosekundenzeitauflösung eröffnet neue diagnostische Möglichkeiten. Das zeitliche Abklingen der Signalintensität einzelner Rotationslinien erlaubt zusätzlich zur spektralen Information Rückschlüsse auf Druck, Temperatur und Spezieszusammensetzung. Allerdings erfordern diese Verfahren eine genaue Kenntnis des Abklingverhaltens und der damit verknüpften Raman-Linienbreite. Um die Technik auch auf neu entwickelte Messumgebungen wie der Oxyfuel-Verbrennung anwenden zu können wurde in dieser Arbeit daher die selbstverbreiterten Raman-Linienbreiten von Sauerstoff, sowie von Sauerstoff in Luft und in Mischung mit  $\text{CO}_2$  in einem Temperaturbereich von 295 K bis 1900 K untersucht. Hierfür konnte erfolgreich ein Anpassungsverfahren entwickelt werden, dass die Quantenschwebungen der Signalintensität im Zeitbereich auch bei kurzen Abklingzeiten und geringer Signalintensität anpasst. Zudem konnten die Raman-Linienbreiten von  $\text{CO}_2$  in Mischung mit Sauerstoff ermittelt werden. Alle ermittelten Linienbreiten weichen von den bislang verfügbaren und für die Diagnostik benutzten selbstverbreiterten bzw. Q-Zweig Linienbreiten ab. Es konnte gezeigt werden, dass diese Näherungen gegenüber der Verwendung der hier ermittelten korrekten Linienbreiten zu einer Abweichung in den ausgewerteten thermodynamischen Größen führen. Der Katalog an S-Zweig Raman-Linienbreiten steht somit für zukünftige Untersuchungen an Verbrennungsvorgängen, insbesondere an Oxyfuel-Brennern zur Verfügung.

Als nächster Schritt wäre es sinnvoll die bestimmten S-Zweig Raman Linienbreiten für die verschiedenen Mischungen mit Skalierungsmodellen wie dem modifizierten Energielückengesetz (MEG) anzupassen. Hierdurch wären die Daten sehr einfach in vorhandene Berechnungsverfahren von theoretischen Spektrenbibliotheken für Kontouranpassungsroutinen zu implementieren und können so dazu beitragen die Auswertung von RCARS-Untersuchungen hinsichtlich der Genauigkeit der Temperatur und Spezieszusammensetzung zu verbessern, bzw. die durch Verwendung angenäherter Linienbreiten (falscher Zweig, oder reine Selbstverbreiterung) eingeführten Fehler zu beseitigen.

Des Weiteren wäre es wünschenswerte weitere Mischungsverhältnisse der in dieser Arbeit betrachteten Gasmischungen zu untersuchen. Grundsätzlich lassen sich aus den Daten in dieser Arbeit die Fremdverbreitungskoeffizienten bestimmen, allerdings basiert dieses Verfahren nur auf zwei Stützstellen und ist entsprechend ungenau.

Den zweiten Teil der Arbeit bildete die Weiterentwicklung der laserinduzierten Gitter Technik (LIG) im Hinblick auf die simultane Bestimmung zweier thermodynamischer Zustandsgrößen aus derselben Messung. In  $\text{CO}_2$  und Mischungen von  $\text{CO}_2$  in Stickstoff konnte ein zusätzlicher instantaner Signalbeitrag als direkte Zweifarben-Vierwellenmischung (TCFWM) identifiziert werden. Anhaltspunkte lieferten hierfür, neben der Suche nach passenden Resonanzen in Spektrendatenbanken, die experimentell untersuchte Polarisations-, Dichte- und Laserenergieabhängigkeiten der relativen Signalintensität des TCFWM-Peaks zum ersten LIGS-Peak. Durch die genaue Bestimmung des zugrundeliegenden Prozesses konnte ein physikalisches Modell entwickelt werden, das die experimentell bestimmten Verläufe der relativen Signalintensität mit der Mischungszusammensetzung und der Temperatur genau abbilden kann. Zudem konnten Näherungsverfahren für die Vorhersage der Verläufe bei abweichender Konfiguration der Laserpolarisationen aufgezeigt werden. Aufgrund seiner physikalischen Herleitung ist es, bei Kenntnis der entsprechenden Stoffdaten, möglich das Modell kalibrationsfrei zur Beschreibung des TCFWM/LIG-Signalverhältnisses anderer binäre Gasmischungen anzuwenden, sofern diese Beiträge gemeinsam detektiert werden können. In Kombination mit der Schallgeschwindigkeit liegen dadurch zwei einfach erhältliche Messgrößen vor, die zur simultanen Bestimmung von Spezieszusammensetzung und Temperatur genutzt werden können. Um dies zu demonstrieren, wären weitere Untersuchungen an verschiedenen Gasen wünschenswert. Zudem könnte auf diesem Wege ein Katalog an Spezies erstellt werden, die ein solches messbares TCFWM-Signal erzeugen und folglich mit der vorgestellten Methode ausgewertet werden können.

Im Falle, dass das Medium die Pumplaserwellenlänge absorbiert, tritt ein thermischer Signalbeitrag auf. Dies ist bei 1064 nm Pump Lasern z. B. bei Ammoniak der Fall. Der Signalbeitrag des laserinduzierten thermischen Gitters (LITG) stellt neben dem akustischen Signalbeitrag der direkt hinsichtlich der Schallgeschwindigkeit ausgewertet werden kann, eine weitere Messgröße zur Verfügung. Die Genaue Modellierung des gesamten Signalverlaufs ist sehr komplex. Vereinfachte Verfahren basierten bislang in der Regel auf einer Kalibration des Intensitätsverhältnisses der ersten beiden Peaks als Funktion der Mischungszusammensetzung. Demgegenüber konnte in dieser Arbeit aus dem komplexen hydrodynamischen Modell für die Signalintensität eines LIG mit elektrostriktiven und thermischen Anteilen ein vereinfachtes Modell für das Signalprofil der ersten zwei LIGS-Peaks hergeleitet und an den Signalverläufen von Ammoniak-Stickstoff-Gemischen verschiedener Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 295 K und 515 K erfolgreich erprobt werden. Aufgrund der physikalischen Herleitung kann das Verfahren wiederum über Verwendung der passenden Stoffdaten auf andere Moleküle angepasst werden. Mit dieser Methode können Ammoniakkonzentrationen bis ca. 5% in



Stickstoff untersucht werden, da darüber hinaus der erste LIGS-Peak nicht mehr detektierbar ist und somit die Verhältnisbildung nicht mehr möglich ist. Um diese Limitierung zu überwinden, wurde ein zweites Verfahren entwickelt, das die verschiedenen entstehenden Frequenzbeiträge im Fourier-Spektrum des LIGS-Signalverlaufs quantifiziert. Aufgrund der unterschiedlichen zugrundeliegenden Prozesse, Elektrostriktion, bzw. Thermalisierung treten Beiträge mit dem einfachen und dem doppelten der akustischen Frequenz auf. Im elektrostriktiven Fall tritt nur der Beitrag bei doppelter akustischer Frequenz, während im thermischen Gitter der bei einfacher akustischer Frequenz dominiert. Das Verhältnis der Fourier-Amplituden konnte über eine Anpassung erfasst und über eine Kalibration im Konzentrationsbereich bis 10% sicher und bis 23,5% näherungsweise abgebildet werden. Ebenso konnte eine Temperaturabhängigkeit aufgezeigt werden. Da das erste Verfahren der Fokus der Messkampagne war, lagen keine Daten für größere Konzentrationen vor. Hier wäre es also wünschenswert in einer zukünftigen Kampagne den Bereich bis zu reinem Ammoniak zu untersuchen. Zudem wäre es wünschenswert die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Beiträge im Fourier-Spektrum nicht nur durch eine Kalibration beschreiben zu können, sondern, wie in den anderen Verfahren, über eine physikalische Herleitung begründen zu können. Dies ist aufgrund des komplexen hydrodynamischen Modells, das eine Vielzahl von auszuwertenden mathematischen Termen nach sich zieht, sehr herausfordernd.

Grundsätzlich wäre es wünschenswert die Auswerteverfahren auch auf ternäre Mischungen ausweiten zu können. Denkbar wäre eine Mischung aus Stickstoff,  $\text{CO}_2$  und einer absorbierenden Spezies um die TCFWM-, LIEG- und LITG-Anteile relativ zueinander auswerten zu können. Zudem sollte die Anwendbarkeit der Verfahren anhand der Diagnostik technischer Systeme, z. B. zur Untersuchung von Mischungsvorgängen in der Gasphase, überprüft werden.



**6 Literaturverzeichnis**

- [1] K. Calvin, D. Dasgupta, G. Krinner, A. Mukherji, P. W. Thorne, C. Trisos, J. Romero, P. Aldunce, K. Barrett, G. Blanco, et al.  
*Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*  
Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2023)
- [2] B. Metz, O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, L. A. Meyer, eds.  
*IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*  
Cambridge University Press (2005)
- [3] T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliott, S. Khare, R. Rathnam, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. Sheng, et al.  
*An overview on oxyfuel coal combustion – State of the art research and technology development*  
Chem. Eng. Res. Des. **87**, S. 1003–1016 (2009)
- [4] C. Meißner, H. Schneider, E. Sidiropoulos, J. I. Hölzer, T. Heckmann, B. Böhm, A. Dreizler, T. Seeger  
*Investigation on wall and gas temperatures inside a swirled oxy-fuel combustion chamber using thermographic phosphors, O<sub>2</sub> rotational and vibrational CARS*  
Fuel **289**, S. 119787–119796 (2021)
- [5] W. S. Chai, Y. Bao, P. Jin, G. Tang, L. Zhou  
*A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels*  
Renew. Sustain. Energy Rev. **147**, S. 111254 (2021)
- [6] J. S. Cardoso, V. Silva, R. C. Rocha, M. J. Hall, M. Costa, D. Eusébio  
*Ammonia as an energy vector: Current and future prospects for low-carbon fuel applications in internal combustion engines*  
J. Clean. Prod. **296**, S. 126562 (2021)
- [7] A. Goldmann, F. Dinkelacker  
*Approximation of laminar flame characteristics on premixed ammonia/hydrogen/nitrogen/air mixtures at elevated temperatures and pressures*  
Fuel **224**, S. 366–378 (2018)
- [8] D. Erdemir, I. Dincer  
*A perspective on the use of ammonia as a clean fuel: Challenges and solutions*  
Int. J. Energy Res. **45**, S. 4827–4834 (2021)
- [9] C. Brackmann, V. A. Alekseev, B. Zhou, E. Nordström, P.-E. Bengtsson, Z. Li, M. Aldén, A. A. Konnov  
*Structure of premixed ammonia + air flames at atmospheric pressure: Laser diagnostics and kinetic modeling*  
Combust. Flame **163**, S. 370–381 (2016)
- [10] K. Kohse-Höinghaus, R. S. Barlow, M. Aldén, J. Wolfrum  
*Combustion at the focus: Laser diagnostics and control*  
Proc. Combust. Inst. **30**, S. 89–123 (2005)

- [11] A. C. Eckbreth  
*Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*  
Gordon and Breach Publishers (1996), 2. Auflage, Combustion Science and Technology Book Series Nr. 3
- [12] S. Roy, J. R. Gord, A. K. Patnaik  
*Recent advances in coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy: Fundamental developments and applications in reacting flows*  
Prog. Energy Combust. Sci. **36**, S. 280–306 (2010)
- [13] J. Kiefer, P. Ewart  
*Laser diagnostics and minor species detection in combustion using resonant four-wave mixing*  
Prog. Energy Combust. Sci. **37**, S. 525–564 (2011)
- [14] A. Ehn, J. Zhu, X. Li, J. Kiefer  
*Advanced Laser-Based Techniques for Gas-Phase Diagnostics in Combustion and Aerospace Engineering*  
Appl. Spectrosc. **71**, S. 341–366 (2017)
- [15] A. C. Eckbreth  
*BOXCARS: Crossed-beam phase-matched CARS generation in gases*  
Appl. Phys. Lett. **32**, S. 421–423 (1978)
- [16] R. E. Palmer  
*The CARSFT Computer Code Calculating Coherent Anti-Stokes Raman Spectra: User and Programmer Information*  
Sandia National Laboratories (1989) S. SAND89-8206
- [17] E. Magens  
*Nutzung von Rotations-CARS zur Temperatur- und Konzentrationsmessung in Flammen*  
Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1993)
- [18] J. C. Luthe, E. J. Beiting, F. Y. Yueh  
*Algorithms for calculating coherent anti-stokes Raman spectra: Application to several small molecules*  
Comput. Phys. Commun. **42**, S. 73–92 (1986)
- [19] H. Eichler, H. Stahl  
*Time and frequency behavior of sound waves thermally induced by modulated laser pulses*  
J. Appl. Phys. **44**, S. 3429–3435 (1973)
- [20] E. B. Cummings  
*Laser-induced thermal acoustics: Simple accurate gas measurements*  
Opt. Lett. **19**, S. 1361 (1994)
- [21] P. H. Paul, R. L. Farrow, P. M. Danehy  
*Gas-phase thermal-grating contributions to four-wave mixing*  
J. Opt. Soc. Am. B **12**, S. 384 (1995)

- [22] W. Hubschmid, B. Hemmerling  
*Relaxation processes in singlet O<sub>2</sub> analyzed by laser-induced gratings*  
Chem. Phys. **259**, S. 109–120 (2000)
- [23] B. Hemmerling, D. N. Kozlov  
*Collisional relaxation of singlet O<sub>2</sub> in neat gas investigated by laser-induced grating technique*  
Chem. Phys. **291**, S. 213–242 (2003)
- [24] R. C. Hart, R. J. Balla, G. C. Herring  
*Nonresonant referenced laser-induced thermal acoustics thermometry in air*  
Appl. Opt. **38**, S. 577 (1999)
- [25] H. J. L. Van Der Steen, J. D. Black  
*Temperature analysis of Coherent Anti-Stokes Raman spectra using a neural network approach*  
Neural Comput. & Applic. **5**, S. 248–257 (1997)
- [26] C. W. Park, I. Lee, S.-H. Kwon, S.-J. Son, D.-K. Ko  
*Classification of CARS spectral phase retrieval combined with principal component analysis*  
Vib. Spectrosc. **117**, S. 103314 (2021)
- [27] R. Junjuri, A. Saghi, L. Lensu, E. M. Vartiainen  
*Convolutional neural network-based retrieval of Raman signals from CARS spectra*  
Opt. Continuum **1**, S. 1324 (2022)
- [28] Z. Wang, K. O’ Dwyer, R. Muddiman, T. Ward, C. H. Camp, B. M. Hennelly  
*VECTOR: Very deep convolutional autoencoders for non-resonant background removal in broadband coherent anti-Stokes Raman scattering*  
J. Raman Spectrosc. **53**, S. 1081–1093 (2022)
- [29] S. Schlamp, H. G. Hornung, E. B. Cummings  
*Neural network data analysis for laser-induced thermal acoustics*  
Meas. Sci. Technol. **11**, S. 784–794 (2000)
- [30] T. Zhao, P. Ding, Y. Wang, R. Yang, S. Yan, M. Zhuzou, S. Sun, Z. Liu, B. Hu  
*Deep learning assisted pressure measurements using femtosecond laser-induced grating scattering technique*  
J. Phys. D: Appl. Phys. **57**, S. 155201 (2024)
- [31] M. Koebel, M. Elsener, M. Kleemann  
*Urea-SCR: A promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive Diesel engines*  
Catal. Today **59**, S. 335–345 (2000)
- [32] D. W. Fickel, E. D’Addio, J. A. Lauterbach, R. F. Lobo  
*The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites*  
Appl. Catal., B **102**, S. 441–448 (2011)

- [33] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, T. Vegge  
*Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities*  
J. Mater. Chem. **18**, S. 2304 (2008)
- [34] K. E. Lamb, M. D. Dolan, D. F. Kennedy  
*Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification*  
Int. J. Hydrog. Energy **44**, S. 3580–3593 (2019)
- [35] C. Duynslaegher, H. Jeanmart, J. Vandooren  
*Ammonia combustion at elevated pressure and temperature conditions*  
Fuel **89**, S. 3540–3545 (2010)
- [36] L. Piela  
*Ideas of Quantum Chemistry*  
Elsevier (2007), 1. Auflage
- [37] G. Herzberg, G. Herzberg  
*Spectra of Diatomic Molecules*  
van Nostrand (1987), 2. Auflage, Molecular Spectra and Molecular Structure Nr. 1
- [38] J. L. Dunham  
*The Energy Levels of a Rotating Vibrator*  
Phys. Rev. **41**, S. 721–731 (1932)
- [39] J. M. Hollas  
*Modern Spectroscopy*  
J. Wiley (2004) 4. Auflage
- [40] M. Schenk, T. Seeger, A. Leipertz  
*Time-resolved CO<sub>2</sub> thermometry for pressures as great as 5 MPa by use of pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering*  
Appl. Opt. **44**, S. 6526–6536 (2005)
- [41] G. Herzberg  
*Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*  
Krieger Publ (1991), 2. Auflage, Nachgedruckte Auflage mit Korrekturen, Molecular Spectra and Molecular Structure Nr. 3
- [42] G. Herzberg  
*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*  
Krieger Publishing Company (1991), 1. Auflage, Nachgedruckte Auflage mit Korrekturen, Molecular Spectra and Molecular Structure Nr. 2
- [43] J. T. Hougen  
*The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules*  
Nat. Bur. Stand. Monogr. **115**, S. 1–52 (1970)

- [44] E. E. Nikitin, R. N. Zare  
*Correlation diagrams for Hund's coupling cases in diatomic molecules with high rotational angular momentum*  
Mol. Phys. **82**, S. 85–100 (1994)
- [45] H. A. Kramers  
*Zur Struktur der Multipllett-S-Zustände in zweiatomigen Molekülen. I*  
Z. Phys. **53**, S. 422–428 (1929)
- [46] R. L. Abrams, R. C. Lind  
*Degenerate four-wave mixing in absorbing media*  
Opt. Lett. **2**, S. 94 (1978)
- [47] J. F. Lam, R. L. Abrams  
*Theory of nonlinear optical coherences in resonant degenerate four-wave mixing*  
Phys. Rev. A **26**, S. 1539–1548 (1982)
- [48] P. P. Radi, H.-M. Frey, B. Mischler, A. P. Tzannis, P. Beaud, T. Gerber  
*Stimulated emission pumping of OH and NH in flames by using two-color resonant four-wave mixing*  
Chem. Phys. Lett. **265**, S. 271–276 (1997)
- [49] B. Hemmerling, P. Radi, A. Stampanoni-Panariello, A. Kouzov, D. Kozlov  
*Novel non-linear optical techniques for diagnostics: Laser-induced gratings and two-colour four-wave mixing*  
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics **2**, S. 1001–1012 (2001)
- [50] B. Hemmerling, A. Stampanoni-Panariello  
*Investigation of soot by two-colour four-wave mixing*  
Chemosphere **42**, S. 647–653 (2001)
- [51] H. J. Eichler, P. Günter, D. W. Pohl  
*Laser-Induced Dynamic Gratings*  
Springer Berlin, Heidelberg (1986), Springer Series in Optical Sciences
- [52] S. Williams, E. A. Rohlfing, L. A. Rahn, R. N. Zare  
*Two-color resonant four-wave mixing: Analytical expressions for signal intensity*  
J. Chem. Phys. **106**, S. 3090–3102 (1997)
- [53] E. Hecht, K. Lippert  
*Optik*  
Walter de Gruyter, GmbH (2018), 7. Auflage, De Gruyter Studium
- [54] Owyong, Adelbert  
*The origins of the nonlinear refractive indices of liquids and glasses*  
Dissertation, California Institute of Technology (1972)
- [55] R. W. Hellwarth  
*Third-order optical susceptibilities of liquids and solids*  
Prog. Quantum. Electron. **5**, S. 1–68 (1977)

- [56] M. A. Yuratich, D. C. Hanna  
*Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS): Selection rules, depolarization ratios and rotational structure*  
Mol. Phys. **33**, S. 671–682 (1977)
- [57] M. A. Yuratich  
*Effects of laser linewidth on coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*  
Mol. Phys. **38**, S. 625–655 (1979)
- [58] T. Seeger  
*Moderne Aspekte der linearen und nichtlinearen Raman-Streuung zur Bestimmung thermodynamischer Zustandsgrößen in der Gasphase*  
Habilitationsschrift, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2006)
- [59] L. A. Rahn, L. J. Zych, P. L. Mattern  
*Background-free CARS studies of carbon monoxide in a flame*  
Opt. Commun. **30**, S. 249–252 (1979)
- [60] A. C. Eckbreth, R. J. Hall  
*CARS Concentration Sensitivity With and Without Nonresonant Background Suppression*  
Combust. Sci. Technol. **25**, S. 175–192 (1981)
- [61] F. Vestin, M. Afzelius, P.-E. Bengtsson  
*Development of rotational CARS for combustion diagnostics using a polarization approach*  
Proc. Combust. Inst. **31**, S. 833–840 (2007)
- [62] S. Roy, J. D. Miller, M. N. Slipchenko, P. S. Hsu, J. G. Mance, T. R. Meyer, J. R. Gord  
*100-ps-pulse-duration, 100-J burst-mode laser for kHz–MHz flow diagnostics*  
Opt. Lett. **39**, S. 6462 (2014)
- [63] M. N. Slipchenko, T. R. Meyer, S. Roy  
*Advances in burst-mode laser diagnostics for reacting and nonreacting flows*  
Proc. Combust. Inst. **38**, S. 1533–1560 (2021)
- [64] T. Seeger, J. Kiefer, Y. Gao, B. D. Patterson, C. J. Kliewer, T. B. Settersten  
*Suppression of Raman-resonant interferences in rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy using time-delayed picosecond probe pulses*  
Opt. Lett. **35**, S. 2040–2042 (2010)
- [65] T. Seeger, J. Kiefer, A. Leipertz, B. D. Patterson, C. J. Kliewer, T. B. Settersten  
*Picosecond time-resolved pure-rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy for N<sub>2</sub> thermometry*  
Opt. Lett. **34**, S. 3755–3757 (2009)
- [66] C. J. Kliewer, Y. Gao, T. Seeger, J. Kiefer, B. D. Patterson, T. B. Settersten  
*Picosecond time-resolved pure-rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in sooting flames*  
Proc. Combust. Inst. **33**, S. 831–838 (2011)



- [67] J. D. Miller, S. Roy, J. R. Gord, T. R. Meyer  
*Communication: Time-domain measurement of high-pressure N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> self-broadened linewidths using hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering*  
J. Chem. Phys. **135**, S. 201104 (2011)
- [68] T. Y. Chen, S. A. Steinmetz, B. D. Patterson, A. W. Jasper, C. J. Kliewer  
*Direct observation of coherence transfer and rotational-to-vibrational energy exchange in optically centrifuged CO<sub>2</sub> super-rotors*  
Nat. Commun. **14**, S. 3227 (2023)
- [69] A. Hosseinnia, M. Raveesh, A. Dominguez, M. Ruchkina, M. Linne, J. Bood  
*Single-shot coherent control of molecular rotation by fs/ns rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*  
Opt. Express **30**, S. 32204 (2022)
- [70] A. Hosseinnia, M. Raveesh, A. Dominguez, M. Ruchkina, J. Bood  
*Femtosecond rotational CARS with quantum control of molecular rotation in Optical Sensors and Sensing Congress 2022 (AIS, LACSEA, Sensors, ES)*, Optica Publishing Group (2022), S. p. LM2B.2
- [71] E. Nordström, A. Hosseinnia, C. Brackmann, J. Bood, P.-E. Bengtsson  
*Raman linewidth measurements using time-resolved hybrid picosecond/nanosecond rotational CARS*  
Opt. Lett. **40**, S. 5718–5721 (2015)
- [72] A. Hosseinnia, M. Ruchkina, P. Ding, P.-E. Bengtsson, J. Bood  
*Simultaneous temporally and spectrally resolved Raman coherences with single-shot fs/ns rotational CARS*  
Opt. Lett. **45**, S. 308 (2020)
- [73] J. E. Retter, M. Koll, C. E. Dedic, P. M. Danehy, D. R. Richardson, S. P. Kearney  
*Hybrid time–frequency domain dual-probe coherent anti-Stokes Raman scattering for simultaneous temperature and pressure measurements in compressible flows via spectral fitting*  
Appl. Opt. **62**, S. 50 (2023)
- [74] Y. Gao, A. Bohlin, T. Seeger, P.-E. Bengtsson, C. J. Kliewer  
*In situ determination of N<sub>2</sub> broadening coefficients in flames for rotational CARS thermometry*  
Proc. Combust. Inst. **34**, S. 3637–3644 (2013)
- [75] B. D. Patterson, Y. Gao, T. Seeger, C. J. Kliewer  
*Split-probe hybrid femtosecond/picosecond rotational CARS for time-domain measurement of S-branch Raman linewidths within a single laser shot*  
Opt. Lett. **38**, S. 4566–4569 (2013)
- [76] O. Yue, M. T. Bremer, D. Pestov, J. R. Gord, S. Roy, M. Dantus  
*Single-Shot Gas-Phase Thermometry by Time-to-Frequency Mapping of Coherence Dephasing*  
J. Phys. Chem. A **116**, S. 8138–8141 (2012)

- [77] D. R. Richardson, R. P. Lucht, W. D. Kulatilaka, S. Roy, J. R. Gord  
*Chirped-probe-pulse femtosecond coherent anti-Stokes Raman scattering concentration measurements*  
J. Opt. Soc. Am. B **30**, S. 188 (2013)
- [78] W. D. Kulatilaka, P. S. Hsu, H. U. Stauffer, J. R. Gord, S. Roy  
*Direct measurement of rotationally resolved  $H_2$  Q-branch Raman coherence lifetimes using time-resolved picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering*  
Appl. Phys. Lett. **97**, S. 081112 (2010)
- [79] C. J. Kliwer, A. Bohlin, E. Nordström, B. D. Patterson, P.-E. Bengtsson, T. B. Settersten  
*Time-domain measurements of S-branch  $N_2$ - $N_2$  Raman linewidths using picosecond pure rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*  
Appl. Phys. B **108**, S. 419–426 (2012)
- [80] S. P. Kearney, D. R. Richardson, J. E. Retter, C. E. Dedic, P. M. Danehy  
*Simultaneous Temperature/Pressure Monitoring in Compressible Flows using Hybrid fs/ps Pure-Rotational CARS*  
in *AIAA Scitech 2020 Forum*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2020)
- [81] S. P. Kearney, P. M. Danehy  
*Pressure measurements using hybrid femtosecond/picosecond rotational coherent anti-Stokes Raman scattering*  
Opt. Lett. **40**, S. 4082 (2015)
- [82] D. R. Richardson, S. P. Kearney, S. J. Beresh  
*Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy in a Cold-Flow Hypersonic Wind Tunnel for Simultaneous Pressure and Temperature Measurements*  
in *AIAA SCITECH 2022 Forum*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2022)
- [83] D. R. Richardson, J. E. Retter, S. P. Kearney, S. J. Beresh  
*Gas-Phase Pressure and Temperature Measurements in a Cold-Flow Hypersonic Wind Tunnel via Femtosecond Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*  
in *AIAA SCITECH 2023 Forum*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2023)
- [84] L. Castellanos, F. Mazza, A. Bohlin  
*Water vapor in hydrogen flames measured by time-resolved collisional dephasing of the pure-rotational  $N_2$  CARS signal*  
Proc. Combust. Inst. S. S1540748922003601 (2022)
- [85] R. G. Gordon  
*Semiclassical Theory of Spectra and Relaxation in Molecular Gases*  
J. Chem. Phys. **45**, S. 1649–1655 (1966)
- [86] A. Bohlin, F. Vestin, P. Joubert, J. Bonamy, P. Bengtsson  
*Improvement of rotational CARS thermometry in fuel-rich hydrocarbon flames by inclusion of  $N_2$ - $H_2$  Raman line widths*  
J. Raman Spectrosc. **40**, S. 788–794 (2009)

- [87] A. Bohlin, F. Vestin, J. Bonamy, P. Joubert, P.-E. Bengtsson  
*Rotational CARS N<sub>2</sub> thermometry: Validation experiments for the influence of nitrogen spectral line broadening by hydrogen*  
J. Raman Spectrosc. **41**, S. 875–881 (2010)
- [88] L. Martinsson, P.-E. Bengtsson, M. Aldén, S. Kröll, J. Bonamy  
*A test of different rotational Raman linewidth models: Accuracy of rotational coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry in nitrogen from 295 to 1850 K*  
J. Chem. Phys. **99**, S. 2466–2477 (1993)
- [89] J. Bonamy, D. Robert  
*Atom-atom potential in rotational line broadening for molecular gases: Application to CO lines broadened by CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and NO*  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **16**, S. 185–190 (1976)
- [90] D. Robert, J. Bonamy  
*Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations*  
J. Phys. France **40**, S. 923–943 (1979)
- [91] J. Buldyreva, J. Bonamy, M. C. Weikl, F. Beyrau, T. Seeger, A. Leipertz, F. Vestin, M. Afzelius, J. Bood, P.-E. Bengtsson  
*Linewidth modelling of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures tested by rotational CARS measurements*  
J. Raman Spectrosc. **37**, S. 647–654 (2006)
- [92] M. Afzelius, P.-E. Bengtsson, J. Bood, J. Bonamy, F. Chaussard, H. Berger, T. Dreier  
*Dual-broadband rotational CARS modelling of nitrogen at pressures up to 9 MPa. II. Rotational Raman line widths*  
Appl. Phys. B **75**, S. 771–778 (2002)
- [93] G. Millot, R. Saint-Loup, J. Santos, R. Chaux, H. Berger, J. Bonamy  
*Collisional effects in the stimulated Raman Q branch of O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>*  
J. Chem. Phys. **96**, S. 961–971 (1992)
- [94] G. Millot, B. Lavorel, R. Saint-Loup, H. Berger  
*Rétrécissement collisionnel dans N<sub>2</sub> mis en évidence par diffusion Raman stimulée*  
J. Phys. France **46**, S. 1925–1936 (1985)
- [95] B. Lavorel, R. Chaux, R. Saint-Loup, H. Berger  
*Self-density frequency shift measurements of Raman N<sub>2</sub> Q-branch transitions*  
Opt. Commun. **62**, S. 25–28 (1987)
- [96] J. Bonamy, D. Robert, J. M. Hartmann, M. L. Gonze, R. Saint-Loup, H. Berger  
*Line broadening, line shifting, and line coupling effects on N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O stimulated Raman spectra*  
J. Chem. Phys. **91**, S. 5916–5925 (1989)
- [97] G. Rouillé, G. Millot, R. Saint-Loup, H. Berger  
*High-resolution stimulated Raman spectroscopy of O<sub>2</sub>*  
J. Mol. Spectrosc. **154**, S. 372–382 (1992)

- [98] V. Alekseyev, A. Grasiuk, V. Ragulsky, I. Sobel'man, F. Faizulov  
*Stimulated Raman scattering in gases and gain pressure dependence*  
IEEE J. Quantum Electron. **4**, S. 654–656 (1968)
- [99] A. Bohlin, E. Nordström, B. D. Patterson, P.-E. Bengtsson, C. J. Kliewer  
*Direct measurement of S-branch  $N_2$ - $H_2$  Raman linewidths using time-resolved pure rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*  
J. Chem. Phys. **137**, S. 074302 (2012)
- [100] S. Roy, P. S. Hsu, N. Jiang, J. R. Gord, W. D. Kulatilaka, H. U. Stauffer, J. R. Gord  
*Direct measurements of collisionally broadened Raman linewidths of  $CO_2$  S-branch transitions*  
J. Chem. Phys. **138**, S. 024201 (2013)
- [101] P. S. Hsu, H. U. Stauffer, N. Jiang, J. R. Gord, S. Roy  
*Direct measurements of collisional Raman line broadening in the S-branch transitions of acetylene ( $C_2H_2$ )*  
J. Chem. Phys. **139**, S. 154201 (2013)
- [102] T. L. Courtney, C. J. Kliewer  
*Rotational coherence beating in molecular oxygen: Coupling between electronic spin and nuclear angular momenta*  
J. Chem. Phys. **149**, S. 234201 (2018)
- [103] C. Meißner, J. I. Hölzer, T. Seeger  
*Determination of  $N_2$ - $N_2$  and  $N_2$ - $O_2$  S-branch Raman linewidths using time-resolved picosecond pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering*  
Appl. Opt. **58**, S. C47–C54 (2019)
- [104] N. Jiang, S. Roy, P. S. Hsu, J. R. Gord  
*Direct measurement of  $CO_2$  S-branch Raman linewidths broadened by  $O_2$ , Ar, and  $C_2H_4$*   
Appl. Opt. **58**, S. C55–C60 (2019)
- [105] T. Y. Chen, C. J. Kliewer, B. M. Goldberg, E. Kolemen, Y. Ju  
*Time-domain modelling and thermometry of the  $CH_4$   $v_1$  Q-branch using hybrid femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering*  
Combust. Flame **224**, S. 183–195 (2021)
- [106] J. E. Retter, M. Koll, D. R. Richardson, S. P. Kearney  
*Time-domain self-broadened and air-broadened nitrogen S-branch Raman linewidths at 80–200 K recorded in an underexpanded jet*  
J. Chem. Phys. **156**, S. 194201 (2022)
- [107] S. A. J. Druet, B. Attal, T. K. Gustafson, J. P. Taran  
*Electronic resonance enhancement of coherent anti-Stokes Raman scattering*  
Phys. Rev. A **18**, S. 1529–1557 (1978)
- [108] T. Doerk, P. Jauernik, S. Hädrich, B. Pfelzer, J. Uhlenbusch  
*Resonance enhanced CARS applied to the CH radical*  
Opt. Commun. **118**, S. 637–647 (1995)

- [109] S. Naik, N. Chai, W. Kulatilaka, N. Laurendeau, R. Lucht, S. Roy, J. Gord  
*Electronic-Resonance-Enhanced (ERE) Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Detection of Minor Species in Reacting Flows*  
in *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2007)
- [110] A. K. Patnaik, S. Roy, R. P. Lucht, J. R. Gord  
*Collisional effects on molecular dynamics in electronic-resonance-enhanced CARS*  
*J. Mod. Opt.* **55**, S. 3263–3272 (2008)
- [111] A. C. Eckbreth, T. J. Anderson  
*Dual broadband CARS for simultaneous, multiple species measurements*  
*Appl. Opt.* **24**, S. 2731 (1985)
- [112] S. P. Kearney, K. Frederickson, T. W. Grasser  
*Dual-pump coherent anti-Stokes Raman scattering thermometry in a sooting turbulent pool fire*  
*Proc. Combust. Inst.* **32**, S. 871–878 (2009)
- [113] M. C. Weikl, T. Seeger, R. Hierold, A. Leipertz  
*Dual-pump CARS measurements of  $N_2$ ,  $H_2$  and  $CO$  in a partially premixed flame*  
*J. Raman Spectrosc.* **38**, S. 983–988 (2007)
- [114] F. Beyrau, T. Seeger, A. Malarski, A. Leipertz  
*Determination of temperatures and fuel/air ratios in an ethene–air flame by dual-pump CARS*  
*J. Raman Spectrosc.* **34**, S. 946–951 (2003)
- [115] C. J. Kliewer, Y. Gao, T. Seeger, B. D. Patterson, R. L. Farrow, T. B. Settersten  
*Quantitative one-dimensional imaging using picosecond dual-broadband pure-rotational coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*  
*Appl. Opt.* **50**, S. 1770 (2011)
- [116] R. J. Hall, J. F. Verdick, A. C. Eckbreth  
*Pressure-induced narrowing of the CARS spectrum of  $N_2$*   
*Opt. Commun.* **35**, S. 69–75 (1980)
- [117] Y. Gao, T. Seeger, A. Leipertz  
*Development of temperature evaluation of pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering (RCARS) spectra influenced by spatial averaging effects*  
*Proc. Combust. Inst.* **35**, S. 3715–3722 (2015)
- [118] A. Bohlin, B. D. Patterson, C. J. Kliewer  
*Communication: Simplified two-beam rotational CARS signal generation demonstrated in 1D*  
*J. Chem. Phys.* **138**, S. 081102 (2013)
- [119] D. A. Greenhalgh  
*Comments on the use of BOXCARs for gas-phase CARS spectroscopy*  
*J. Raman Spectrosc.* **14**, S. 150–153 (1983)

- [120] W. C. Moore, A. Kim, R. J. Thompson, C. E. Dedic  
*High resolution coherent anti-Stokes Raman scattering to study supersonic combustion in AIAA SCITECH 2022 Forum*, American Institute of Aeronautics and Astronautics (2022)
- [121] L. A. Rahn, R. E. Palmer  
*Studies of nitrogen self-broadening at high temperature with inverse Raman spectroscopy*  
J. Opt. Soc. Am. B **3**, S. 1164–1169 (1986)
- [122] R. Englman, J. Jortner  
*The energy gap law for radiationless transitions in large molecules*  
Mol. Phys. **18**, S. 145–164 (1970)
- [123] M. Schenk, T. Seeger, A. Leipertz  
*Simultaneous temperature and relative O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> concentration measurements by single-shot pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering for pressures as great as 5 MPa*  
Appl. Opt. **39**, S. 6918 (2000)
- [124] M. Woyde, W. Stricker  
*The application of CARS for temperature measurements in high pressure combustion systems*  
Appl. Phys. B **50**, S. 519–525 (1990)
- [125] S. P. Kearney, D. K. Lauriola, H. U. Stauffer, P. Hsu, N. Jiang, V. Athmanathan, T. R. Meyer, S. Roy  
*Analysis of picosecond coherent anti-Stokes Raman spectra for gas-phase diagnostics*  
J. Opt. Soc. Am. B **40**, S. 1611 (2023)
- [126] S. Schlüter, T. Seeger, N. Popovska-Leipertz, A. Leipertz  
*Laserbasierte On-line-Analyse von Biogasen mit einer Raman-Sonde*  
TM. Tech. Mess. **81**, S. 546–553 (2014)
- [127] T. Seeger, S. Schlüter, G. Lukyanov  
*Potentials of Raman based sensor system for an online analysis of human inhale and exhale*  
Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt. **15** S. 976–983 (2015)
- [128] S. Schlüter, F. Krischke, N. Popovska-Leipertz, T. Seeger, G. Breuer, C. Jeleazcov, J. Schüttler, A. Leipertz  
*Demonstration of a signal enhanced fast Raman sensor for multi-species gas analyses at a low pressure range for anesthesia monitoring: Raman sensor for multi-species gas analyses*  
J. Raman Spectrosc. **46**, S. 708–715 (2015)
- [129] A. A. Milner, A. Korobenko, V. Milner  
*Coherent spin-rotational dynamics of oxygen superrotors*  
New J. Phys. **16**, S. 093038 (2014)

- [130] C. Meißner  
*Innovative Weiterentwicklung der CARS-Spektroskopie zur Analyse reaktiver Strömungen auch unter technisch schwierigen Randbedingungen*  
Dissertation, Universität Siegen (2022)
- [131] M. Schenk, T. Seeger, A. Leipertz  
*Near-resonance enhanced  $O_2$  detection for dual-broadband pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering with an ultraviolet-visible setup at 266 nm*  
Appl. Opt. **44**, S. 4157–4165 (2005)
- [132] D. L. Renschler, J. L. Hunt, T. K. McCubbin, S. R. Polo  
*Triplet structure of the rotational Raman spectrum of oxygen*  
J. Mol. Spectrosc. **31**, S. 173–176 (1969)
- [133] M. Bérard, P. Lallemand, J. P. Cebe, M. Giraud  
*Experimental and theoretical analysis of the temperature dependence of rotational Raman linewidths of oxygen*  
J. Chem. Phys. **78**, S. 672–687 (1983)
- [134] K. W. Brown, N. H. Rich, J. W. Nibler  
*High resolution rotational CARS spectrum of oxygen*  
J. Mol. Spectrosc. **151**, S. 482–492 (1992)
- [135] G. Millot, B. Lavorel, G. Fanjoux  
*Pressure broadening, shift, and interference effect for a multiplet line in the rovibrational anisotropic stimulated Raman spectrum of molecular oxygen*  
J. Mol. Spectrosc. **176**, S. 211–218 (1996)
- [136] K. S. Jammu, G. E. St. John, H. L. Welsh  
*Pressure broadening of the rotational Raman lines of some simple gases*  
Can. J. Phys. **44**, S. 797–814 (1966)
- [137] J. P. Looney, G. J. Rosasco  
*Semiclassical calculation of self-broadening in  $O_2$ ,  $N_2$ , and CO Raman spectra*  
J. Chem. Phys. **95**, S. 2379–2390 (1991)
- [138] Y. Ouazzany, J. P. Boquillon, B. Lavorel  
*Study of collisional broadening in oxygen lines by high-resolution coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*  
Can. J. Phys. **65**, S. 1588–1593 (1987)
- [139] J. Bonamy, L. Bonamy, D. Robert, M. L. Gonze, G. Millot, B. Lavorel, H. Berger  
*Rotational relaxation of nitrogen in ternary mixtures  $N_2$ - $CO_2$ - $H_2O$ : Consequences in coherent anti-Stokes Raman spectroscopy thermometry*  
J. Chem. Phys. **94**, S. 6584–6589 (1991)
- [140] H. G. M. Edwards, D. A. Long, S. W. Webb  
*Line widths in the pure rotational Raman spectra of nitrogen, oxygen and hydrogen broadened by foreign gases*  
J. Raman Spectrosc. **19**, S. 457–461 (1988)

- [141] C. Meißner, J. I. Hölzer, T. Seeger  
*Determination of  $N_2$ - $N_2$  and  $N_2$ - $O_2$  S-branch Raman linewidths using time-resolved picosecond pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering*  
Appl. Opt. **58**, S. C47–C54 (2019)
- [142] P. S. Hsu, H. U. Stauffer, N. Jiang, J. R. Gord, S. Roy  
*Direct measurements of collisional Raman line broadening in the S-branch transitions of CO perturbed by CO,  $N_2$ , and  $CO_2$*   
Appl. Opt. **58**, S. C1–C6 (2019)
- [143] K. Altmann, W. Klöckner, G. Strey  
*Der Intensitätsverlauf im reinen Rotations-Raman-Spektrum von  $CO_2$  und  $N_2O$  unter Berücksichtigung des  $01^10$ -Niveaus / Intensity Distribution in Pure Rotational Raman Spectra of  $CO_2$  and  $N_2$  Taking into Account Contributions from the  $01^10$  State*  
Z. Naturforsch. A **31**, S. 1311–1317 (1976)
- [144] H. Finsterhölzl, J. G. Hochenbleicher, G. Strey  
*Intensity distribution in pure rotational Raman spectra of linear molecules in the ground and vibrational II states application to acetylene*  
J. Raman Spectrosc. **6**, S. 13–19 (1977)
- [145] L. S. Rothman, R. L. Hawkins, R. B. Wattson, R. R. Gamache  
*Energy levels, intensities, and linewidths of atmospheric carbon dioxide bands*  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **48**, S. 537–566 (1992)
- [146] J. I. Hölzer, C. Meißner, T. Seeger  
*Improvement of the coherent model function for S-branch Raman linewidth determination in oxygen*  
Appl. Opt. **60**, S. C76 (2021)
- [147] L. Rosenmann, J. M. Hartmann, M. Y. Perrin, J. Taine  
*Accurate calculated tabulations of IR and Raman  $CO_2$  line broadening by  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  in the 300–2400-K temperature range*  
Appl. Opt. **27**, S. 3902 (1988)
- [148] M. Schenk, T. Seeger, A. Leipertz  
*Simultaneous and time-resolved temperature and relative  $CO_2$ - $N_2$  and  $O_2$ - $CO_2$ - $N_2$  concentration measurements with pure rotational coherent anti-Stokes Raman scattering for pressures as great as 5 MPa*  
Appl. Opt. **44**, S. 5582–5593 (2005)
- [149] P. M. Danehy, E. J. Friedman-Hill, R. P. Lucht, R. L. Farrow  
*The effects of collisional quenching on degenerate four-wave mixing*  
Appl. Phys. B **57**, S. 243–248 (1993)
- [150] P. Shah, L. M. Le Page, B. A. O. Williams  
*Development and characterization of PILOT: A transportable instrument for laser-induced grating spectroscopy*  
Opt. Express **31**, S. 5872 (2023)



- [151] W. Hubschmid, B. Hemmerling, A. Stampanoni-Panariello  
*Rayleigh and Brillouin modes in electrostrictive gratings*  
J. Opt. Soc. Am. B **12**, S. 1850 (1995)
- [152] H. J. Eichler  
*Laser-induced Grating Phenomena*  
Optica Acta: International Journal of Optics **24**, S. 631–642 (1977)
- [153] R. Stevens, P. Ewart  
*Single-shot measurement of temperature and pressure using laser-induced thermal gratings with a long probe pulse*  
Appl. Phys. B **78**, S. 111–117 (2004)
- [154] P. M. Danehy, P. H. Paul, R. L. Farrow  
*Thermal-grating contributions to degenerate four-wave mixing in nitric oxide*  
J. Opt. Soc. Am. B **12**, S. 1564 (1995)
- [155] D. N. Kozlov, V. D. Kobtsev, O. M. Stel'makh, V. V. Smirnov, E. V. Stepanov  
*Determination of local concentration of H<sub>2</sub>O molecules and gas temperature in the process of hydrogen – oxygen gas mixture heating by means of linear and nonlinear laser spectroscopy*  
Quantum Electron. **43**, S. 79–86 (2013)
- [156] B. Hemmerling, D. N. Kozlov, O. M. Stel'makh, B. Attal-Trétout  
*Diagnostics of water-containing gas mixtures using thermal laser-induced gratings*  
Chem. Phys. **320**, S. 103–117 (2006)
- [157] A. Stampanoni-Panariello, B. Hemmerling, W. Hubschmid  
*Temperature measurements in gases using laser-induced electrostrictive gratings*  
Appl. Phys. B **67**, S. 125–130 (1998)
- [158] B. Hemmerling, D. N. Kozlov, A. Stampanoni-Panariello  
*Temperature and flow-velocity measurements by use of laser-induced electrostrictive gratings*  
Opt. Lett. **25**, S. 1340 (2000)
- [159] A. Stampanoni-Panariello, D. N. Kozlov, P. P. Radi, B. Hemmerling  
*Gas-phase diagnostics by laser-induced gratings II. Experiments*  
Appl. Phys. B **81**, S. 113–129 (2005)
- [160] F. J. Förster, S. Baab, G. Lamanna, B. Weigand  
*Temperature and velocity determination of shock-heated flows with non-resonant heterodyne laser-induced thermal acoustics*  
Appl. Phys. B **121**, S. 235–248 (2015)
- [161] M. Ruchkina, D. Hot, P. Ding, A. Hosseinnia, P.-E. Bengtsson, Z. Li, J. Bood, A.-L. Sahlberg  
*Laser-induced thermal grating spectroscopy based on femtosecond laser multi-photon absorption*  
Sci. Rep. **11**, S. 9829 (2021)

- [162] A. Luers, A.-L. Sahlberg, S. Hochgreb, P. Ewart  
*Flame thermometry using laser-induced-grating spectroscopy of nitric oxide*  
Appl. Phys. B **124**, (2018)
- [163] A. Hayakawa, Y. Gao, S. Lowe, S. Hochgreb  
*Quantitative Temperature Measurement of Toluene/air Mixture using Laser Induced Thermal Grating Spectroscopy (LITGS)*  
The Proceedings of Mechanical Engineering Congress, Japan **2016**, S. G0600101 (2016)
- [164] F. De Domenico, T. F. Guiberti, S. Hochgreb, W. L. Roberts, G. Magnotti  
*Temperature and water measurements in flames using 1064 nm Laser-Induced Grating Spectroscopy (LIGS)*  
Combust. Flame **205**, S. 336–344 (2019)
- [165] A. Hayakawa, T. Yamagami, K. Takeuchi, Y. Higuchi, T. Kudo, S. Lowe, Y. Gao, S. Hochgreb, H. Kobayashi  
*Quantitative measurement of temperature in oxygen enriched CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> premixed flames using Laser Induced Thermal Grating Spectroscopy (LITGS) up to 1.0 MPa*  
Proc. Combust. Inst. **37**, S. 1427–1434 (2019)
- [166] D. Hot, A. Sahlberg, M. Alden, Z. Li  
*Investigation of laser-induced grating spectroscopy of O<sub>2</sub> for accurate temperature measurements towards applications in harsh environments*  
J Raman Spectrosc **52**, S. 1569–1581 (2021)
- [167] B. Williams, M. Edwards, R. Stone, J. Williams, P. Ewart  
*High precision in-cylinder gas thermometry using Laser Induced Gratings: Quantitative measurement of evaporative cooling with gasoline/alcohol blends in a GDI optical engine*  
Combust. Flame **161**, S. 270–279 (2014)
- [168] A.-L. Sahlberg, A. Luers, C. Willman, B. A. O. Williams, P. Ewart  
*Pressure measurement in combusting and non-combusting gases using laser-induced grating spectroscopy*  
Appl. Phys. B **125**, (2019)
- [169] C. Willman, L. M. Le Page, P. Ewart, B. A. O. Williams  
*Pressure measurement in gas flows using laser-induced grating lifetime*  
Appl. Opt. **60**, S. C131 (2021)
- [170] M. A. Buntine, D. W. Chandler, C. C. Hayden  
*Detection of vibrational-overtone excitation in water via laser-induced grating spectroscopy*  
J. Chem. Phys. **102**, S. 2718–2726 (1995)
- [171] J. A. Booze, D. E. Govoni, F. F. Crim  
*Diffraction mechanisms in gas-phase laser induced grating spectroscopy of vibrational overtone transitions*  
J. Chem. Phys. **103**, S. 10484–10491 (1995)

- [172] A.-L. Sahlberg, D. Hot, J. Kiefer, M. Aldén, Z. Li  
*Mid-infrared laser-induced thermal grating spectroscopy in flames*  
Proc. Combust. Inst. **36**, S. 4515–4523 (2017)
- [173] R. C. Hart, R. J. Balla, G. C. Herring  
*Observation of H<sub>2</sub>O in a flame by two-colour laser-induced-grating spectroscopy*  
Meas. Sci. Technol. **8**, S. 917–920 (1997)
- [174] D. N. Kozlov, D. A. Sadovskii, P. P. Radi  
*Laser-induced grating spectroscopy of highly excited overtone and combination vibrational states of methane*  
J. Mol. Spectrosc. **291**, S. 23–32 (2013)
- [175] A.-L. Sahlberg, J. Kiefer, M. Aldén, Z. Li  
*Mid-infrared pumped laser-induced thermal grating spectroscopy for detection of acetylene in the visible spectral range*  
Appl. Spectrosc. **70**, S. 1034–1043 (2016)
- [176] D. Hot, A.-L. Sahlberg, M. Aldén, Z. Li  
*Mid-infrared laser-induced thermal grating spectroscopy of hot water lines for flame thermometry*  
Proc. Combust. Inst. **38**, S. 1885–1893 (2021)
- [177] S. Schlamp, T. Sobota  
*Measuring concentrations with laser-induced thermalization and electrostriction gratings*  
Exp. Fluids **32**, S. 683–688 (2002)
- [178] T. Seeger, J. Kiefer, M. C. Weikl, A. Leipertz, D. N. Kozlov  
*Time-resolved measurement of the local equivalence ratio in a gaseous propane injection process using laser-induced gratings*  
Opt. Express **14**, S. 12994 (2006)
- [179] J. Kiefer, D. N. Kozlov, T. Seeger, A. Leipertz  
*Local fuel concentration measurements for mixture formation diagnostics using diffraction by laser-induced gratings in comparison to spontaneous Raman scattering*  
J. Raman Spectrosc. **39**, S. 711–721 (2008)
- [180] B. Roshani, A. Flügel, I. Schmitz, D. N. Kozlov, T. Seeger, L. Zigan, J. Kiefer, A. Leipertz  
*Simultaneous measurements of fuel vapor concentration and temperature in a flash-boiling propane jet using laser-induced gratings: Measurements of fuel vapor concentration and temperature*  
J. Raman Spectrosc. **44**, S. 1356–1362 (2013)
- [181] D. E. Govoni, J. A. Booze, A. Sinha, F. F. Crim  
*The non-resonant signal in laser-induced grating spectroscopy of gases*  
Chem. Phys. Lett. **216**, S. 525–529 (1993)

- [182] D. N. Kozlov, M. C. Weikl, J. Kiefer, T. Seeger, A. Leipertz  
*Two-photon stimulated Raman excitation of thermal laser-induced gratings in molecular gases using broadband radiation of a single laser*  
Opt. Express **16**, S. 18379 (2008)
- [183] D. N. Kozlov, V. D. Kobtsev, O. M. Stel'makh, V. V. Smirnov  
*Study of collisional deactivation of  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  molecules in a hydrogen-oxygen mixture at high temperatures using laser-induced gratings*  
J. Exp. Theor. Phys. **117**, S. 36–47 (2013)
- [184] J. T. Fourkas, R. Trebino, M. D. Fayer  
*The grating decomposition method: A new approach for understanding polarization-selective transient grating experiments. I. Theory*  
J. Chem. Phys. **97**, S. 69–77 (1992)
- [185] D. R. Lide  
*CRC Handbook of Chemistry and Physics (CD-ROM Version 2010)*,  
CRC Handbook of Chemistry and Physics (2010), 90. Auflage
- [116] E. W. Lemmon, I. H. Bell, M. L. Huber, M. O. McLinden  
*Thermophysical Properties of Fluid Systems*  
National Institute of Standards and Technology (n.d.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69, Gaithersburg MD, 20899 (abgerufen 31. Januar 2020)
- [187] J. Kiefer, A.-L. Sahlberg, D. Hot, M. Aldén, Z. Li  
*Misalignment Effects in Laser-Induced Grating Experiments*  
Appl. Spectrosc. **70**, S. 2025–2028 (2016)
- [188] Y. Yan, K. A. Nelson  
*Impulsive stimulated light scattering. I. General theory*  
J. Chem. Phys. **87**, S. 6240–6256 (1987)
- [189] Z. W. Sun, J. Kiefer, Z. S. Li, B. Li, M. Aldén  
*Four-wave mixing with non-resonant pump and resonant probe for OH detection in flames*  
Appl. Phys. B **92**, S. 287–293 (2008)
- [190] I. E. Gordon, L. S. Rothman, R. J. Hargreaves, R. Hashemi, E. V. Karlovets, F. M. Skinner, E. K. Conway, C. Hill, R. V. Kochanov, Y. Tan, et al.  
*The HITRAN2020 molecular spectroscopic database*  
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **277**, S. 107949 (2022)
- [191] J. I. Hölzer, D. N. Kozlov, T. Seeger  
*Two-color four-wave mixing contribution to an electrostrictive laser-induced grating signal in  $CO_2-N_2$  mixtures and gas diagnostics*  
Appl. Opt. **62**, S. 8115 (2023)
- [192] Z. Majcherova, P. Macko, D. Romanini, V. I. Perevalov, S. A. Tashkun, J.-L. Teffo, A. Campargue  
*High-sensitivity CW-cavity ringdown spectroscopy of  $^{12}CO_2$  near  $1.5\mu m$*   
J. Mol. Spectrosc. **230**, S. 1–21 (2005)

- [193] H. Misoi, J. I. Hölzer, T. Seeger  
*Temperature dependent determination of the S-branch Raman linewidths of oxygen and carbon dioxide in an oxyfuel relevant mixture*  
Appl. Opt. **60**, S. 4410 (2021)