

Entwicklung einer berührungslosen in-situ Messmethode zur Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Chemieingenieurwesen
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von
Diplom-Ingenieur
Thilo Lehre
aus Pforzheim

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Nirschl

Tag des Kolloquiums: 18. März 2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2000 bis Juni 2004 am Engler-Bunte-Institut / Bereich Verbrennungstechnik und am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie der Universität Karlsruhe (TH) angefertigt.

Folgenden Institutionen gilt der Dank für die finanzielle Förderung:

Deutsche Forschungsgemeinschaft
Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V.

Für die interessante Themenstellung, die sehr gute Betreuung und die ständige Diskussionsbereitschaft danke ich Herrn Prof. Dr. Henning Bockhorn und Herrn PD Dr. habil. Rainer Suntz.

Der Arbeitsgruppe Laserspektroskopie am Institut für Technische Chemie danke ich für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich herzlich allen übrigen Mitarbeitern der beiden Institute für Ihre Unterstützung und ein sehr gutes Arbeitsklima.

Äußerst produktiv war die Kooperation im Rahmen des DFG-SP 1062 „Handhabung hochdispenser Pulver“. Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des „Projekthauses Nanomaterialien, degussa.“ unter der Leitung von Dr. A. Gutsch. Für die Möglichkeit in einem Laserverdampfungsreaktor zu messen, für die Bereitstellung und den Betrieb des Reaktors und für die schönen Tage in Jena danke ich herzlich den Mitarbeitern der Universität Jena PD Dr. G. Staupendahl, Dr. H.-D. Kurland und J. Grabow.

Laser sind oft grün und meist recht schweigsam – deshalb danke ich ganz besonders meinen Freunden, meiner Familie und vor allem Karin, dafür dass ich heute nicht ganz so speziell bin wie der Inhalt meiner Arbeit.

Wann wurde abgestimmt wer hat das vorgeschlagen?

Ich glaub es stimmt bestimmt aber ich wollte doch mal fragen sag mal:

Ist das so ? Ich meine muss das so ?

Ist das so ? Ich meine muss das so ?

Ist das so oder ist es vielleicht viel leichter ?

Wir sind Helden, Hamburg 2004

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Symbolverzeichnis | 1 |
| 1 Einleitung | 3 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 9 |
| 2.1 Methoden zur Erzeugung nanoskaliger Teilchen | 9 |
| 2.1.1. Flammensynthese | 9 |
| 2.1.2. Verdampfung durch Laserstrahlung | 11 |
| 2.2 Optische Teilcheneigenschaften | 12 |
| 2.2.1. Strahlung | 12 |
| 2.2.2. Streulicht und Extinktion | 15 |
| 2.3 Grundlagen der verwendeten Messtechnik | 22 |
| 2.3.1. Laser- Induzierte Inkandescenz (LII) | 22 |
| 2.3.2. Zwei-Farben Methode | 29 |
| 2.3.3. Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Strahlungstemperatur eines Teilchenensembles bei LII- Experimenten | 34 |
| 2.4 Multidimensionale nichtlineare Regression | 36 |
| 2.4.1. Multidimensionale nichtlineare Optimierung | 37 |
| 2.4.2. Konfidenzregionen bester Fit Parameter | 39 |
| 3 Experimentelle Methoden | 41 |
| 3.1 Systeme zur Synthese nanoskaliger Teilchen | 41 |
| 3.1.1. Brennersystem zur Synthese von Russteilchen | 41 |
| 3.1.2. Laserverdampfungsanlage zur Synthese von metall- oxidischen Nanoteilchen | 45 |
| 3.2 Aufbau der örtlich und zeitlich aufgelösten Zwei-Farben LII-Messungen | 46 |
| 3.2.1. Aufbau einer Streak-Kamera | 47 |
| 3.2.2. Aufbau der Zwei-Farben Optik | 48 |
| 3.3 Quantifizierung der Zwei-Farben LII-Signale | 50 |
| 3.3.1. Flatfield Korrekturen | 50 |
| 3.3.2. Eichung der Temperaturmessung | 51 |
| 3.3.3. Fehlerquellen der Temperaturmessung | 52 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | Validierung des Modells zur Beschreibung von LII- Signalen und Strahlungstemperaturen | 55 |
| 4.1 | Validierung in rußenden vorgemischten Flachflammen | 56 |
| 4.1.1. | Messung der Teilchengrößenverteilung und der Gastemperatur mit unabhängigen Methoden | 56 |
| 4.1.2. | Validierung der Abkühlkinetik eines Teilchenensembles nach dem Laserpuls | 58 |
| 4.1.3. | Abhängigkeit des LII-Signals von der Energiedichte des Anregungslasers: Vergleich Modell – Messungen | 64 |
| 4.2 | Validierung für metall-oxidische Teilchen | 67 |
| 4.3 | Konsequenzen für LII-Techniken zur Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen | 71 |
| 5 | Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen und Gastemperaturen | 73 |
| 5.1 | Bestimmung von Medianwert und Breite einer log-normalen Verteilung | 74 |
| 5.2 | Bestimmung einer Größenverteilung beliebiger Form | 79 |
| 5.3 | Bestimmung von Gastemperaturen aus der Aufheizphase | 85 |
| 5.4 | Kombination der Methode mit elastischer Lichtstreuung | 90 |
| 6 | Anwendungen | 93 |
| 6.1 | Rußende laminare Freistrahler - Diffusionsflamme | 93 |
| 6.2 | Struktur rußender konzentrischer Diffusionsflammen | 95 |
| 6.3 | Metall - oxidische Teilchen in einer Laserverdampfungsanlage | 106 |
| 7 | Zusammenfassung | 113 |
| 8 | Ausblick | 115 |
| | Literaturverzeichnis | 117 |
| | Anhang | 123 |

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

| | | |
|-------------------|--|-----------------------------------|
| A | 1. Antoine Konstante | K |
| A_{quer} | Querschnittsfläche | m^2 |
| a_i | Fit Parameter | variabel |
| B | 2. Antoine Konstante | - |
| c | Lichtgeschwindigkeit | m/s |
| c_p | Wärmekapazität $p=\text{const.}$ | J/(kg K) |
| C | optischer Querschnitt | m^2 |
| d | Durchmesser | m |
| E(m) | stoffspezifische Absorptionsfunktion | - |
| f_v | Teilchenvolumenbruch | - |
| h | Planck'sche Konstante | J s |
| H_v | Sublimationsenthalpie | J/kg |
| I | Intensität | W/m^2 |
| J | spektrale Intensität pro Wellenlängeneinheit | W/m^3 |
| k | Wärmeübergangskoeffizient | $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ |
| k_B | Boltzmann Konstante | J/K |
| k_{ext} | Extinktionskoeffizient eines Ensembles | m^{-1} |
| K_{cal} | Kalibrationskonstante | - |
| K() | Kernel Funktion | variabel |
| K_1 | effektive Anisotropie Konstante | J/m^3 |
| L | Länge | m |
| m | Brechungsindex | - |
| M | Molmasse | g/mol |
| n | Exponent | - |
| N_T | Teilchenzahldichte | m^{-3} |
| p | Druck | Pa |
| p(r) | Anzahlfrequenz | m^{-1} |
| P | spektrale Leistung pro Wellenlängeneinheit | W/m |
| P | Wahrscheinlichkeit | - |
| \dot{q} | Wärmestromdichte | W/m^2 |
| Q | optische Effizienz | - |
| r | Teilchenradius | m |
| R | Ideale Gaskonstante | J/mol K |
| R() | spektrale Strahlungsleistung | W/m |

| | | |
|---|-------------------|-----|
| t | Zeit | s |
| T | Temperatur | K |
| U | Geschwindigkeit | m/s |
| x | Orts - Koordinate | m |

Griechische Buchstaben und Operatoren

| | | |
|---------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| α | Akkommodations-Koeffizient | - |
| ε | Emissivität | - |
| ϕ | relativer Fehler | - |
| γ | adiabatische Konstante | - |
| λ | Wellenlänge | m |
| ν | Freiheitsgrade | - |
| σ | Verteilungsbreite | - |
| σ_{SB} | Stefan-Boltzmann Konstante | W/(m ² K ⁴) |
| σ_i | Standardabweichung | - |
| τ | Transmission | - |
| ρ | Dichte | kg/m ³ |
| χ^2 | gewichtete Fehlerquadratsumme | - |
| $\Im()$ | Imaginärteil einer komplexen Funktion | - |

Subskripte

| | |
|----------|---------------|
| 0 | Umgebung |
| abs | Absorption |
| ein | eingestrahlt |
| B | Blockung |
| ev | Evaporation |
| ext | Extinktion |
| g | Gas |
| m | Median |
| M | Messwert |
| max | maximal |
| mag | magnetisch |
| S | Feststoff |
| sim | Simulation |
| str, sca | Streuung |
| v | Dampf |
| WÜ | Wärmeübergang |

1 Einleitung

Nanoskalige Teilchen erlangten in den vergangenen Jahren zunehmende industrielle Bedeutung und allgemeines öffentliches Interesse. Diese Tatsache liegt zum einen im breiten Anwendungsbereich, den Nanopartikel verschiedenster chemischer Zusammensetzung besitzen, begründet. Nanopartikel dienen als Ausgangsstoffe für hochfeste Werkstoffe, sie kommen in der Halbleiter-, Elektronik- und Katalysator-technologie zum Einsatz und sie verbessern Produkteigenschaften von Autoreifen, Farben und Lacken, Beschichtungen, Kosmetika, Lebensmitteln und Arzneimitteln. Andererseits gelangen Nanoteilchen als Schadstoffe vor allem durch die unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in Form von Ruß in die Umwelt. Ruß besitzt ein hohes Gefährdungspotential für die Gesundheit, da an seiner Oberfläche kanzerogene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe adsorbiert sind [1]. Eine direkte toxische Wirkung von Rußteilchen und anderen Nanoteilchen allein aufgrund ihrer geringen Größe gilt inzwischen als wahrscheinlich [2].

Die besondere Bedeutung von nanoskaligen Teilchen besitzt einen physikalischen Hintergrund. Viele Eigenschaften dieser Teilchen hängen nicht nur von der stofflichen Zusammensetzung der Teilchen ab, sondern auch direkt von der Größe und Größenverteilung der Teilchen. Ultrafeine Teilchen ($<100\text{nm}$) in der Atemluft bergen die größten gesundheitlichen Risiken [2], da diese Teilchen wesentlich bessere Transporteigenschaften aufweisen als größere Teilchen. Sie gelangen in die feinsten Verästelungen der Lunge und von dort aus direkt in die Blutbahnen [3]. Das Absorptions- und Streuverhalten von Partikeln [4,31,32] hängt in komplexer Weise von der Partikelgröße ab, vgl. 2.2. Daraus resultieren besondere Einsatzmöglichkeiten von Nanoteilchen für optische Filter und Pigmente. Titandioxid wird z.B. Lacken als UV-Schutz zugesetzt. Dabei soll die Transparenz des Lacks für sichtbares Licht in der Regel jedoch erhalten bleiben. Abb. 1-1 zeigt Transmissionsmessungen für einen freien Lackfilm von $22\ \mu\text{m}$ Schichtdicke (isocyanat gehärtetes Acrylatsystem) mit 2 Gew.% nanoskaliger Titandioxid (Rutil) Partikeln ($d=15\text{nm}$), mit 2 Gew.% größerer Titandioxid Partikeln ($d=250\text{nm}$) und für einen Klarlack ohne Zusatz von Pigment [82]. Im sichtbaren Spektralbereich zwischen 700nm und 400nm ist die Lackschicht mit den feineren Pigmentpartikeln deutlich transparenter als die mit den gröberen Partikeln und annähernd so transparent wie der Klarlack. In diesem Spektralbereich absorbieren Titandioxid Partikeln das Licht nicht, es wird jedoch von ihnen gestreut. Der Anteil des gestreuten Lichts hängt außer von der Schichtdicke und der Partikelkonzentration auch maßgeblich von der Partikelgröße ab [4]: die Licht

streuende Wirkung der feineren Partikeln ist geringer als die der gröbereren. Im UV-Bereich absorbieren die Pigmentteilchen das Licht. Der Lack mit dem feineren Pigment ist hier jedoch der wirksamere UV-Schutz wegen der besseren Verteilung der feineren Partikeln in der Schicht. Die mittleren Abstände zwischen den feineren Teilchen sind kleiner als in der Lackschicht mit den gröbereren Teilchen. Weiterhin ist aus Abb. 1-1 ersichtlich, dass die Absorptionskante nanoskaliger Teilchen gegenüber gröbereren Teilchen ins kurzwellige verschoben ist. Im dargestellten Beispiel führt die Verringerung der Teilchengröße von 250nm auf 15nm zu einer Verschiebung der Absorptionskante um 20nm von 415nm auf 395nm. Dieser Effekt hat seine Ursache in der größeren Zahl oberflächenständiger Moleküle bei nanoskaligen Teilchen.

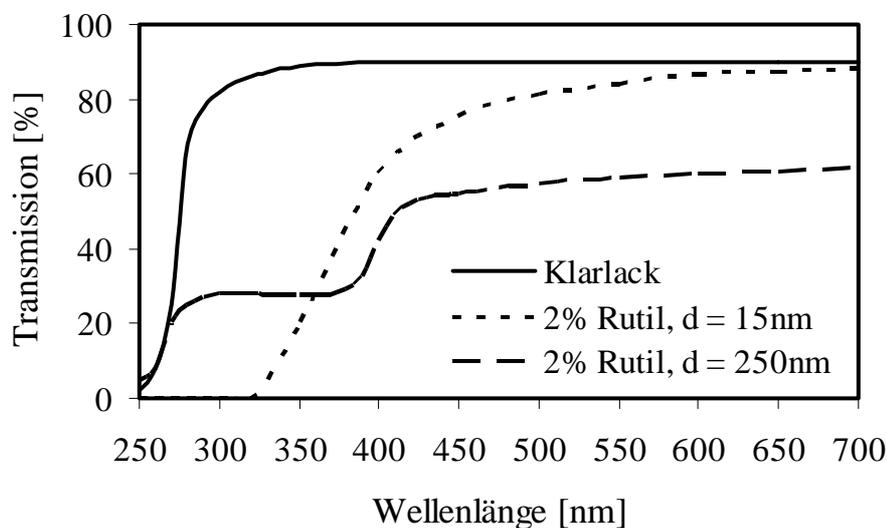


Abbildung 1-1: Vergleich der Lichtdurchlässigkeiten von Acrylat/Isocyanat-Lackschichten (Trockenschichtdicke $22\mu\text{m}$) mit und ohne Zusatz von Titandioxid (Rutil) Partikeln nach [82]

Ferromagnetische Partikel verhalten sich oberhalb einer Blockungstemperatur T_B superparamagnetisch. Diese Blockungstemperatur hängt von der magnetisch aktiven Partikelgröße ab [83]

$$T_B = \frac{K_1}{25k_B} \frac{\pi d^3}{6} \quad (1-1),$$

wobei K_1 die effektive Anisotropie Konstante und k_B die Boltzmann Konstante sind. Bei den Ferrofluiden handelt es sich um stabile Suspensionen von ferromagnetischen Nanopartikeln, die bereits bei tiefen Temperaturen superparamagnetische Eigenschaften aufweisen [5]. Sie dienen der Kühlung von Lautsprechern, der Abdichtung von Lagern, oder sie könnten als mikroelektronische Schaltelemente

Anwendung finden. In Abb. 1-2 sind gemessene Magnetisierungsschleifen für in einer Silica-Matrix eingebettete $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopartikel ($d_m=5\text{nm}$) im Temperaturbereich 5K bis 300K dargestellt [84]. Die bei 5K vorhandene Hysterese nimmt mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet vollständig für $T>50\text{K}$, während sich die Sättigungsmagnetisierung leicht verringert. Dieses Verhalten ist typisch für beginnenden Superparamagnetismus.

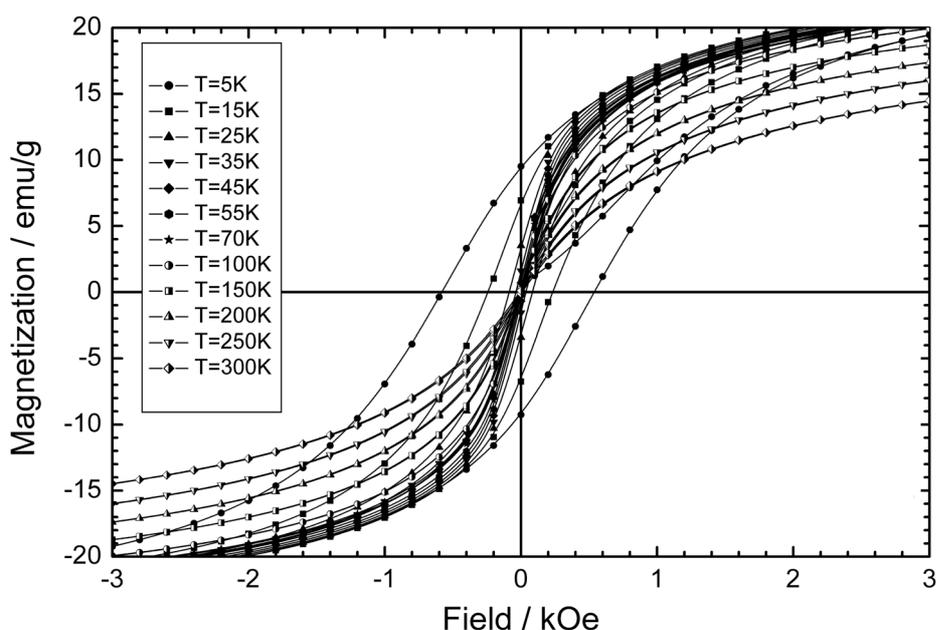


Abbildung 1-2: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungsschleifen von in eine Silica-Matrix eingebetteten $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanopartikeln ($d_g=5\text{nm}$) [84]

Neue hochfeste Materialien aus Nanopartikeln haben überlegene mechanische Eigenschaften. Die Dehnbarkeit von Titandioxid-Keramiken bestehend aus nanoskaligen Teilchen ist beispielsweise doppelt so hoch wie die von Keramiken aus Teilchen im Mikrometerbereich [6]. Die Aktivität von Katalysatoren hängt wesentlich von ihrer spezifischen Oberfläche ab. Durch die Absenkung der Partikelgröße in den Nanometerbereich lässt sich diese vervielfachen.

Für die Erzeugung von Nanoteilchen kommen verschiedene Techniken in Frage: mechanische Zerkleinerung, nasschemische Verfahren, Erosions- und Sprühverfahren [7]. Ein weiterer wichtiger Syntheseweg von Nanopartikeln ist durch die ‚gas-to-particle‘ Synthese gegeben. Ausgangsstoffe dafür sind entweder Gase, die chemisch miteinander reagieren, oder Dampf, der durch die Verdampfung eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit erzeugt wurde. Die derart aus der Gasphase erzeugten Primärteilchen liegen im Größenbereich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern.

Die Verteilung der Primärteilchengrößen wird in technischen Systemen wesentlich durch Mischungseffekte, Koagulation, Oberflächenwachstum und oxidativen Abbau beeinflusst. Die Größenverteilung als wesentlicher Gestaltungsfaktor für viele Produkteigenschaften hängt deshalb von den aktuellen Prozessparametern im Synthesereaktor ab.

Zur gezielten Produktion von Teilchen mit definierten Eigenschaften sind genaue Kenntnisse der Prozesse bei der Teilchenbildung unabdingbar. Die Erlangung dieses Verständnisses, die Validierung von Modellen, die die Bildung und das Wachstum von Nanopartikeln beschreiben, und die Möglichkeit Produktionsprozesse online steuern und kontrollieren zu können, bedingt grundlegend eine in-situ Messmethode zur Bestimmung der vorliegenden Teilchengrößenverteilungen. Auch die Charakterisierung der Schädlichkeit von Aerosolen kann nicht allein über die Bestimmung der Partikelmasse erfolgen, da selbst eine große Anzahl der physiologisch besonders bedenklichen ultrafeinen Teilchen nur einen geringen Anteil der Gesamtmasse der Partikel ausmachen.

An eine Messtechnik für den formulierten Einsatzbereich müssen besondere Anforderungen gestellt werden. Da die Dynamik der Bildung und des Wachstums von nanoskaligen Teilchen in Aerosolen auf sehr kleinen Zeitskalen und mit hohen örtlichen Gradienten erfolgt, sollte die Messtechnik zeitlich und örtlich hoch auflösend sowie berührungslos sein. Diese Anforderungen erfüllen optische Messtechniken.

Licht interagiert mit Aerosolen: es wird z.B. absorbiert und gestreut. Durch Absorption von hochenergetischem Laserlicht werden Partikel auf Temperaturen aufgeheizt, die weit über der Umgebungstemperatur liegen. Die thermische Strahlung dieser aufgeheizten Teilchen wird als Laser-Induzierte Inkandeszenz (LII) bezeichnet [8]. Streulichtsignale und LII-Signale können beide örtlich aufgelöst detektiert und sowohl für statische [9-11] als auch für dynamische [12-15] Messtechniken herangezogen werden. Bei statischen Messmethoden wird die Signalstärke zeitlich integral in einem Zeitintervall detektiert. Die simultane Detektion des statischen Streulichts und des LII-Signals ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von mittleren Teilchengrößen, Teilchenvolumenbrüchen und Anzahldichten mit hoher zeitlicher und örtlicher Auflösung. Dieses Messprinzip ist als zweidimensionale Meßmethode in der RAYLIX-Methode [16,72] realisiert. Ein Nachteil statischer optischer Messmethoden besteht darin, dass mittlere Teilchengrößen nur unter Annahme einer lokalen Größenverteilung bestimmt werden können. In vielen Aerosolen findet man eine log-normale Teilchengrößenverteilung mit einer Breite σ von 0,34. In technischen

Systemen können jedoch abhängig von Prozessparametern auch andere Verteilungen vorliegen.

Informationen über lokale Teilchengrößenverteilungen können prinzipiell aus dem dynamischen Verhalten des Streulicht- oder LII-Signals erhalten werden [17,18]. Bei LII-Experimenten werden die Teilchen typischerweise durch einen hochintensiven, einige Nanosekunden andauernden Laserpuls zum Glühen gebracht. Nach dem Laserpuls kühlen sich die aufgeheizten Teilchen durch Wärmeübergang an die Gasphase, Evaporation und Wärmestrahlung ab. Die Abkühlrate eines Teilchens ist dabei in erster Näherung seiner Größe umgekehrt proportional. Kleinere Teilchen kühlen sich schneller ab als größere Teilchen. Der zeitliche Verlauf der Partikeltemperatur, bzw. der LII-Intensität, ist somit in einem polydispersen Aerosol charakteristisch für die Teilchengrößenverteilung im Messvolumen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll näher untersucht werden, inwiefern sich das Messprinzip der zeitaufgelösten Laser-Induzierten Inkandeszenz als Grundlage einer Messtechnik zur in-situ Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen eignet. Ein geeigneter experimenteller Aufbau und die zur Analyse der Messdaten notwendige Methodik sollen bereitgestellt werden.

Die quantitative Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen aus gemessenen LII-Signalen bedingt eine detaillierte Modellierung des LII-Signals. LII-Modelle aus der Literatur [8,13-14,17-18,34-35] sollen zunächst am Beispiel von Russteilchen in laminaren Vormischflammen validiert und gegebenenfalls erweitert werden. Die Verteilungen der Russteilchengrößen und die Flammentemperaturen sind in diesen Flammen aus unabhängigen Messungen bekannt. Weiterhin erfordert die Bestimmung von Größenverteilungen aus gemessenen LII-Signalen die Invertierung eines multi-dimensionalen nicht-linearen Gleichungssystems. Hierfür müssen geeignete mathematische Methoden gefunden und auf das gestellte Problem angewendet werden. Basierend auf der detaillierten Analyse des Gleichungssystems sollen Verwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Methode aufgezeigt werden. Die Messmethode soll am Beispiel von Russteilchen in Laborflammen erprobt werden. Abschließend ist eine Übertragung der Messtechnik auf metall-oxidische Stoffsysteme vorgesehen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Methoden zur Erzeugung nanoskaliger Teilchen

Die Erzeugung von Nanopartikeln kann durch eine Vielzahl verschiedener Verfahren erfolgen, die sich bezüglich der Einsatzstoffe, Verfahrensführung, und Eigenschaften der Produkte erheblich unterscheiden [19,20]:

- a) Mechanisches Zerkleinern
- b) Funkenerosion
- c) Sol-Gel-Verfahren
- d) Sonochemie
- e) Elektrochemische Abscheidung
- f) Fällungsreaktionen
- g) Kondensation
- h) Sputtern
- i) Drahtexplosionstechnik
- j) Physical Vapour Deposition (PVD)
- k) Chemical Vapour Deposition (CVD)
- l) Flammensynthese
- m) Laserverdampfung

Die Verfahren können danach eingeteilt werden, ob die Nanoteilchen aus der festen Phase (a-b), aus der flüssigen Phase (c-f) oder aus der Gasphase erzeugt werden (g-m). Im Rahmen dieser Arbeit werden die Flammensynthese und die Laserverdampfung zur Erzeugung von Nanoteilchen aus der Gasphase mit laserdiagnostischen Methoden experimentell untersucht. Ausgangsstoffe für die Partikelerzeugung sind bei diesen Methoden entweder Gase, die chemisch miteinander reagieren, oder Dampf, der durch die Verdampfung eines Feststoffes oder einer Flüssigkeit erzeugt wurde. Die physikalischen Mechanismen bei der Partikelerzeugung und die Grundprinzipien dieser beiden Methoden werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

2.1.1. Flammensynthese

In einer Flamme werden zunächst Brennstoffmoleküle und eventuell zusätzlich zugeführte Ausgangsstoffe pyrolytisch und oxidativ abgebaut. Es bilden sich Vorläufermoleküle, aus denen sich durch Koagulation und Kondensation erste Nanoteilchen formen. Großtechnisch bedeutende Beispiele sind die Erzeugung von

Silizium- und Titandioxid durch Oxidation der entsprechenden Chloride in Wasserstoff-Diffusionsflammen. Auch Industrieruß wird überwiegend durch Flammensynthese im Furnace-Ruß-Verfahren hergestellt. In einer Brennkammer wird dabei durch Verbrennung von Erdgas ein heißer Abgasstrom erzeugt. Im nachfolgenden Reaktionskanal wird in das heiße Abgas über eine Lanze der Russrohstoff eingedüst. Die breite Nutzung dieses Verfahrens ergibt sich aus seiner hohen Flexibilität bei gleichzeitig hohen Durchsätzen. Es können überwiegend runde Primärpartikel mit Durchmessern zwischen 10 bis 80 nm und variabler Breite der Größenverteilung hergestellt werden. Die Größenverteilung des Produkts kann dabei vor allem über die Strömungsführung und die Steuerung des Verweilzeit-Temperatur Verhaltens im Reaktor beeinflusst werden. Durch Wassereindüsung an geeigneter Stelle im Reaktionskanal kann z.B. das Wachstum der Russpartikel gequenchet werden.

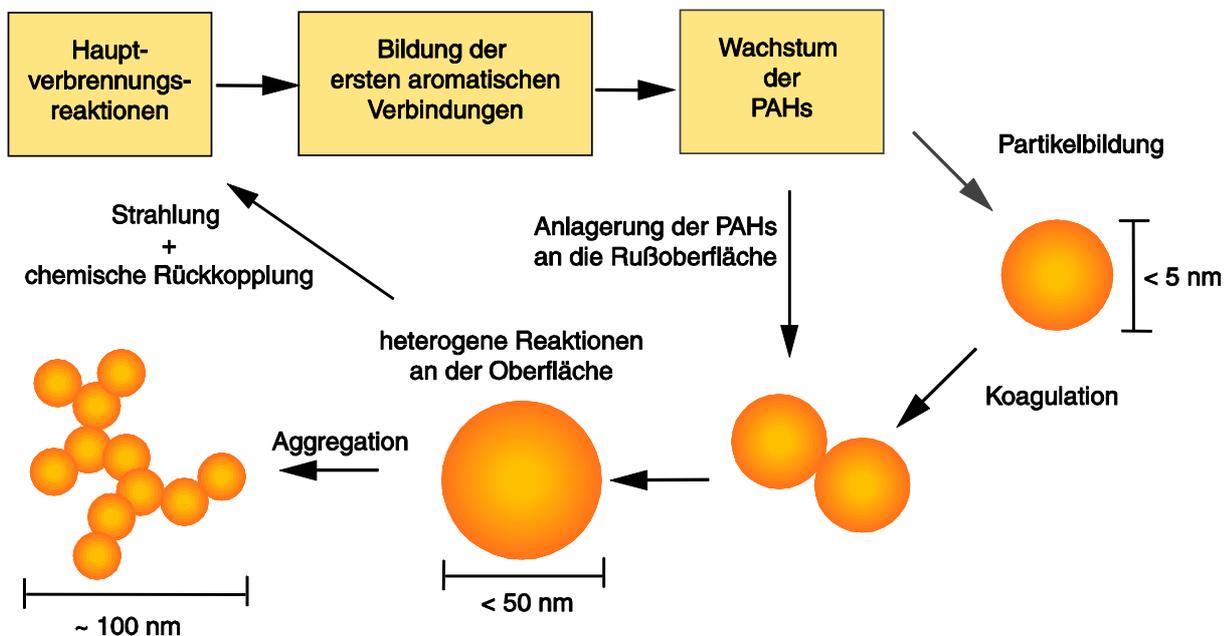


Abbildung 2-1: Prozesse bei der Partikelbildung aus der Gasphase am Beispiel Ruß

Die gezielte Steuerung der Produkteigenschaften erfordert Einblick in die bei der Partikelbildung aus der Gasphase ablaufenden Prozesse. Diese sind in Abbildung 2-1 am Beispiel Ruß verdeutlicht. Der eigentlichen Partikelbildung sind immer Reaktions- und/oder Transportprozesse von Gasphasenspezies vorgeschaltet, deren Kinetik die Bildung der Partikelvorläuferspezies kontrolliert. Bei der Russynthese entstehen durch oxidativen Abbau der Edukte zunächst reaktive Radikale, Ethen und Ethin [21,22], die über verschiedene Reaktionsrouten erste aromatische Ringe bilden [23,24]. Es wird davon ausgegangen, dass einmal gebildete Monoaromaten gemäß einem als HACA-Mechanismus (Hydrogen Abstraction Carbon Addition)

bezeichneten sequentiellen Zwei-Schritt-Prozess wachsen [23]. Die Kollision größerer Aromaten [25] führt durch reaktive Dimerisierung und physikalische Haftung zur Bildung der ersten festen Partikel mit einer Größe kleiner als 5nm. Diese Primärpartikel koagulieren ihrerseits unter rascher Abnahme der Teilchenzahldichte. Die Kinetik dieser Koagulationsprozesse wird in Modellen durch die Smoluchowsky-Gleichungen erfasst [26]. Die Lösung dieser Gleichungen liefert nach einer kurzen Relaxationszeit eine sich selbst erhaltende Größenverteilung, deren Form sich durch die zeitliche Entwicklung nicht mehr ändert. Die bei der Koagulation entstandenen Lücken zwischen zwei Teilchen füllen sich durch heterogene Anlagerung von Ethin und Aromaten auf, und es entstehen weitgehend sphärische Teilchen mit einer Größe von bis zu 50nm [27,28]. Gleichzeitig nimmt die Konzentration der Wachstumsspezies in der Gasphase mit zunehmender Verweilzeit ab. In einer späten Phase der Russbildung können die koagulierten Teilchen wegen des Fehlens von Oberflächenwachstum nicht mehr koaleszieren. Es bilden sich dann meist locker strukturierte Aggregate, die 100-1000 Primärteilchen enthalten. Russteilchen können durch OH-Radikale auch wieder oxidiert werden. Diese das Partikelvolumen reduzierende Reaktion hat einen erheblichen Einfluss auf die in erster Linie durch Koagulationsprozesse definierte Größenverteilung der Teilchen.

Die am Beispiel Ruß geschilderten Prozesse treten auch in Partikelbildungsmechanismen anderer Stoffsysteme auf, wobei sich Chemie und Kinetik der einzelnen Teilschritte deutlich unterschieden können. Bei SiO_2 tritt z.B. kaum heterogenes Oberflächenwachstum auf, wodurch im Vergleich zu Ruß größere Aggregate kleinerer Primärteilchen gebildet werden.

2.1.2. Verdampfung durch Laserstrahlung

Bei der Laserverdampfung wird ein Laserstrahl auf eine Materialoberfläche fokussiert. Das zu verdampfende Material kann pulverförmig oder kompakt vorliegen [29]. Das allgemeine Funktionsprinzip der Laserverdampfung ist in Abbildung 2-2 veranschaulicht. Meist wird entweder der Laserstrahl über die Materialoberfläche oder das Material unter dem Laserstrahl bewegt. Im Fokus wird die Laserstrahlung absorbiert und im Material weitergeleitet. Das Material wird dadurch lokal sehr stark erhitzt und verdampft bei Überschreitung der Siedetemperatur. Der entstehende Dampf wird durch Abkühlung übersättigt und es kondensieren kleinste Primärteilchen aus. Diese Teilchen können durch Koagulation und heterogene Kondensation weiter anwachsen, solange sie sich in der heißen Zone in der Nähe des Laserstrahls befinden.

Die Partikel werden allerdings in der Regel schnell durch einen Inertgasstrom aus der Verdampfungszone abtransportiert [30].

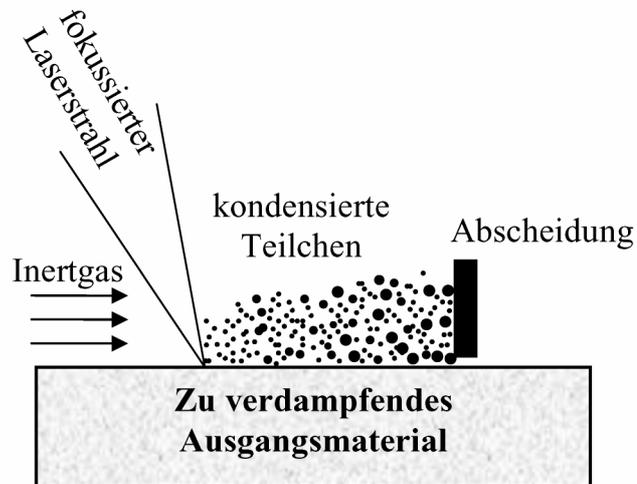


Abbildung 2-2: *Allgemeines Funktionsprinzip der Laserverdampfung*

Die bei der Laserverdampfung entstehenden Teilchengrößen liegen in der Regel zwischen 10nm und 50nm [30]. Die Reinheit des entstehenden Produkts ist hoch, und die Methode lässt sich auf alle Materialien anwenden, die sich bei der Verdampfung nicht zersetzen. Von Nachteil sind geringe Produktionsraten, hohe Investitionskosten und ein hoher Energieverbrauch. Der Wirkungsgrad von Lasern ist im allgemeinen sehr gering, der des CO₂-Lasers liegt bei 5-20%. Weiterhin kann nur ein Bruchteil der Laserleistung zur Verdampfung genutzt werden, da in festen Materialien Energie durch Wärmeleitung an umgebendes Medium verloren geht, und vor allem in Pulverfontänen nur ein Teil der Laserstrahlung vom Medium absorbiert wird.

2.2 Optische Teilcheneigenschaften

In dieser Arbeit wird die Entwicklung einer auf optischen Methoden basierenden Messtechnik zur Charakterisierung der Eigenschaften nanoskaliger Teilchen beschrieben. Nachfolgend wird auf die physikalischen Hintergründe der optischen Eigenschaften von Körpern und insbesondere von Nanoteilchen eingegangen.

2.2.1. Strahlung

Jeder Körper mit einer Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunkts emittiert elektromagnetische Strahlung. Als Intensität I einer elektromagnetischen Welle bezeichnet man die Leistung, die die Welle durch eine zu ihrer Ausbreitungsrichtung senkrecht stehende Flächeneinheit transportiert. Die Temperatur- und

Wellenlängenabhängigkeit der spektralen Strahlungsintensität J eines schwarzen Strahlers pro Wellenlängeneinheit (W/m^3) wird mit dem Plank'schen Strahlungsgesetz beschrieben:

$$J_s(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \quad (2-1)$$

In Abbildung 2-3 sind spektrale Strahlungsintensitäten nach dieser Gleichung für verschiedene Temperaturen dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Strahlungsdichte für alle Wellenlängen zu. Dabei verschiebt sich das Strahlungsmaximum hin zu kürzeren Wellenlängen. Dieser Effekt folgt dem Wien'schen Verschiebungsgesetz ($\lambda_{\max} T = 2898 \mu\text{m}\cdot\text{K}$). Dieses Gesetz lässt sich gut bei der Aufheizung eines Körpers nachvollziehen. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der emittierten sichtbaren Strahlung stark zu: der Körper beginnt zu glühen. Die Glut erscheint zunächst rötlich, bei weiterem Temperaturanstieg nimmt der gelbe Anteil zu bis die Weißglut erreicht wird, die von einem Anstieg des Strahlungsanteils im gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich herrührt. Die Wellenlänge unterhalb jener 50% der Strahlungsleistung emittiert werden, kann für einen schwarzen Strahler aus Gl. (2-1) ähnlich dem Wien'schen Verschiebungsgesetz abgeleitet werden. Es gilt $\lambda_{0,5} T = 4120 \mu\text{m}\cdot\text{K}$ [51].

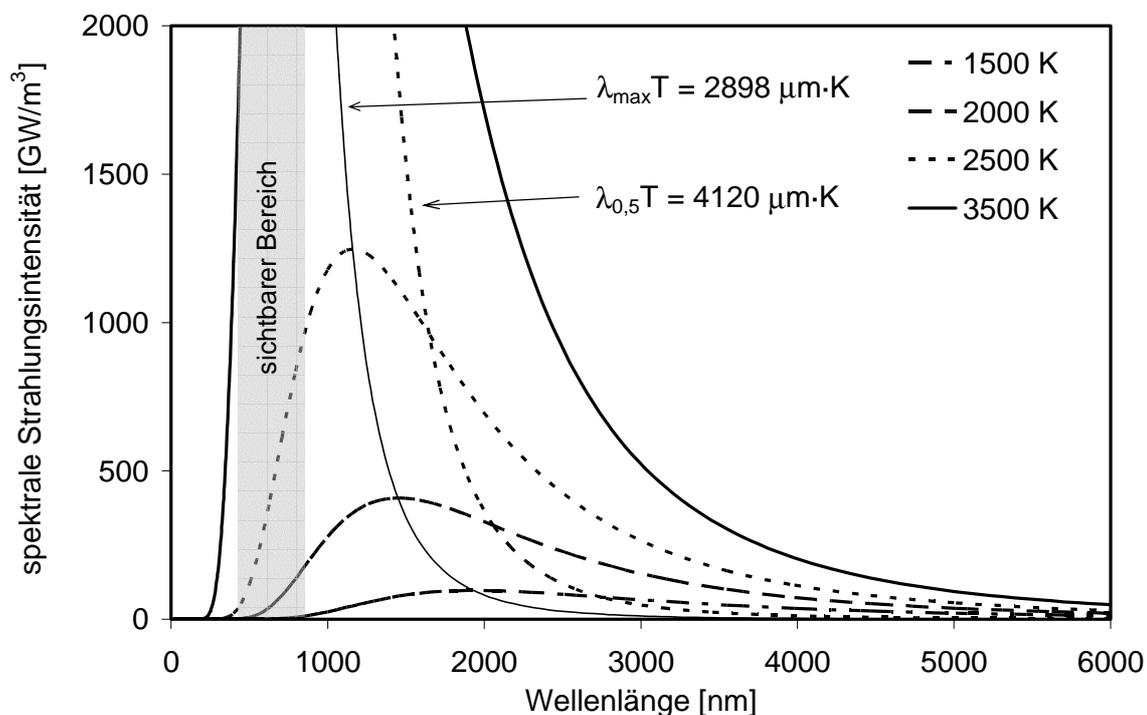


Abbildung 2-3: Spektrale Strahlungsintensitäten über der Wellenlänge nach Planck

Das Verhältnis der spektralen Strahlungsintensität eines realen Körpers zu der eines schwarzen Körpers wird durch die Emissionsfähigkeit ε ausgedrückt:

$$J(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) J_s(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \frac{2\pi^5 h c^2}{15 \lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(hc / \lambda k_B T) - 1} \quad (2-2)$$

Ein schwarzer Körper absorbiert die gesamte auf seine Fläche A_{quer} eintreffende Strahlung, während reale Körper auch Anteile transmittieren oder reflektieren. Die Absorptionsfähigkeit eines Körpers ist definiert durch das Verhältnis aus absorbiertes spektraler Strahlungsleistung P_{abs} und eintreffender Strahlungsleistung:

$$Q_{\text{abs}}(\lambda, T) = \frac{P_{\text{abs}}}{A_{\text{quer}} J_{\text{ein}}} \quad (2-3)$$

Eine Relation zwischen Emissions- und Absorptionsfähigkeit, auch Emissivität und Absorptionseffizienz genannt, stellt das Gesetz von Kirchhoff her:

$$\varepsilon(\lambda, T) = Q_{\text{abs}}(\lambda, T) \quad (2-4)$$

Dieses auf der Basis des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik abgeleitete Gesetz gilt in spektraler Form unabhängig von der Art und Beschaffenheit des emittierenden, bzw. absorbierenden Körpers (fest, flüssig, gasförmig) auch für thermisches Nicht-Gleichgewicht.

Ein grauer Strahler ist dadurch definiert, dass die Emissivität ε und nach Kirchhoff auch die Absorptionseffizienz Q_{abs} für alle Wellenlängen und Temperaturen denselben Wert besitzen:

$$J_g(\lambda, T) = \varepsilon \cdot J_s(\lambda, T) \quad (2-5)$$

Das Verhalten des grauen Strahlers ist eine Idealisierung, die auf reale Körper oft nur in bestimmten Wellenlängenbereichen anwendbar ist.

Die Wechselwirkung von Licht mit Körpern, die groß sind im Verhältnis zur Wellenlänge, kann durch die Gesetze der geometrischen Optik beschrieben werden. Für diesen Grenzfall gilt $\varepsilon = Q_{\text{abs}} \leq 1$. Teilchen mit Abmessungen in der Größenordnung von Lichtwellenlängen können jedoch mehr Strahlung absorbieren als auf ihren geometrischen Querschnitt auftrifft. Folglich kann auch die spektrale Strahlungsintensität eines solchen Teilchens größer als die eines schwarzen, unendlich ausgedehnten Strahlers gleicher Temperatur sein. Die Bestimmung der Emissions- bzw. Absorptionsfähigkeit von realen kleinen Teilchen gelingt auf der Basis der

klassischen Elektrodynamik. Grundlegende Ergebnisse der Ableitung für sphärische Teilchen werden im folgenden Abschnitt erläutert.

2.2.2. Streulicht und Extinktion

Trifft elektromagnetische Strahlung auf ein Teilchen kann diese Strahlung transmittiert, absorbiert oder gestreut werden. Die Summe aus absorbiertem und gestreutem Anteil wird als Extinktion bezeichnet.

Lichtstreuung beruht auf der Wechselwirkung des oszillierenden elektrischen Feldes der einfallenden Strahlung mit dem streuenden Teilchen. Die auftreffende elektromagnetische Welle induziert im streuenden Teilchen Dipol-Schwingungen, die die Abstrahlung einer als Streulicht bezeichneten Welle zur Folge haben. Von elastischer Streuung spricht man, wenn die gestreute Strahlung, die gleiche Frequenz besitzt, wie die einfallende Welle. Inelastische Streuung, auch bekannt als Raman-Streuung, tritt aufgrund quantenmechanischer Effekte auf. Die Intensität der Raman-Streuung ist jedoch gewöhnlich einige Größenordnungen kleiner als die der elastischen Streuung. Im folgenden wird die elastische Streuung kurz als Streuung bezeichnet. Die Stärke der induzierten Schwingungen und damit auch die Intensität des Streulichts sind der einfallenden Strahlungsintensität proportional [4,32]. Die Intensität des Streulichts J_{sca} kann im allgemeinen Fall richtungsabhängig sein. Die gesamte in alle Raumrichtungen gestreute spektrale Leistung P_{str} wird durch Integration der richtungsabhängigen spektralen Intensität über die Oberfläche einer Kugelschale mit Radius R erhalten.

$$P_{str} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} J_{sca} R^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2-6)$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen einfallender Intensität und gestreuter Leistung wird als Streuquerschnitt C_{str} bezeichnet:

$$C_{str} = \frac{P_{str}}{J_{ein}} \quad (2-7)$$

Der Streuquerschnitt besitzt die Einheit einer Fläche, aber er ist in der Regel nicht identisch mit dem geometrischen Partikelquerschnitt. Der Quotient aus dem Streuquerschnitt C_{str} und dem Partikelquerschnitt A_{quer} wird als Streueffizienz Q_{str} (engl.: Q_{sca}) eines Teilchens bezeichnet:

$$Q_{str} = \frac{C_{str}}{A_{quer}} \quad (2-8)$$

Die im Partikel absorbierte Leistung pro Wellenlängeneinheit, kann analog durch eine Absorptionseffizienz und einen Absorptionsquerschnitt beschrieben werden:

$$P_{abs} = Q_{abs} A_{quer} J_{ein} \quad (2-9)$$

$$P_{abs} = C_{abs} J_{ein} \quad (2-10)$$

Die Extinktionseffizienz ist die Summe aus Absorptionseffizienz und Streueffizienz, analoges gilt für den Extinktionsquerschnitt:

$$P_{ext} = Q_{ext} A_{quer} J_{ein} \quad (2-11)$$

$$P_{ext} = C_{ext} J_{ein} \quad (2-12)$$

Die Lösung der Maxwell'schen Gleichungen der klassischen Elektrodynamik ermöglicht die Berechnung der oben definierten Effizienzen und Querschnitte. Die erste Lösung dieser Gleichungen wurde 1908 von G. Mie [31] in sphärischen Koordinaten abgeleitet. Die mathematische Beschreibung der Streuung und der Extinktion sphärischer Teilchen wird deshalb auch häufig als Mie-Theorie bezeichnet [4,32]. Die Ergebnisse der Mie-Theorie lassen sich für Teilchen beliebiger Größe allerdings nur als unendliche Reihen rekursiv zu berechnender Koeffizienten darstellen.

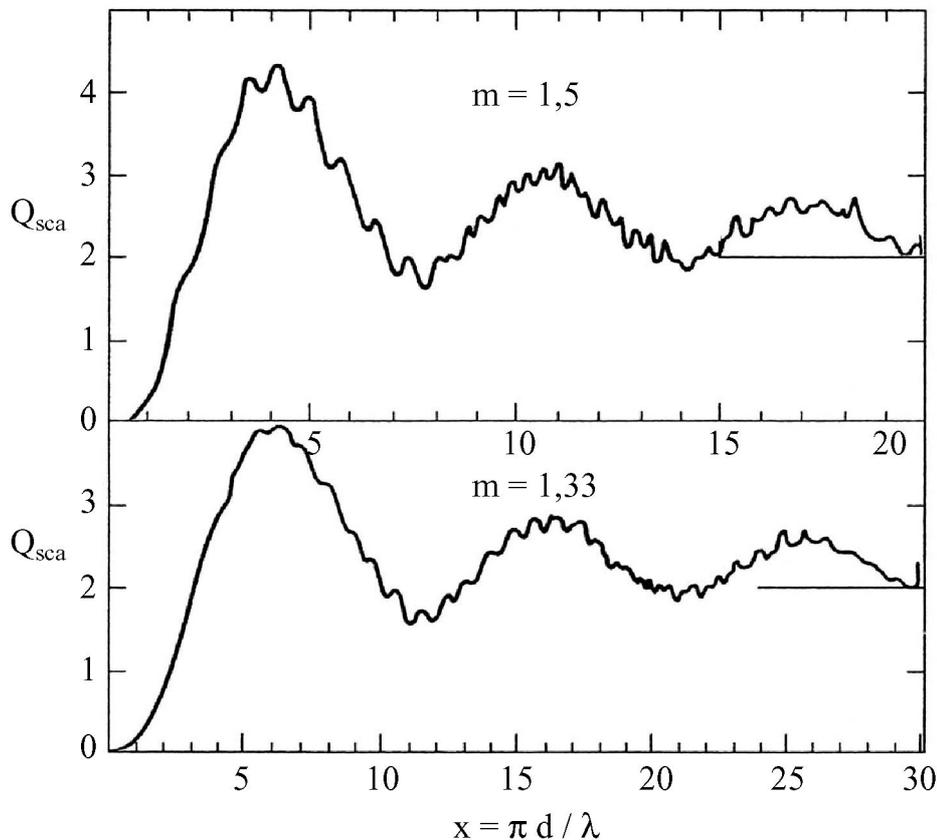


Abbildung 2-4: aus der Mie-Theorie berechnete Streueffizienzen einer nicht absorbierenden Kugel ($Q_{abs} = 0$, $\Im(m) = 0$) nach [32]

Abbildung 2-4 zeigt aus der Mie-Theorie berechnete Streueffizienzen einer nicht absorbierenden Kugel [32] als Funktion des Größenparameters $x = \pi d / \lambda$ für die Brechungsindizes $m = 1,33$ (Wasser) und $m = 1,5$ (organische Flüssigkeiten). Typischerweise zeigen diese Kurven eine Sequenz von Minima und Maxima, die durch Interferenz von transmittiertem und gebeugtem Licht entstehen. Für nicht absorbierende Kugeln ist die Streueffizienz mit der Extinktionseffizienz identisch.

Für absorbierende Kugeln besteht ein einfacherer Zusammenhang zwischen Extinktionseffizienz und Größenparameter x . Q_{ext} steigt zunächst steil an bis zu einem Maximum, das bei kleinen x erreicht wird, und fällt dann langsam auf den Wert $Q_{\text{ext}}=2$ für große x ab. Abb. 2-5 zeigt die Effizienzen Q_{str} , Q_{abs} und Q_{ext} für sphärische Kohlenstoffpartikel. Für kleine x wird nahezu die gesamte Extinktion durch Absorption verursacht, während für große x Absorption und Streuung zu fast gleichen Anteilen zur Extinktion beitragen.

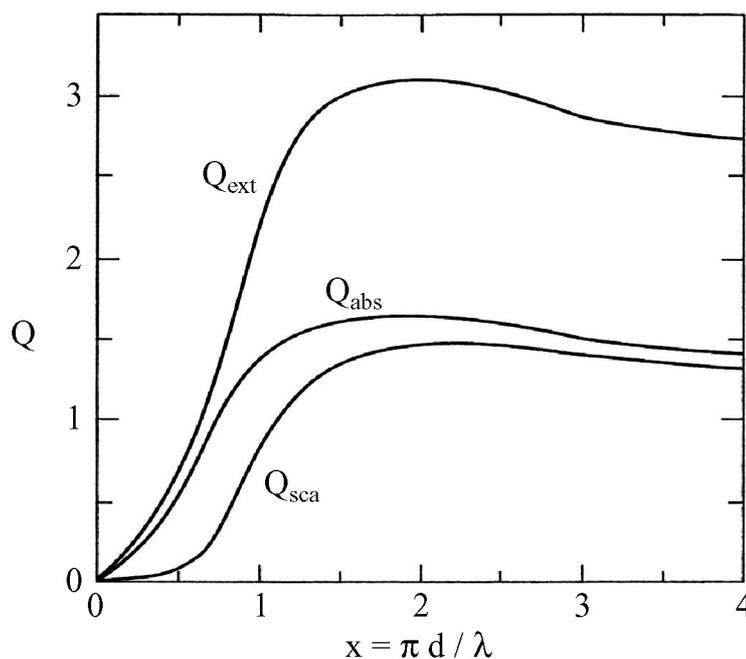


Abbildung 2-5: Extinktions-, Absorptions-, und Streueffizienzen von Kohlenstoffpartikeln ($m=2,00 - i0,66$) nach [80]

Die Ergebnisse der Mie-Theorie lassen sich analytisch wesentlich einfacher für Teilchen darstellen, die sehr klein sind im Verhältnis zur Wellenlänge des einfallenden Lichts. Erfüllt ein Teilchen die Bedingungen

$$\frac{\pi d}{\lambda} < 0,3 \quad \wedge \quad \frac{\pi d}{\lambda} |m| < 0,6 \quad (2-13)$$

streut es eingestrahltes, vertikal polarisiertes Licht in alle Raumrichtungen gleich stark. Der Grund dafür ist, dass in Teilchen, die diesen Größenbedingungen genügen, überall im Teilchen dasselbe elektrische Feld herrscht. Der induzierte Dipol oszilliert dann kohärent mit dem Vektor des einfallenden elektrischen Feldes. Dieser Spezialfall der elastischen Streuung wird auch als Rayleigh-Streuung bezeichnet.

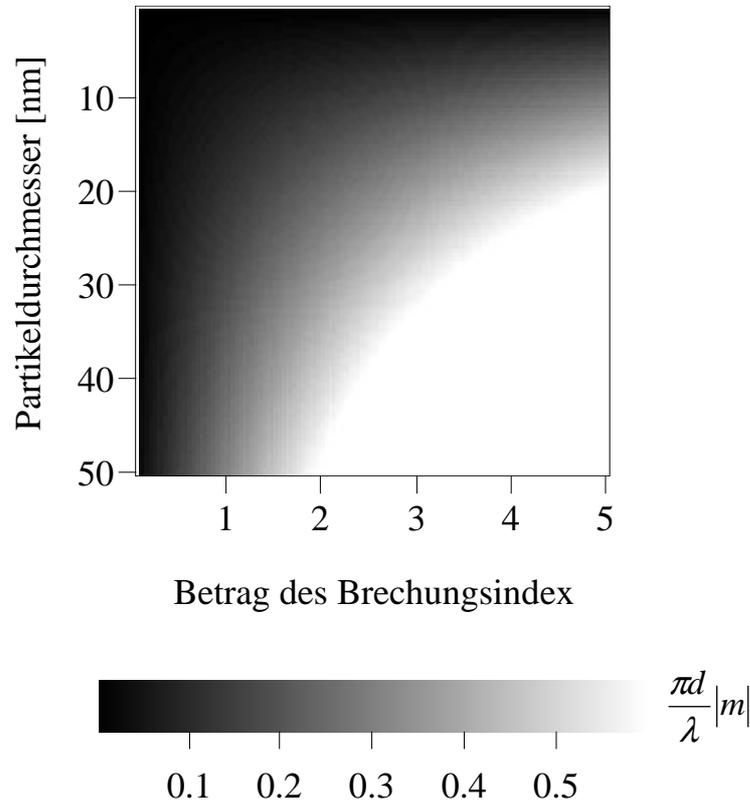


Abbildung 2-6: zweites *Rayleighkriterium* in Abhängigkeit von *Teilchengröße* und *Brechungsindex*; $\lambda = 500\text{nm}$

Der Brechungsindex von Russteilchen für sichtbares Licht ist $m = 1,9 - i0,55$; $|m| = 1,98$ [50]. Damit ergibt sich aus beiden Kriterien ein maximaler Partikeldurchmesser von 50nm für den die Streuung und Extinktion von Russteilchen mit den Vereinfachungen des Rayleigh-Bereichs beschrieben werden kann. Werden allerdings Teilchenmaterialien mit größeren Beträgen des Brechungsindex untersucht, limitiert das zweite Kriterium den maximal zulässigen Partikeldurchmesser. In Abbildung 2-6 ist die zweite Bedingung des Rayleigh-Kriteriums nach Gl. (2-13) als Funktion des Partikeldurchmessers und des Betrags des Brechungsindex für die Wellenlänge 500 nm ausgewertet. Bereiche in denen das Rayleigh-Kriterium nicht erfüllt ist, sind in Abbildung 2-6 weiß gekennzeichnet.

Für optisch isotrope sphärische Rayleigh-Teilchen gelten die folgenden Beziehungen für die Effizienzen und Querschnitte der Streuung und Extinktion [4,31,32]:

$$Q_{str} = \frac{128 \cdot \pi^4}{3\lambda^4} r^4 \cdot \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2-14)$$

$$C_{str} = \frac{128 \cdot \pi^5}{3\lambda^4} r^6 \cdot \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2-15)$$

$$Q_{ext} = -\frac{8 \cdot \pi}{\lambda} r \cdot \Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (2-16)$$

$$C_{ext} = -\frac{8 \cdot \pi^2}{\lambda} r^3 \cdot \Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (2-17)$$

Der in Gl. (2-16) und (2-17) enthaltene Imaginärteil einer Funktion des Brechungsindex $m = n - ik$ wird in der Literatur auch häufig als $E(m)$ bezeichnet, und kann aus dem Realteil n und Imaginärteil k des Brechungsindex berechnet werden

$$-\Im \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = E(m) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad (2-18)^1.$$

Aus der Differenz des Extinktions- und Streuquerschnitts lässt sich für den Rayleigh-Bereich ein Ausdruck für den Absorptionsquerschnitt ableiten:

$$Q_{abs} = \frac{8 \cdot \pi}{\lambda} r \cdot E(m) \cdot \left[1 - \frac{16\pi^3}{3\lambda^3} \frac{r^3}{E(m)} \cdot \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \right] \quad (2-19)$$

Da im Rayleigh-Bereich $(\pi r/\lambda)^3 \ll 1$, kann der zweite Term in den eckigen Klammern vernachlässigt werden. Diese Aussage bedeutet anschaulich, dass im Rayleigh-Bereich im allgemeinen der Streuquerschnitt eines Teilchens vernachlässigbar klein gegenüber dem Extinktionsquerschnitt ist, vgl. Abb. 2-7, so dass gilt:

$$C_{abs} \approx C_{ext} \quad (2-20)$$

$$Q_{abs} \approx Q_{ext} = 8\pi r E(m) / \lambda \quad (2-21)$$

Ob diese Vereinfachung tatsächlich angewendet werden kann, hängt nach Gl. (2-19) vom Brechungsindex des Teilchenmaterials, der Teilchengröße und der betrachteten

¹ Um Vorzeichenfehler zu vermeiden, muss beachtet werden, dass der Brechungsindex hier durch $m = n - ik$ definiert ist. $E(m)$ ist also positiv, da k positiv einzusetzen ist.

Wellenlänge ab. In Abbildung 2-7 ist das Verhältnis C_{str}/C_{ext} als Funktion des Realteils und des Imaginärteils des Brechungsindex für ein Teilchen mit $d=20\text{nm}$ und eine Wellenlänge $\lambda=500\text{nm}$ aufgetragen. Für ein Rußteilchen dieser Größe ist obige Vereinfachung sehr gut möglich: Das Verhältnis C_{str}/C_{ext} liegt im Promille-Bereich. Problematisch ist die Anwendung von Gl. (2-20) auf Teilchen mit sehr kleinem Imaginärteil und großem Realteil des Brechungsindex.

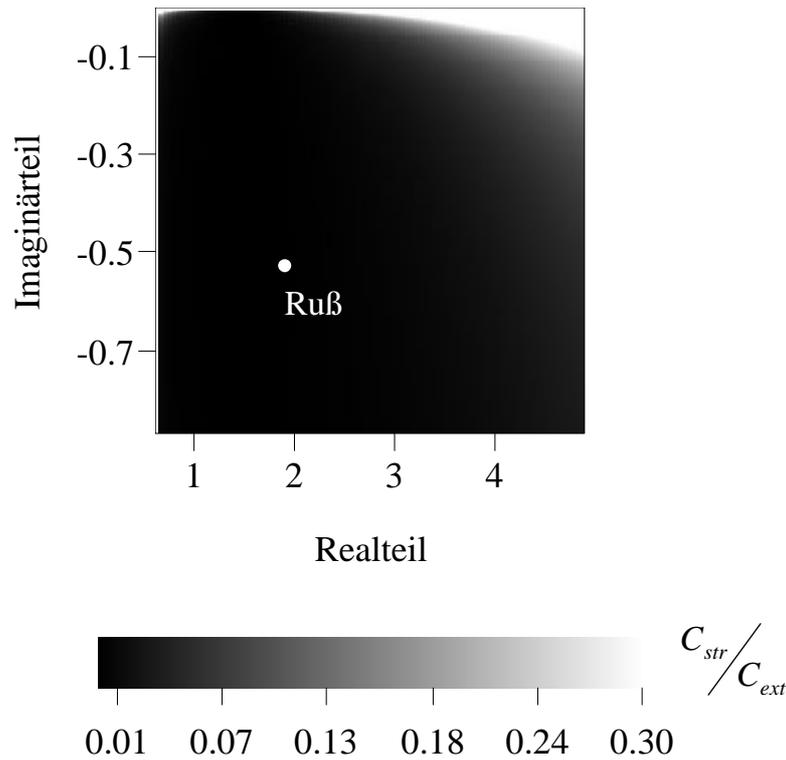


Abbildung 2-7: C_{str}/C_{ext} in Abhängigkeit des Brechungsindex für Teilchen mit $d=20\text{nm}$; $\lambda = 500\text{nm}$

Bislang wurde die Streuung und Extinktion am einzelnen Teilchen behandelt. Die spektrale Intensität eines Lichtstrahls nach Durchlaufen eines Teilchenkollektivs der Länge L kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes beschrieben werden:

$$\frac{J}{J_{ein}} = \exp\left(-\int_0^L k_{ext}(x) dx\right) \quad (2-22)$$

Der ortsabhängige Extinktionskoeffizient $k_{ext}(x)$ beschreibt den gesamten Extinktionsquerschnitt eines Teilchenkollektivs mit einer Größenverteilung $p(r)$ in einem infinitesimalen Volumen Adx . Solange die Teilchen unabhängig voneinander eintreffende Strahlung absorbieren und streuen, kann k_{ext} durch Summation der einzelnen Extinktionsquerschnitte aller Teilchen im Messvolumen erhalten werden:

$$k_{ext} = N_T \cdot \int_0^{\infty} C_{ext} p(r) dr \quad (2-23)$$

Diese Formulierung ist gültig, solange die Teilchen genügend große Abstände untereinander besitzen und statistisch verteilt in nicht zueinander fixierten Positionen vorliegen. In sehr dichten Aerosolen können hingegen Mehrfachstreuung von Photonen und Interferenz auftreten, wodurch Gleichung (2-23) ihre Gültigkeit verliert.

Die Volumenkonzentration der Teilchen in einem Aerosol ist

$$f_v = N_T \cdot \frac{4}{3} \pi \int_0^{\infty} r^3 p(r) dr \quad (2-24).$$

Die Substitution von Gleichung (2-24) in (2-23) in Verknüpfung mit (2-17) zeigt die Proportionalität des Extinktionskoeffizienten zur Teilchenvolumenkonzentration im Rayleigh-Bereich:

$$k_{ext} = \frac{6 \cdot \pi}{\lambda} E(m) \cdot f_v \quad (2-25)$$

Nach Einsetzen der Gleichung (2-25) in das Lambert-Beersche Gesetz (2-22) kann die Transmission eines Lichtstrahls durch ein Aerosol der Länge L berechnet werden:

$$\frac{J}{J_{ein}} = \exp\left(-\frac{\bar{f}_v \cdot L}{\lambda} \cdot 6\pi \cdot E(m)\right) = \tau \quad (2-26)$$

mit

$$\bar{f}_v = \frac{1}{L} \int_0^L f_v dx \quad (2-27)$$

Unter Vernachlässigung des Einflusses der Streuung bei der Extinktion gilt für den absorbierten Anteil der Strahlung, der nach Kirchhoff der Emissionsfähigkeit entspricht (vgl. Gl. (2-3) und (2-4)):

$$\frac{J_{ext}}{J_{ein}} = \frac{J_{ein} - J}{J_{ein}} = 1 - \tau \approx \frac{J_{abs}}{J_{ein}} = Q_{abs} = \varepsilon \quad (2-28)$$

Die Emissivität einer Aerosolschicht nicht interferierender Teilchen im Rayleigh-Bereich lässt sich folglich mit (2-28) und (2-26) angeben:

$$\varepsilon = 1 - \exp\left[-\frac{\bar{f}_v L}{\lambda} \cdot 6\pi \cdot E(m)\right] \quad (2-29)$$

2.3 Grundlagen der verwendeten Messtechnik

2.3.1. Laser- Induzierte Inkandeszenz (LII)

Als Laser-Induzierte Inkandeszenz bezeichnet man die thermische Strahlung von Teilchen in einem örtlich scharf begrenzten Messvolumen, die durch die Absorption eines hochintensiven, einige Nanosekunden andauernden monochromatischen Laserpulses zum Glühen gebracht wurden.

Schon seit einigen Jahren werden statische Messungen des LII-Signals von Russteilchen durchgeführt, da experimentell festgestellt wurde [11,14,16,35,59-64], dass das LII-Signal während und kurz nach dem Laserpuls der Partikelkonzentration im Messvolumen proportional ist. Aus Gl. (2-17) bzw. (2-20) ist ersichtlich, dass die Absorption und somit auch die Emission von Rayleigh-Teilchen ihrem Volumen proportional ist. Nach Gl. (2-2) ist somit die Proportionalität des LII-Signals zur Partikelkonzentration gegeben, solange alle Teilchen unabhängig von ihrer Größe während des Laserpulses auf dieselbe Temperatur aufgeheizt werden. Diese zunächst aus Beobachtungen zugängliche Schlussfolgerung wird in folgenden Kapiteln analytisch weiter untersucht werden.

Nach dem Laserpuls kühlen sich die Teilchen durch Wärmeübergang an die Gasphase, Evaporation und Wärmestrahlung ab. Die sich ergebende Abkühlrate hängt von der Verteilung der spezifischen Oberfläche der Teilchen im Messvolumen ab, da die gespeicherte innere Energie eines Teilchens seiner Masse proportional ist, während die Kinetik der Evaporation und des Wärmeübergangs an die Umgebung proportional zur Teilchenoberfläche sind. Kleinere Teilchen kühlen sich deshalb schneller ab als größere Teilchen. Aus dem zeitlichen Verlauf des LII-Signals kann also prinzipiell auf die Größenverteilung der Teilchen im Messvolumen geschlossen werden [17,18,34].

In der Literatur finden sich einige detaillierte mathematische Beschreibungen der LII [8,13-14,17-18,34-35]. Die Grundlage dieser Modelle ist eine Massen- und Energiebilanz um ein Teilchen. Die bei LII- Experimenten auftretenden Wärme- und Stoffströme sind in Abbildung 2-8 für ein Teilchen veranschaulicht.

Die Bilanzgleichungen für Masse und Energie lauten nach diesen Vorstellungen

$$\frac{4}{3} r c_p \rho_s \frac{dT}{dt} = I \cdot Q_{abs} - 4k(T - T_g) - 4\Delta H_v \rho_v U_v / M_v - 4\sigma_{SB} \bar{\epsilon} (T^4 - T_g^4) \quad (2-30).$$

$$\rho_s \frac{dr}{dt} = -\rho_v U_v$$

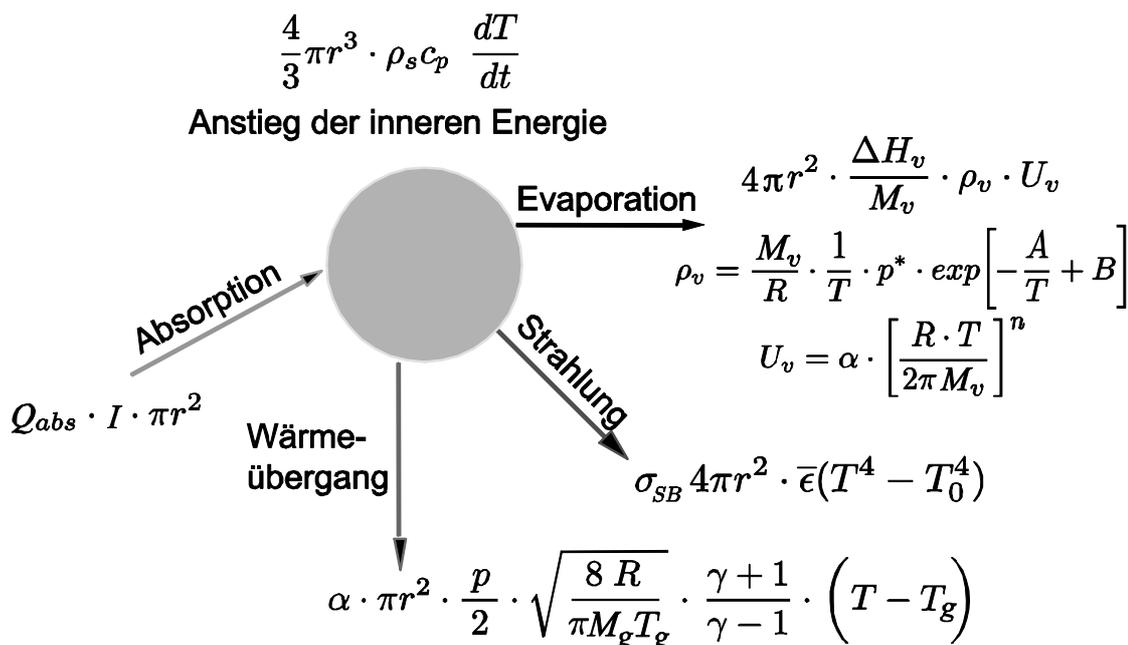


Abbildung 2-8: Wärme- und Stoffströme bei LII-Experimenten

Der zeitliche Verlauf der Partikeltemperatur $T(t)$ und des Radius $r(t)$ wird durch Integration dieses Systems gekoppelter Differentialgleichungen erhalten. Dabei wird von einer homogenen Temperaturverteilung im aufgeheizten Teilchen ausgegangen. Diese Vereinfachung ist sehr gut anwendbar, da bereits etwa 20 ps nach Aufbringen eines Temperatursprungs an der Oberfläche eines 10 nm großen Partikels die Temperaturverteilung im Teilchen wieder homogen ist [36]. Die Zeitskala des inneren Energietransports ist somit viel kleiner als die zeitliche Auflösung von LII-Messungen (~ 1 ns) oder die Dauer der zur Aufheizung der Teilchen verwendeten Laserpulse (~ 10 ns).

Da bei LII-Messungen durch Vergleich von gemessenen und berechneten Temperaturverläufen der aufgeheizten Teilchen auf die Größe der Teilchen geschlossen werden soll, muss besonderer Wert auf eine möglichst exakte Modellierung der auftretenden Wärme- und Stoffströme gelegt werden. Die prinzipielle Anwendbarkeit der in der Literatur beschriebenen LII-Modelle wurde zwar in einigen Studien überprüft, es bestehen aber immer noch einige Unstimmigkeiten zwischen Modellvorhersagen und experimentellen Daten [18,37-39]. Im folgenden werden die einzelnen Terme der Bilanzen näher diskutiert:

Liegt die Teilchentemperatur weit unterhalb der Sublimations- bzw. Verdampfungs-Temperatur des Teilchens, ist der Wärmeübergang an die Gasphase der dominierende Abkühlprozess. Für Teilchengrößen, die viel kleiner sind als die freie Weglänge der

Gasmoleküle ($Kn > 10$) kann der Wärmeübergangskoeffizient [40] aus der kinetischen Gastheorie bestimmt werden:

$$k = \alpha \frac{p}{8} \left(\frac{8R}{\pi M_g T_g} \right)^{1/2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) \quad (2-31)$$

Problematisch bei der Berechnung des Wärmeübergangs an die Gasphase im so genannten Knudsen-Bereich ist hierbei, dass der thermische Akkommodations-Koeffizient α im allgemeinen von der Beschaffenheit der Gasphase und des Partikels abhängt [41]. Es finden sich in der Literatur erhebliche Diskrepanzen zwischen den Werten für α , die in verschiedenen LII-Modellen verwendet werden. Die Werte umfassen den Bereich 0,15-1,0. Teilweise sind diese starken Abweichungen darauf zurückzuführen, dass in einigen LII-Modellen der Wärmeübergang nach einer Formulierung, die auf McCoy und Cha [42] zurückgeht, berechnet wird. Dieser Ansatz enthält ebenfalls einen thermischen Akkommodations-Koeffizienten, der aber aufgrund der unterschiedlichen Struktur dieses Ansatzes mit jenem in Gl. (2-31) nur bedingt vergleichbar ist.

Bei hohen Drücken und niedrigen Gastemperaturen nimmt die freie Weglänge der Gasmoleküle ab und sie gelangt in den Bereich der Größe der zu untersuchenden Partikel. Unter diesen Bedingungen muss der Wärmeübergang mit Hilfe eines Interpolationsansatzes zwischen Knudsen- und Kontinuumsbereich berechnet werden. Hierfür eignet sich ein Ansatz nach Fuchs. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen im Knudsen-Bereich liegen, wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung dieses Ansatzes verzichtet und auf die Literatur verwiesen [43]. In neueren Arbeiten wurde die Proportionalität zwischen Wärmeübergang und Druck, die für den Knudsen-Bereich charakteristisch ist, bei LII-Experimenten in rußenden Flammen bis zu Drücken von 15bar experimentell bestätigt [44].

Wird ein Teilchen im Laserstrahl auf Temperaturen aufgeheizt, die in der Nähe der Verdampfungs- oder Sublimationstemperatur des Teilchens liegen, stellt die Evaporation von festem Partikelmaterial einen bedeutenden Abkühlmechanismus dar. Evaporation bezeichnet dabei den Übergang einer festen Phase in die Gasphase unter thermodynamischen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen. Dieser Begriff unterscheidet nicht, ob die feste Phase direkt in die Gasphase übergeht, oder ob zunächst ein Phasenübergang fest-flüssig erfolgt. Die Geschwindigkeit U_v der Gasmoleküle, die von der Teilchenoberfläche evaporieren, kann über die Hertz-Knudsen-Gleichung bestimmt werden [45]:

$$U_v = \alpha_v \left[\frac{RT}{2\pi M_v} \right]^n \quad (2-32)$$

Diese Gleichung enthält einen Evaporations-Koeffizienten α_v , der für Nicht-Gleichgewichtszustände Werte kleiner 1 annimmt. Für Graphit gibt es nur einige wenige Untersuchungen in denen der Wert des Evaporations-Koeffizienten bestimmt wurde [46], für andere Materialien finden sich oft keine Literaturangaben. In LII Modellen wird meistens ein Wert zwischen 0,8 und 0,9 benutzt, obwohl dieser Wert nicht fundiert experimentell abgesichert ist. Abhängig vom Teilchenmaterial kann auch die Bestimmung der Molmasse M_v der Dampfmoleküle problematisch sein. Bei der Sublimation von Graphit entstehen C_1 - C_7 Spezies. Im Gleichgewichtsdampf befindet sich hauptsächlich C_3 , allerdings ist die relative Zusammensetzung des Dampfes temperaturabhängig [46-48]. Smallwood et al. schlugen deshalb vor, eine temperaturabhängige empirische Funktion für M_v in (2-32) einzuführen [37]. In der vorliegenden Arbeit wird bei der Modellierung der Evaporation von Ruß davon ausgegangen, dass nur C_3 evaporiert, und auch für metall-oxidische Materialien wird eine konstante Molmasse in (2-32) eingesetzt. Diese Vorgehensweise ist gerechtfertigt, da der Evaporations-Koeffizient und auch der Exponent n als experimentell zu bestimmende empirische Parameter aufzufassen sind. Es sei darauf hingewiesen, dass die empirische Anpassung des Parameters n numerisch der Einführung einer temperaturabhängigen Funktion für M_v entspricht. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für ideale Gase und thermodynamisches Gleichgewicht ein Wert von 0,5 für den Exponenten n . Realgaseffekte und die Berücksichtigung des Nicht-Gleichgewichts bei LII-Experimenten erfordern aber eine zunächst nicht quantifizierbare Anpassung des Exponenten n . In Kapitel 4 dieser Arbeit wird auf die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung der bislang der Literatur nicht exakt zu entnehmenden Parameter α , α_v , und n eingegangen, und es werden Werte dieser Parameter in rußenden Vormischflammen ermittelt. Es wird darauf eingegangen, dass die Bestimmung dieser drei Parameter numerisch ausreichend ist, um Unsicherheiten weiterer Parameter in (2-30) empirisch mit zu erfassen.

Um den Massenstrom der evaporierenden Gasmoleküle berechnen zu können, muss neben der Geschwindigkeit der Gasmoleküle auch ihre Dichte bestimmt werden. Die Dichte hängt vom Dampfdruck des festen Teilchens ab, der mit Hilfe der Antoine-Gleichung, die zwei empirische der Literatur [47,48] zu entnehmende Konstanten A und B enthält, berechnet werden kann:

$$\rho_v = \frac{M_v}{RT} p^* \exp\left[-\frac{A}{T} + B\right] \quad (2-33)$$

Der integrale Wärmetransport über alle Wellenlängen vom Partikel an die Umgebung durch Strahlung kann über das Stefan-Boltzmann Gesetz berechnet werden. Die totale Emissivität ist definiert als

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} Q_{abs}(m, \lambda) J_s(\lambda, T) d\lambda}{\sigma_{SB} T^4} \quad (2-34),$$

wobei J_s die spektrale Strahlungsintensität eines schwarzen Strahlers ($\varepsilon=1$) nach Gl. (2-1) und Q_{abs} die Absorptionseffizienz eines Teilchens nach Gl. (2-19) bzw. (2-21) bezeichnet. Da Q_{abs} und J_s stetige Funktionen der Wellenlänge sind, die ihr Vorzeichen im Integrationsintervall nicht ändern, kann das bestimmte Integral mithilfe des verallgemeinerten Mittelwertsatzes der Integration berechnet werden

$$\bar{\varepsilon} = Q_{abs}(m, \lambda_\zeta) \frac{\int_0^{\infty} J_s(\lambda, T) d\lambda}{\sigma_{SB} T^4} = Q_{abs}(m, \lambda_\zeta) \quad (2-35).$$

Der Mittelwertsatz ist für eine feste Wellenlänge λ_ζ erfüllt, die mit $\lambda_{0,5}T = 4120 \mu\text{m}\cdot\text{K}$ nach [51] analytisch bestimmt werden kann. Die totale Emissivität ergibt sich zu

$$\bar{\varepsilon} = Q_{abs}(m, \lambda_\zeta) = K Q_{abs}(m, \lambda_{0,5}) \quad (2-36).$$

Es ist $K=1$ für einen grauen Körper, $K=1,14$ für $E(m) \neq f(\lambda)$, und $K=1,6$ für $E(m) \sim 1/\lambda$. Während im sichtbaren Bereich $E(m)$ von Ruß und nicht farbigen Feststoffen unabhängig von der Wellenlänge ist, steigen n und k im infraroten Bereich mit der Wellenlänge an, während die Funktion $E(m)$ abnimmt. Allerdings wird während LII-Experimenten bei hohen Temperaturen der größte Teil der Wärme im sichtbaren und Nah-Infrarot Wellenlängenbereich ($\lambda < 5 \mu\text{m}$) transportiert, vgl. Abb. 2-3. Durch numerische Integration von Gl. (2-34) und Vergleich mit Gl. (2-36) kann für die in Tabelle 2-1 angegebenen optischen Eigenschaften bezogen auf den Wert der Funktion $E(m)$ im sichtbaren Bereich eine Konstante $K=1,15$ bestimmt werden. Somit ergibt sich mit $\lambda_{0,5}T = 4120 \mu\text{m}\cdot\text{K}$ [51] für die totale Emissivität der Zusammenhang

$$\bar{\varepsilon} = -1,15 \cdot \frac{8\pi r}{\lambda_{0,5}} E(m_{vis}) = -K' \cdot 8\pi r \cdot T \cdot E(m_{vis}) \quad (2-37)$$

mit $K'=279\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$. Der Wert für K' gilt unverändert für alle Materialien mit $E(m) \neq f(\lambda)$ für $\lambda < 5\mu\text{m}$.

Tabelle 2-1: *Optische Eigenschaften von Acetylen-Ruß nach [51]*

| λ [μm] | n | k | $E(m)$ | C_{abs} d=20nm | C_{abs} d=50nm |
|--------------------------------|------|------|--------|----------------------------|----------------------------|
| 0,45 | 1,56 | 0,48 | 0,22 | 0,126 | 0,315 |
| 0,55 | 1,56 | 0,46 | 0,22 | 0,098 | 0,247 |
| 0,65 | 1,57 | 0,44 | 0,21 | 0,079 | 0,199 |
| 0,81 | 1,57 | 0,46 | 0,21 | 0,067 | 0,167 |
| 2,5 | 2,31 | 1,26 | 0,26 | 0,026 | 0,065 |
| 3 | 2,62 | 1,62 | 0,23 | 0,019 | 0,048 |
| 4 | 2,74 | 1,64 | 0,21 | 0,013 | 0,033 |
| 5 | 2,88 | 1,82 | 0,20 | 0,010 | 0,025 |
| 6 | 3,22 | 1,84 | 0,16 | 0,007 | 0,017 |
| 7 | 3,49 | 2,17 | 0,14 | 0,005 | 0,013 |
| 8,5 | 4,22 | 3,46 | 0,096 | 0,003 | 0,007 |
| 10 | 4,8 | 3,82 | 0,076 | 0,002 | 0,005 |

Mit der so bestimmten totalen Emissivität kann der Einfluss der Strahlung auf den Abkühlprozess relativ zum Einfluss des Wärmeübergangs und der Evaporation untersucht werden. Für Russteilchen in einer Flamme mit $T_g=1800\text{K}$ sind in Abb. 2-9 für zwei verschiedene Drücke und Teilchengrößen die Wärmestromdichten entsprechend dieser drei Mechanismen dargestellt. Bei dieser Berechnung der Raten ist $\alpha=0,28$, $\alpha_v=0,9$ und $n=0,4$ (vgl. Kapitel 4). Obwohl die spektrale thermische Strahlungsintensität die eigentliche Messgröße bei LII-Experimenten darstellt, spielt dieser Term in der Energiebilanz unter atmosphärischem Druck selbst bei den höchsten auftretenden Temperaturen nur eine untergeordnete Rolle. Lediglich unter deutlich reduziertem Druck trägt die Strahlung nennenswert zur Abkühlung größerer Teilchen bei. Aus diesem Grund kann im Rahmen dieser Arbeit auf eine gesonderte experimentelle Validierung des Strahlungsmodells verzichtet werden. Metall-oxidische Teilchen werden hier nur unter atmosphärischen Bedingungen untersucht. $E(m_{\text{vis}})$ ist für diese Stoffe unbekannt aber in jedem Fall deutlich kleiner als für Russ, so dass für diese Stoffe der Strahlungsterm in der Energiebilanz vernachlässigt werden kann. Die Evaporation als Abkühlmechanismus ist für sehr hohe Temperaturen dominierend, besitzt jedoch zu späteren Zeiten nach dem Laserpuls, für Ruß z.B. für Temperaturen unter 3300K , praktisch keine Bedeutung.

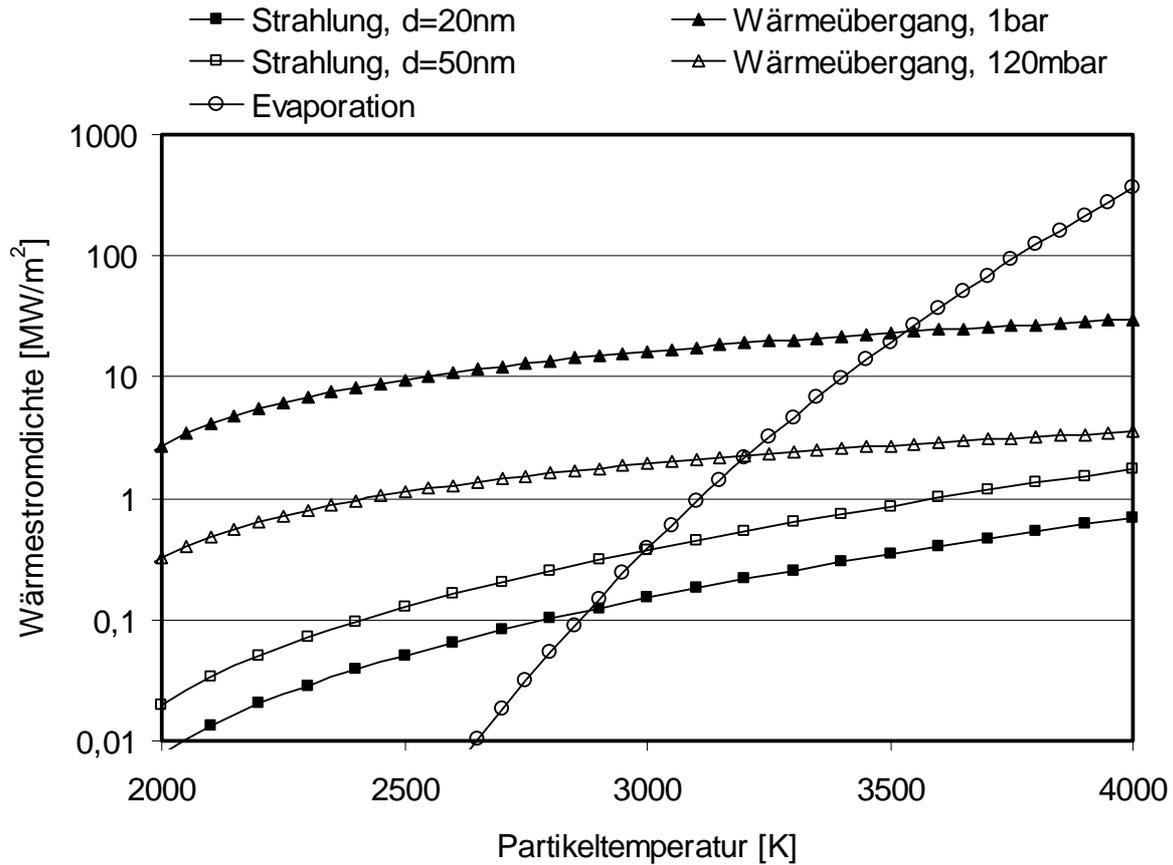


Abbildung 2-9: Wärmestromdichten von einem Russteilchen an seine 1800K heiße Umgebung; Druckeinfluss auf den Wärmeübergang, Größeneinfluss auf die Strahlung

Die größten Unsicherheiten ergeben sich bei der Modellierung der Absorption der Laserstrahlung. Die Absorptionseffizienz Q_{abs} hängt nach Gl. (2-19) bzw. (2-21) vom Brechungsindex des Teilchenmaterials ab. Für viele Materialien, die in neueren nanotechnologischen Anwendungen zum Einsatz kommen, finden sich in der Literatur keine Angaben über den Imaginärteil des Brechungsindex. Bei Russteilchen hängt der Brechungsindex vom Alter der Russteilchen und von den Synthesebedingungen ab [28]. Die Literaturwerte für $E(m)$ von Ruß differieren um $\pm 25\%$ [49-51,81], vgl. Abb. 2-11. Unter Vernachlässigung der Abkühlung während der Aufheizung ist die Temperaturdifferenz, um die die Teilchen durch den Laserpuls aufgeheizt werden, linear proportional zur Absorptionseffizienz Q_{abs} , vgl. (2-30), die linear von $E(m)$ abhängt, vgl. (2-21). Die maximale Teilchentemperatur kann somit mithilfe des Modells nur mit einer Genauigkeit von $\pm 400\text{K}$ angegeben werden, wenn $E(m)$ mit einer Unsicherheit von $\pm 25\%$ behaftet ist und die Teilchen um 1600K aufgeheizt werden. Weiterhin gibt es Hinweise, dass sich Teilchen während der Aufheizung durch den Laserpuls strukturell verändern und sich somit auch der Brechungsindex

während der Aufheizung ändern kann [52]. Werden sehr hohe Laserintensitäten zur Aufheizung benutzt, kann sich eine Plasma - Schicht um den Partikel bilden, welche die weitere Absorption von Laserstrahlung im Partikel verhindert. Außerdem könnten Quellterme aufgrund Laser – Induzierter chemischer Reaktionen eine Rolle spielen. Zusammenfassend muss gefolgert werden, dass die Vorgänge während der Aufheizung der Teilchen durch hochintensive Laserpulse nicht vollständig verstanden sind. Beobachtete Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten LII – Signalen während des Laserpulses in Abhängigkeit der verwendeten Laserintensität sind deshalb nicht verwunderlich [18,38].

In dieser Arbeit wird im folgenden eine Methode beschrieben, die auf der Kombination der Laser-Induzierten Inkandescenz mit der Zwei-Farben Methode beruht. Mit letztgenannter Methode ist es möglich, die Temperatur eines Teilchens oder die Strahlungstemperatur eines Teilchenensembles nach der Aufheizung durch einen Laserpuls zu messen. Mit der dann experimentell bekannten Temperatur, können unter Umgehung der Modellierung der Teilchenaufheizung gemessene Abkühlraten quantitativ bezüglich der Teilchengröße bzw. der Größenverteilung des Teilchenensembles im Messvolumen ausgewertet werden. Weiterhin werden unsichere Parameter in den Kinetiken des Wärmeübergangs und der Evaporation (α , α_v , n) unabhängig von Unsicherheiten der Modellierung der Teilchenaufheizung in Systemen mit bekannter Partikelgrößenverteilung experimentell bestimmt.

2.3.2. Zwei-Farben Methode

Die spektrale Intensität der Strahlung eines Körpers hängt nach Planck, vgl. Gl. (2-2), von seiner Temperatur ab. Die spektrale Strahlungsintensität eines schwarzen Strahlers ($\epsilon=1$) ist in Abbildung 2-10 in Abhängigkeit seiner Temperatur für zwei Wellenlängen, 650 nm und 450 nm, dargestellt. Das Verhältnis der Strahlungsintensität bei 650 nm zur Strahlungsintensität bei 450 nm fällt streng monoton mit steigender Temperatur des Strahlers ab. Die Temperatur eines Strahlers kann nach (2-2) aus dem bei zwei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Verhältnis der thermischen Strahlung analytisch eindeutig bestimmt werden

$$T_M = \frac{hc}{k_B} \frac{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1}{\ln((\lambda_1/\lambda_2)^5 J_{\lambda_1} / J_{\lambda_2} \epsilon_2 / \epsilon_1)} \quad (2-38)$$

falls $\exp(hc/(k_B\lambda T)) \gg 1$ [33]. Diese Vereinfachung ist für kürzere Wellenlängen als 650 nm und für Teilchentemperaturen bis zu 4700K in sehr guter Näherung möglich.

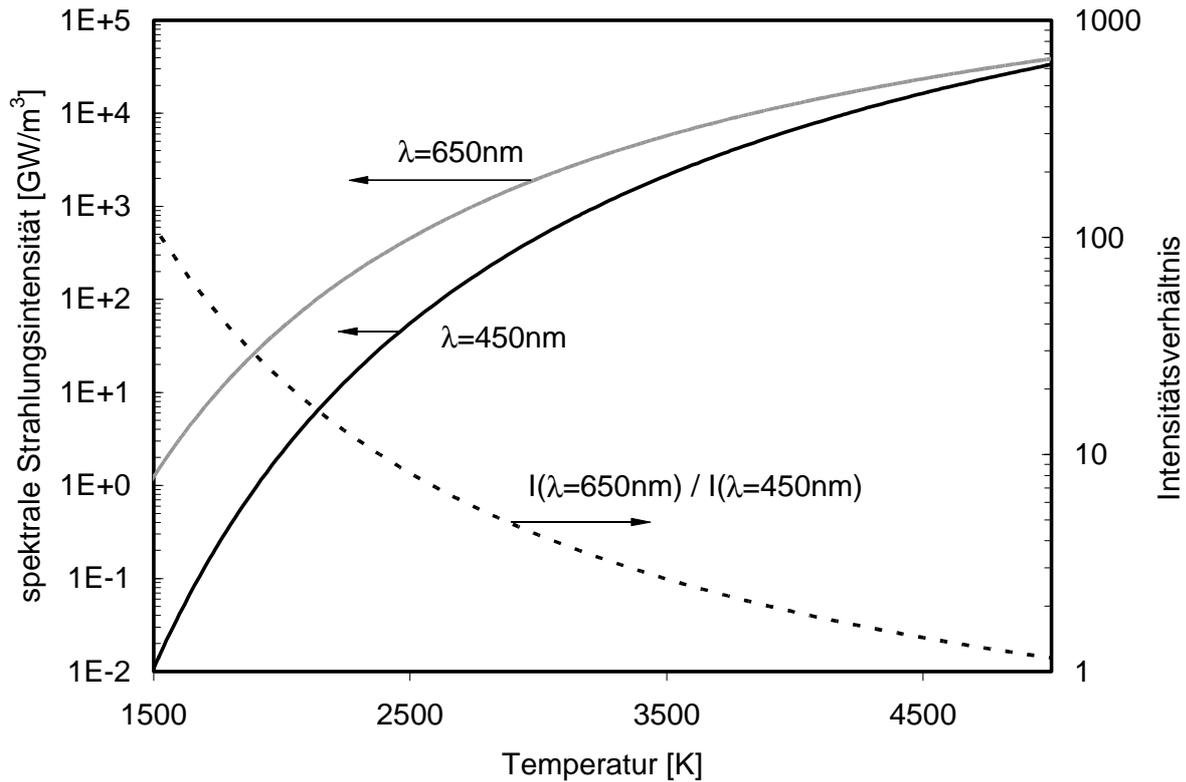


Abbildung 2-10: *Spektrale Strahlungsintensitäten und Intensitätsverhältnis für zwei verschiedene Wellenlängen über der Schwarzkörpertemperatur*

Die Emissivität ε einer Aerosolschicht von Teilchen im Rayleigh-Bereich wird durch Gleichung (2-29) beschrieben. Für kleine Argumente kann die Exponentialfunktion in dieser Gleichung durch die ersten beiden Glieder ihrer Taylorreihenentwicklung ausgedrückt werden. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich das Verhältnis der Emissivitäten in Gleichung (2-38) zu

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \frac{E(m(\lambda_2))}{E(m(\lambda_1))} = \frac{Q_{abs}(\lambda_2)}{Q_{abs}(\lambda_1)} \quad (2-39).$$

Das Verhältnis der Emissivitäten einer dünnen Aerosolschicht mit moderater Teilchenkonzentration für zwei verschiedene Wellenlängen ist also identisch mit dem Verhältnis der Absorptionseffizienzen einzelner Teilchen. Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Partikelgrößenverteilung und der Konzentration der Teilchen, erfordert jedoch zunächst Kenntnis der Funktion $E(m(\lambda))$.

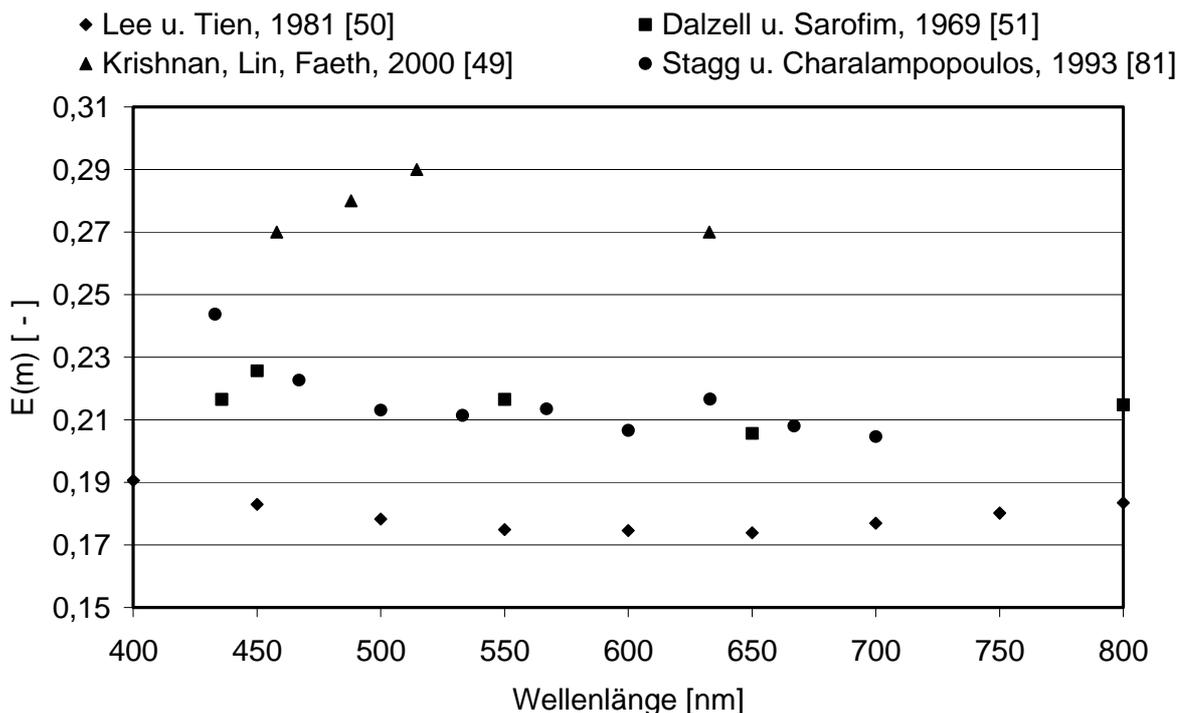


Abbildung 2-11: Vergleich spektraler Literaturwerte der Funktion $E(m)$ von Ruß im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Die optischen Eigenschaften von Ruß wurden in zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht z.B. [49-51,81]. Während die Angaben der absoluten Werte für $E(m)$ im sichtbaren Bereich zwischen 0,175 [50] und 0,29 [81] schwanken, sind sich alle Autoren einig, dass $E(m)$ im sichtbaren Wellenlängenbereich weitgehend unabhängig von der Wellenlänge ist, vgl. Abb. 2-11. In Tabelle 2-1 sind Brechungsindexe $m=n-ik$ für Acetylen-Ruß, die dimensionslose Funktion $E(m)$ und der Absorptionsquerschnitt C_{abs} für zwei verschiedene Radien nach [51] dargestellt. $E(m)$ ist im Bereich 300K bis 2000K ebenfalls weitgehend unabhängig von der Temperatur [49,50]. Allerdings wird in der Literatur auch diskutiert, dass sich die Morphologie von Teilchen durch den Laserbeschuss bei LII-Experimenten ändert [52]. Für Ruß ist z.B. auch eine Umwandlung in Graphit, das andere optische Eigenschaften als Ruß besitzt, denkbar. Somit muss berücksichtigt werden, dass $E(m)$ bei LII-Experimenten von der Intensität des Lasers bzw. von der Teilchentemperatur abhängig sein kann. Allerdings ist $E(m)$ von Graphit ebenfalls keine Funktion der Wellenlänge im sichtbaren Bereich. Auch wenn sich $E(m)$ zeitlich abhängig mit der Temperatur ändert, kann somit davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis von $E(m)$ für zwei verschiedene sichtbare Wellenlängen konstant eins ergibt.

Falls $E(m)$ eines Materials unabhängig von der Temperatur keine Funktion der Wellenlänge im sichtbaren Bereich ist, ergibt sich für das Verhältnis der Emissivitäten aus (2-39) die einfache Beziehung

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (2-40).$$

Anhand der letzten beiden Gleichungen werden wesentliche Vorteile einer Zwei-Farben LII-Methode deutlich. Auch falls sich $E(m)$ im sichtbaren Wellenlängenbereich ändert, kann das Verhältnis $E(m(\lambda_2))/E(m(\lambda_1))$ wesentlich genauer bestimmt werden als der absolute Wert von $E(m)$. Berücksichtigt man z.B. alle Literaturangaben für Ruß, ergibt sich eine Unsicherheit von $\pm 25\%$ für $E(m)$ im sichtbaren Bereich, während alle Autoren $E(m(\lambda_2))/E(m(\lambda_1)) = 1 (\pm 5\%)$ angeben, vgl. Abb 2-11. Dies hat zur Folge, dass einem gemessenen Intensitätsverhältnis wesentlich genauer eine Temperatur zugeordnet werden kann als der Strahlungsintensität bei einer Wellenlänge. Aus einer Unsicherheit von $\pm 25\%$ für $E(m)$ resultiert aus Gl. (2-2) mit (2-4) und (2-21) für eine Ein-Farben Methode ($\lambda=650\text{nm}$) zur Bestimmung der Strahlungstemperatur ein Fehler von $\pm 4,6\%$ bei einer Temperatur von 4000K und von $\pm 2,9\%$ bei einer Temperatur von 2500K. Da das Verhältnis $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bekannt ist, kann dieser Fehler durch Verwendung einer Zwei-Farben-Methode nach Gl- (2-38) um 270% auf $\pm 1,7\%$ bei 4000K und 1,1% bei 2500K reduziert werden. Bei dieser Fehlerbetrachtung ist noch nicht berücksichtigt, dass die Bestimmung von absoluten Strahlungsintensitäten messtechnisch mit einem größeren Fehler behaftet ist, als die Bestimmung von relativen Verhältnissen der Strahlungsintensität.

Änderungen von $E(m)$ während LII-Experimenten sind wahrscheinlich, müssen bei der Auswertung von Ein- Farben LII-Methoden aber vernachlässigt werden, da sie nicht näher quantifizierbar sind. Bei Zwei-Farben LII-Methoden muss hingegen lediglich angenommen werden, dass auch für veränderte Partikelmorphologie bei höheren Temperaturen das Verhältnis der Emissivitäten für zwei sichtbare Wellenlängen konstant bleibt. Kann davon ausgegangen werden, dass sich $E(m)$ im sichtbaren nicht oder nur geringfügig ändert, ermöglicht Gl. (2-40) eine Bestimmung von Temperaturen unabhängig von den optischen Eigenschaften des Strahlers. Dadurch wird die Anwendung dieser Messtechnik auf Stoffsysteme ermöglicht, für die keine Literaturangaben der optischen Eigenschaften verfügbar sind. Die Farbe des Materials liefert direkt einen Hinweis darauf, inwieweit im blauen und roten Wellenbereich die Unabhängigkeit von $E(m)$ von der Wellenlänge gegeben ist: solange der Körper nicht

deutlich farbig erscheint, sondern weiß, grau oder dunkel bis schwarz, ist diese Bedingung offensichtlich erfüllt.

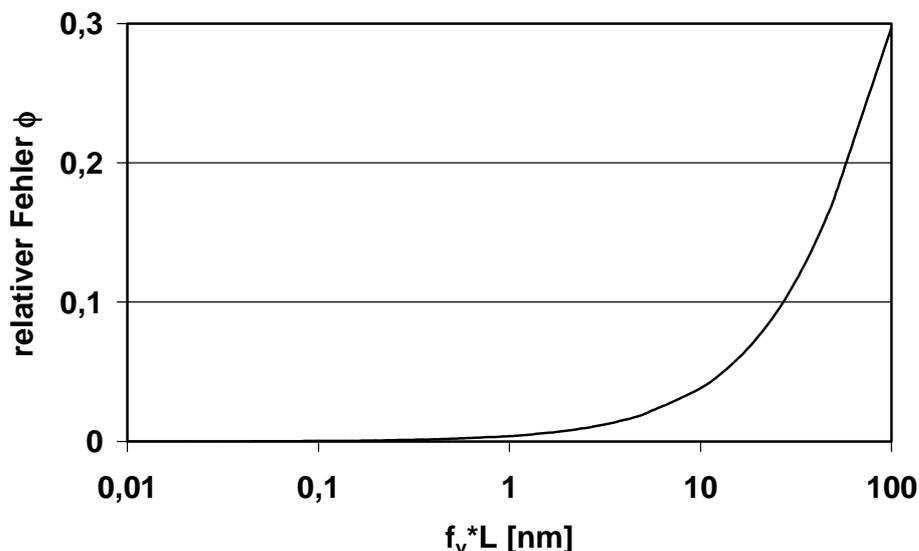


Abbildung 2-12: Relativer Fehler der Annahme dünner Aerosolschichten bei Zweifarben Methoden für Russchichten mit Volumenanteil f_v und Dicke L

Abschließend ist eine Quantifizierung der Voraussetzung der vorangehenden Ableitung „dünne Aerosolschicht mit moderater Partikelkonzentration“ erforderlich. Der Fehler durch die Reihenentwicklung von Gl. (2-29) ist am Beispiel von Russteilchen in Abbildung 2-12 für die Wellenlängen $\lambda_2=650\text{nm}$ und $\lambda_1=450\text{nm}$ dargestellt. Die Berechnung des relativen Fehlers

$$\phi = \left| \frac{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}}{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right| \quad (2-41)$$

basiert auf den optischen Eigenschaften nach Tabelle 2-1. Für Volumenbrüche f_v kleiner als 10 ppm ist für eine Dicke L der Aerosolschicht von 1 mm der Fehler kleiner als 3%. Die Dicke L der strahlenden Aerosolschicht ist bei laserdiagnostischen Experimenten durch die Dicke des Laserstrahls gegeben. Für Teilchenmaterialien mit einer geringeren Emissivität als Ruß ist der relative Fehler sogar kleiner als 3%. Diese Abschätzung verdeutlicht die gute Anwendbarkeit von Gl. (2-39) bzw. (2-40) auf dünne, strahlende Aerosolschichten mit moderaten Teilchenkonzentrationen.

2.3.3. Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Strahlungstemperatur eines Teilchenensembles bei LII-Experimenten

Bislang wurden die Wärme- und Stoffströme um ein einzelnes Partikel bei LII-Experimenten erläutert. Die numerische Integration der Massen- und Energiebilanz für ein Teilchen ermöglicht die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Temperatur eines laser- aufgeheizten Teilchens $T(t,r,T_g)$ in Abhängigkeit seiner Größe r und der Gastemperatur T_g . Bei LII-Experimenten wird allerdings selbst bei höchster optischer örtlicher Auflösung die integrale thermische Strahlung eines Teilchenensembles bestehend aus einer Vielzahl von Teilchen ($>10^4$ Teilchen) mit einer Größenverteilung $p(r)$ detektiert. Wird das LII-Signal zeitlich aufgelöst bei zwei verschiedenen Wellenlängen detektiert, kann nach der oben beschriebenen Zwei-Farben LII-Methode die Temperatur des Teilchenensembles zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt werden. Da sich die unterschiedlich großen Teilchen des Ensembles aber nach der Aufheizung unterschiedlich schnell abkühlen, handelt es sich bei dieser gemessenen Temperatur um die Strahlungstemperatur des Ensembles. Auf die physikalischen Hintergründe und die Modellierung dieser Strahlungstemperatur wird in diesem Abschnitt eingegangen.

Der Anteil eines Teilchens an der integralen thermischen Strahlungsleistung des Ensembles kann mit Hilfe des Planck'schen Strahlungsgesetzes (2-2) mit $\varepsilon = Q_{\text{abs}}$ nach Kirchhoff und (2-21) ermittelt werden. Unter Verwendung des aus der Lösung der Massen- und Energiebilanz berechneten Temperaturverlaufs $T(t,r,T_g)$ erhält man die spektrale Antwortfunktion der thermischen Strahlungsleistung als Funktion der Zeit für ein Teilchen mit Radius r bei einer Gastemperatur T_g (vgl. Anhang):

$$R(\lambda,t,r,T_g) = 4\pi r^2 \frac{8\pi r E(m)}{\lambda} \frac{2\pi h c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp[hc / \lambda k_B T(t,r,T_g)] - 1}; T \gg T_0 \quad (2-42)$$

Kann das Messvolumen als optisch dünne Schicht behandelt werden, vgl. Abb. 2-12, berechnet sich die integrale spektrale Strahlungsleistung aller Teilchen N_T mit Größenverteilung $p(r)$ im Messvolumen durch Integration der einzelnen Strahlungsanteile:

$$P(\lambda,t,p(r),T_g) = \int_0^{\infty} N_T p(r) R(\lambda,t,r,T_g) dr \quad (2-43)$$

Numerisch wird die Integration in (2-43) für eine endliche Anzahl diskreter Teilchengrößenklassen r_i ausgeführt. Es kann gezeigt werden, dass elf Größenklassen

r_i mit $p_i(r_i)$ ausreichen, um das Integral mit guter Genauigkeit zu approximieren [53]. Wird in einem Aerosol die Dynamik des Teilchenwachstums durch den Vorgang der Koagulation dominiert, so stellt sich bereits nach kurzer Zeit eine so genannte Selbsterhaltende Größenverteilung (SPSD) der Teilchen ein [58]. Diese SPSP kann numerisch gut durch eine log-normale Größenverteilung beschrieben werden:

$$p(r) = \frac{1}{\sigma \cdot r \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(\ln r - \ln r_m)^2}{\sigma^2}\right) \quad (2-44)$$

Wird die Größenverteilung eines Aerosols durch die log-normale Verteilung angenähert, reichen zwei Parameter, der Medianwert r_m und die Breite σ , aus, um die Verteilung bzw. deren diskretisierte Form, vollständig zu charakterisieren.

Während die spektrale thermische Strahlung des Teilchenensembles nach (2-43) und (2-42) bei einer Wellenlänge vom Brechungsindex des Teilchenmaterials abhängt, ist das Verhältnis der Strahlungsleistungen einer optisch dünnen Aerosolschicht bei zwei verschiedenen sichtbaren Wellenlängen unabhängig von den optischen Teilcheneigenschaften. Es gilt wegen (2-43) mit (2-42) sofern $E(m_{\text{vis}}) \neq f(\lambda)$:

$$\frac{P(\lambda_1, t, p(r))}{P(\lambda_2, t, p(r))} = \frac{\lambda_2^6 \int_0^\infty p(r) r^3 / \{\exp[hc / (k_B \lambda_1 T(r, t, T_g))] - 1\} dr}{\lambda_1^6 \int_0^\infty p(r) r^3 / \{\exp[hc / (k_B \lambda_2 T(r, t, T_g))] - 1\} dr} = \frac{J(\lambda_1, t, p(r))}{J(\lambda_2, t, p(r))} \quad (2-45)$$

Für einen Körper einheitlicher Oberflächentemperatur ist das Verhältnis der Strahlungsleistungen ist mit dem Verhältnis der Strahlungsintensitäten bei zwei verschiedenen Wellenlängen identisch. Nach Substitution von Gl. (2-45) in Gl. (2-38) kann mit (2-40) schließlich die Strahlungstemperatur des Teilchenensembles berechnet werden:

$$T_{\text{sim}}(t, p(r)) = \frac{hc}{k_B} \frac{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1}{\ln\left[\left(\lambda_1/\lambda_2\right)^6 J(\lambda_1, t, p(r)) / J(\lambda_2, t, p(r))\right]} \quad (2-46)$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist messtechnisch mithilfe der Zwei-Farben LII-Methode zu erfassen, die rechte Seite ist eine Funktion der zu bestimmenden Größenverteilung $p(r)$. Die Abhängigkeit des gemessenen Verlaufs der Strahlungstemperatur von der Partikelgrößenverteilung ist nach Gl. (2-30) und (2-45) allerdings derart komplex, dass der Zusammenhang nicht analytisch nach $p(r)$ aufgelöst werden kann. Folglich muss eine geeignete mathematische Methode gefunden werden, die es erlaubt aus gemessenen Temperaturverläufen von

Teilchenkollektiven numerisch Größenverteilungen zu bestimmen. Hierfür scheint die Methode der multidimensionalen nichtlinearen Regression besonders geeignet.

2.4 Multidimensionale nichtlineare Regression

Gegeben sei ein beobachteter Datensatz y_i als Funktion eines Parameters x_i . Die Aufgabenstellung von Regressionsproblemen lautet, eine berechnete Modellkurve $y(x_i, \mathbf{a})$, die von einem anpassbaren Parametervektor \mathbf{a} mit M Elementen abhängig ist, an diesen Datensatz zu fitten. Bei einer Regression wird nach einem Parametervektor \mathbf{a} eines Modells gesucht, für den der beobachtete Datensatz y_i , der einem Messfehler $\pm \Delta y_i$ unterliegt, am wahrscheinlichsten auftreten konnte. Im Umkehrschluss wird dann gefolgert, dass es sich bei diesem Parametervektor um den wahrscheinlichsten handelt, man erhält die so genannten besten Fit Parameter eines Modells. Ist die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung für bestimmte Parameter sehr gering, wird gefolgert, dass dieser Parametervektor \mathbf{a} unwahrscheinlich ist.

Die Methodik zur Lösung dieser Fragestellung liegt nun darin, zunächst eine Gütefunktion zu definieren, die die Übereinstimmung der berechneten Modellkurve mit dem beobachteten Datensatz statistisch beurteilt. Bei der Definition der Gütefunktion wird von der Überlegung ausgegangen, dass jeder Datenpunkt unabhängig von allen anderen Punkten einen zufälligen Messfehler besitzt. Die Wahrscheinlichkeit einer beobachteten Abweichung eines Datenpunktes vom wahren Wert, dem Wert des Modells $y(x_i, \mathbf{a})$, ist dann durch die Normalverteilung mit der Standardabweichung des Messfehlers σ_i berechenbar. Die Wahrscheinlichkeit des Datensatzes ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Datenpunkte:

$$P \propto \prod_{i=1}^N \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{y_i - y(t_i, a_1, \dots, a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \right] \Delta y_i \right\} \quad (2-47)$$

Bei einer Regression wird der Vektor \mathbf{a} gesucht, für den diese Wahrscheinlichkeit maximal wird. Diese Maximierung ist äquivalent mit der Minimierung des Negativen des Logarithmus von (2-47), bzw. mit der Minimierung der Funktion

$$\chi^2 \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(t_i, a_1, \dots, a_M)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (2-48).$$

Die Gütefunktion χ^2 ist so definiert, dass kleine Funktionswerte eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Beobachtung repräsentieren. Die Suche nach den besten Fit Parametern eines Modells ist somit gleichbedeutend mit der Suche nach

dem globalen Minimum der Gütefunktion χ^2 in M Dimensionen. Die Methode der Minimierung der gewichteten Fehlerquadratsumme (Chi-Quadrat-Fitting) findet häufig Anwendung, da sie allgemein auf mehrdimensionale nichtlineare Modelle anwendbar ist. Eine Einschränkung der Methode ist durch die Annahme einer Gauß-Statistik für den Messfehler gegeben. Ist die Anzahl der gezählten Ereignisse pro Datenpunkt gering oder wird die Messung durch äußere Einflüsse gestört (Ausreißerpunkte), ist diese Annahme nicht gerechtfertigt und es muss auf Methoden der „robusten Parameterschätzung“ zurückgegriffen werden. Das Signal-Rausch Verhältnis optischer Detektoren kann sehr gut durch eine Gauß-Statistik wiedergegeben werden, solange nicht einzelne Photonen gezählt werden. Da die in den hier dargestellten Experimenten detektierte Photonenzahl pro Pixel hoch ist, und aufgrund der kurzen Messdauer von etwa 1µs keine durch äußere Störungen verursachten Ausreißerpunkte beobachtet wurden, wird an dieser Stelle für eine Darstellung der robusten Parameterschätzung auf die Literatur verwiesen [54].

Eine noch ungeklärte Frage ist, wie das globale Minimum einer mehrdimensionalen nichtlinearen Funktion gefunden werden kann. Die Möglichkeiten hierfür werden im folgenden Abschnitt erläutert. Abschließend wird auf die Frage nach der statistischen Güte der so gefundenen besten Fit Parameter eingegangen.

2.4.1. Multidimensionale nichtlineare Optimierung

Die globale Optimierung mehrdimensionaler nichtlinearer Funktionen ist ein nicht triviales mathematisches Problem, das auch heute noch Gegenstand intensiver Forschung darstellt [55]. Im schwierigsten Fall kann ein globales Optimum nur mit Sicherheit durch Berechnen der Funktion für viele diskrete Parameterkombinationen und anschließendem direktem Vergleich der Funktionswerte gefunden werden. Dieser Vorgehensweise sind praktische Grenzen gesetzt, da der numerische Aufwand potentiell mit der Anzahl unabhängiger Parameter der Funktion steigt. Im Rahmen dieser Arbeit sind hauptsächlich zweidimensionale Optimierungsprobleme zu lösen. Die direkte Berechnung des Minimums ist hier in verträglicher Zeit (~1min) mit Hilfe eines gewöhnlichen PC's möglich. Dennoch werden im Hinblick auf die Benutzerfreundlichkeit der entwickelten Messmethode die beiden Suchverfahren getestet, die am häufigsten zur mehrdimensionalen nichtlinearen Optimierung eingesetzt werden: Die Marquardt-Levenberg Methode [56] und die Downhill-Simplex Methode [57]. Ziel ist die Charakterisierung der Suchverfahren nach zwei Kriterien: Erstens, kann der numerische Aufwand der hier durchzuführenden Optimierung deutlich reduziert werden? Zweitens, kann bei Anwendung der Suchverfahren die

Frage nach der Eindeutigkeit der Optimierung zweifelsfrei beantwortet werden? Die Existenz eines globalen Minimums kann bei mehrdimensionalen nichtlinearen Regressionen nicht a priori vorausgesetzt werden. Es können mehrere Parametervektoren eines Modells existieren, für die der beobachtete Datensatz gleich wahrscheinlich ist. Außerdem können, falls ein globales Minimum existiert, lokale Nebenminima der Gütefunktion χ^2 vorhanden sein.

Bei der Marquardt-Levenberg Methode handelt es sich um eine Gradientenmethode, die neben der Berechnung der Funktionswerte auch die Kenntnis der partiellen Ableitungen nach allen unabhängigen Variablen erfordert. Die partiellen Ableitungen der Gütefunktion χ^2 können im vorliegenden Fall nur über ein Differenzenverfahren berechnet werden, so dass zur Berechnung einer partiellen Ableitung zwei weitere Auswertungen der Funktion notwendig sind. Deshalb ist hier diese Methode vom numerischen Aufwand her der Downhill-Simplex Methode unterlegen, da dieses Suchverfahren nur Auswertungen der Funktion selbst erfordert.

Hinsichtlich des zweiten Kriteriums müssen beide Suchverfahren negativ beurteilt werden. Nach einer durchlaufenen Suche kann aufgrund der geringen Anzahl berechneter Funktionswerte nur schwer beurteilt werden, ob das gefundene Optimum global ist, oder ob in einem nicht durchsuchten Bereich des Parameterraumes ein gleichwertiges Optimum existiert bzw. ob dort das Hauptoptimum zu finden wäre. Existieren lokale Minima der Gütefunktion, hängt das Ergebnis der Verfahren oft von den gewählten Startwerten des Parametervektors \mathbf{a} ab. In diesem Fall müsste die Suche für verschiedene Startvektoren wiederholt werden, um sicher das globale Minimum zu finden. Diese Vorgehensweise widerspricht allerdings dem Ziel der Reduzierung des numerischen Aufwandes.

Aufgrund dieser Problematik wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst durch vollständiges Berechnen der Gütefunktion im interessierenden diskreten Parameter-raum überprüft, für welche experimentellen Gegebenheiten von einer Eindeutigkeit des Optimierungsproblems ausgegangen werden kann (vgl. Kapitel 5). Ist für eine Messkampagne die Existenz eines globalen Minimums ohne Nebenoptima der Gütefunktion gesichert, wurde die Downhill-Simplex Methode zur Minimierung des numerischen Aufwandes eingesetzt.

2.4.2. Konfidenzregionen bester Fit Parameter

Die Konfidenzregion bester Fit Parameter bezeichnet einen Bereich des Parameter-raumes um den geschätzten Parametervektor, in dem der wahre Parametervektor mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit liegt.

Wurde die Parameterschätzung mit Hilfe des Chi-Quadrat-Fitting durchgeführt, können Konfidenzregionen durch Isolinien der Gütefunktion χ^2 , die das Minimum der Funktion umschließen, begrenzt werden. Sind die Messfehler normal verteilt, kann analytisch berechnet werden, wie groß die Konfidenzregion $\Delta\chi^2 = \chi^2 - \chi_{\min}^2$ eines geschätzten Parametervektors für eine geforderte Vertrauenswahrscheinlichkeit ist [54]. Solche Bereichsgrenzen sind in Tabelle 2-2 in Abhängigkeit der Zahl der Fit Parameter zusammengefasst. Für zwei Fit Parameter, liegt die Wahrscheinlichkeit, dass die wahren Parameter in einer Umgebung $\Delta\chi^2 = 9,21$ der besten Fit Parameter liegen, z. B. bei 99%.

Tabelle 2-2: $\Delta\chi^2$ als Funktion der Vertrauenswahrscheinlichkeit P und der Anzahl der Fit Parameter M [54]

| P [%] | M | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 68,30 | 1,00 | 2,30 | 3,53 | 4,72 | 5,89 | 7,04 |
| 90,00 | 2,71 | 4,61 | 6,25 | 7,78 | 9,24 | 10,6 |
| 95,40 | 4,00 | 6,17 | 8,02 | 9,70 | 11,3 | 12,8 |
| 99,00 | 6,63 | 9,21 | 11,3 | 13,3 | 15,1 | 16,8 |
| 99,73 | 9,00 | 11,8 | 14,2 | 16,3 | 18,2 | 20,1 |
| 99,99 | 15,1 | 18,4 | 21,1 | 23,5 | 25,7 | 27,8 |

Die Angabe von Konfidenzregionen ist nur zulässig, wenn vorher überprüft wurde, ob das Modell mit den besten Fit Parametern in der Lage ist, die Beobachtung in statistisch ausreichender Güte wiederzugeben. Da χ^2 auch im Minimum einen Wert >0 annimmt, muss beurteilt werden, bis zu welchem Funktionswert davon ausgegangen werden kann, dass die Abweichungen zwischen Modell und Messung zufälliger Natur sind. Ohne Herleitung [54] sei hier als Regel angegeben, dass bei einem guten Fit $\chi^2 \approx$

ν ist, wobei ν die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnet, die sich aus der Anzahl der Datenpunkte N und der Anzahl der Fit Parameter M nach $\nu = N - M$ ergeben.

In diesem Abschnitt wurden Unsicherheiten bester Fit Parameter statistischer Natur theoretisch beschrieben. Weiterhin unterliegen Parameterschätzungen aber auch systematischen Fehlern. Diese Fehler können durch systematische Fehler bei der Beobachtung der Datenpunkte auftreten, aber auch durch unsichere Modellparameter die nicht gefittet werden. Im hier vorliegenden Fall stellen die Parameter in den Wärme- und Stofftransporttermen der Energiebilanz (2-30) um ein Teilchen solche unsicheren Parameter dar. In Kapitel 5 werden statistische Unsicherheiten gegen systematische abgeschätzt.

3 Experimentelle Methoden

In den folgenden Abschnitten wird neben den untersuchten Systemen zur Synthese von Nanoteilchen der experimentelle Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Zwei-Farben LII-Messtechnik beschrieben. Weiterhin wird auf die Quantifizierung von Temperaturen aus gemessenen Zwei-Farben LII-Signalen eingegangen.

3.1 Systeme zur Synthese nanoskaliger Teilchen

3.1.1. Brennersystem zur Synthese von Russteilchen

Rußende Flammen werden auf einem Laborbrenner nach Klos [65] stabilisiert. Bei diesem Brenner handelt es sich um eine auf Labormaßstäbe verkleinerte Version des TECFLAM-Standardbrenners. Er ist modular aufgebaut und kann sowohl als Diffusionsbrenner als auch für Vormischflammen eingesetzt werden. In Abbildung 3-1 ist die Brennerkonfiguration für Diffusionsflammen dargestellt. Der Brenner besteht aus zwei Kammern, eine für die Kernströmung (6), und eine für die Ringströmung (9). Beide Kammern werden durch jeweils zwei gegenüberliegende Zuleitungen (7) und (8) mit Gas versorgt. Die Kernströmung passiert zunächst eine Lochplatte (5), die die Strömung über die Querschnittsfläche der Platte homogenisiert. Danach schließt sich eine Platte aus Sintermetall an, die näherungsweise ein Kolbenstromprofil der Strömung erzeugt. Anschließend gelangt die Kernströmung in eine Düse, die zweiteilig aus (1) und (3) aufgebaut ist. Die Volumenkontraktion in der sich nach oben verjüngenden Düse führt zu einem ebenen Strömungsprofil mit steilen Flanken am Düsenaustritt. Der Innendurchmesser der Kerndüse beträgt am Austritt 16mm, der Außendurchmesser beträgt 18mm. Die Ringströmung gelangt über die Zuleitung (8) in eine Ringleitung (10). Dort sind 34 Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 1,2mm angebracht, welche eine gleichmäßige Verteilung der Strömung über den Umfang gewährleisten. Zusätzlich sorgt eine Schüttung aus Raschig-Ringen für eine weitere Homogenisierung des Gasstroms. Anschließend passiert die Ringströmung einen Strömungsgleichrichter aus Sintermetall (11). Die Ringströmung tritt durch eine coaxial zur Kerndüse angeordnete Außendüse (2) aus. Somit ergeben sich zwei coaxiale Düsenströmungen, die innere wird für die Brennstoffströmung und die äußere für die Oxidatorströmung verwendet. Coaxiale Doppelstrahlflammen zeichnen sich dadurch aus, dass auch die chemische Zusammensetzung des Oxidators definiert verändert werden kann. Auf dem Brenner können jedoch auch frei brennende Flammen ohne Ringströmung stabilisiert werden.

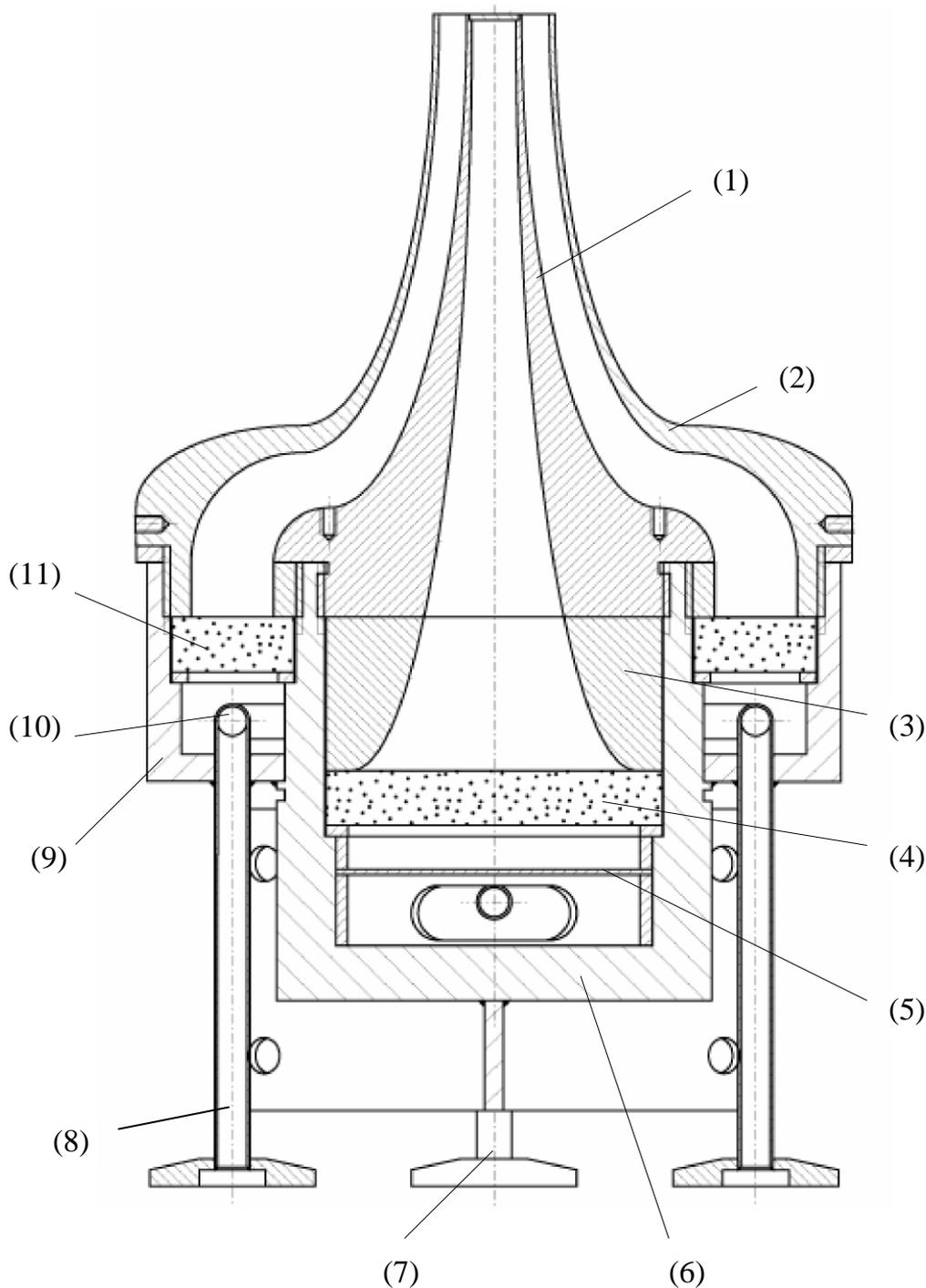
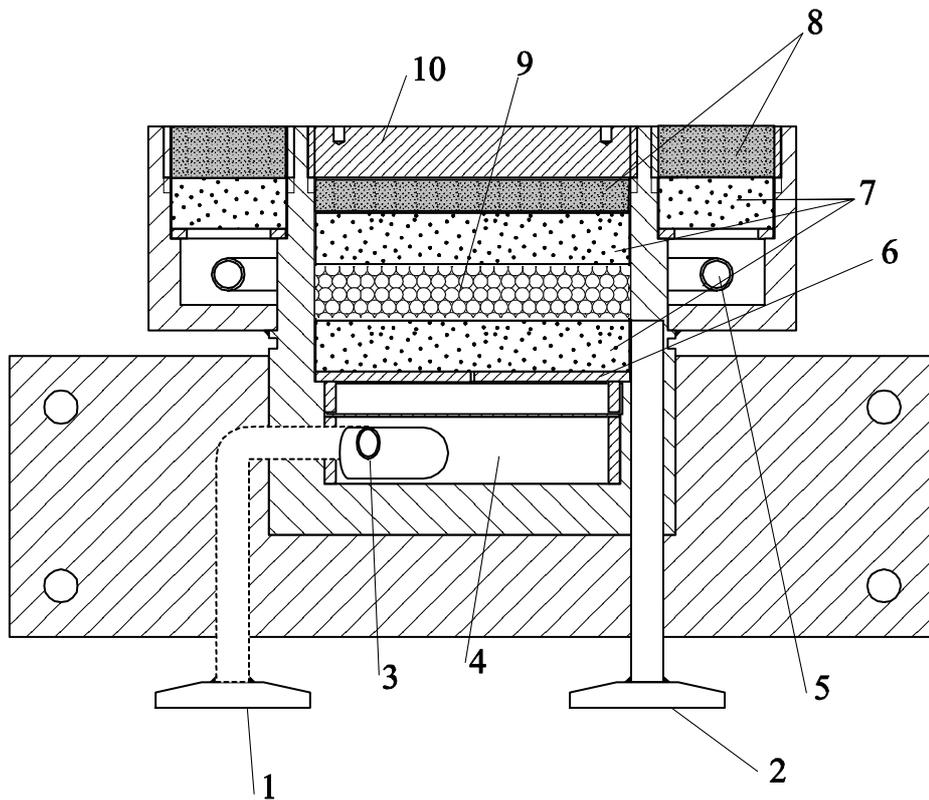


Abbildung 3-1: *Schnitzzeichnung des verwendeten Laborbrenners für Diffusionsflammen [65]. (1) Kernströmungsdüse, (2) Ringströmungsdüse, (3) Kernströmungsführung, (4) Kernströmungsgleichrichter, (5) Lochplatte, (6) Kernströmungsmantel, (7) Gaszuführung für Kernströmung, (8) Gaszuführung für Ringströmung, (9) Ringströmungsmantel, (10) Ringleitung, (11) Ringströmungsgleichrichter*

Abbildung 3-2 zeigt die Brennerkonfiguration für Vormischflammen. Im Vormischbetrieb wird die Kerndüse durch eine Brennermatrix (10) aus Edelstahl ersetzt, die auf einer Kreisfläche von 80mm Durchmesser ca. 800 Bohrungen ($d=1\text{mm}$) mit einem Abstand von jeweils 2,5mm aufweist. Der vorgemischte Brennstoff durchströmt nach Eintritt in die innere Kammer des Brenners eine Lochplatte (6) zu Homogenisierung der Strömung. Vor der Brennermatrix befinden sich weitere grobe und feine Sintermetallplatten (7,8) und eine Glaskugelschüttung (9) zur Rückschlagsicherung und zur weiteren Gleichrichtung des Strömungsprofils. Die austretende Strömung erzeugt oberhalb der Brennermatrix eine vorgemischte laminare Flachflamme, die im Kernbereich keine radialen Gradienten aufweist und eindimensional betrachtet werden kann. Zur Stabilisierung der Flamme ist in 25mm Höhe über dem Brenner ein Edelstahlnetz angebracht. Der Ringströmungskammer wird inerter Stickstoff zugeführt, um der Diffusion von Sauerstoff aus der Umgebung in die Flamme entgegen zuwirken. Die Ringströmung tritt aus einer koaxial um die Brennermatrix angeordneten Sinterplatte aus. Zur Untersuchung von vorgemischten Flammen unter reduziertem Druck wird der Brenner in eine Unterdruckkammer [53] mit optischen Zugängen eingebracht. Die Zuführung der Gase erfolgt mithilfe von Massendurchflussreglern (Brooks, 5850E und 5850TM). Der Brenner kann über ein lineares Positioniersystem in axialer und in einer senkrechten Richtung verstellt werden.



- | | |
|---|-------------------------|
| 1: Brenngaseinlaß | 6: Lochplatte |
| 2: Coflowgaseinlaß | 7: Sinterplatten (grob) |
| 3: Verstellring für Brenngasregulierung | 8: Sinterplatten (fein) |
| 4: Vormischzone | 9: Glaskugelschüttung |
| 5: Zuführung Coflow | 10: Brennermatrix |

Abbildung 3-2: Brennerkonfiguration für Vormischflammen

3.1.2. Laserverdampfungsanlage zur Synthese von metall-oxidischen Nanoteilchen

In Abbildung 3-3 ist der Aufbau der im Rahmen einer Kooperation mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena untersuchten Laserverdampfungsanlage schematisch dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der von Staupendahl et al. konzipierten Anlage findet sich in der Literatur [29,30].

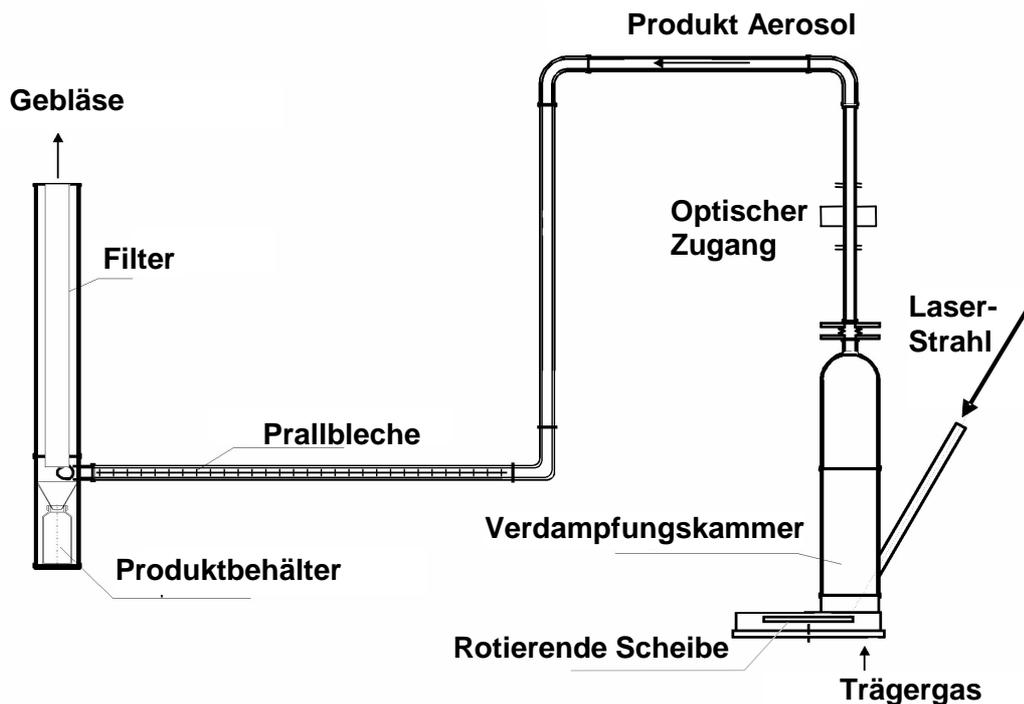


Abbildung 3-3: Laserverdampfungsanlage nach Staupendahl et al. [29,30]

Die Verdampfung und Rekondensation von Teilchenmaterial findet in einer gasdichten Verdampfungskammer statt. Zentraler Bestandteil der Verdampfungskammer ist eine drehbare Scheibe, die auf ihrem Umfang eine Rinne zur Aufnahme des grobkörnigen Ausgangsmaterials besitzt. Angetrieben durch einen Schrittmotor rotiert diese Scheibe während der Verdampfung kontinuierlich mit maximal 15 U/min. Ein CO_2 -Laserstrahl wird durch ein Einlassrohr an der Kammer mittig auf die rotierende Oberfläche des Ausgangspulvers in der Rinne fokussiert. Das Ausgangsmaterial verdampft im Laserstrahlfokus und rekondensiert in einer Trägergasatmosphäre zu ultrafeinen Partikeln. Werden oxidische Pulver hergestellt, wird als Trägergas Luft verwendet. Die Luft wird durch den Gaseinlass an der Unterseite der Kammer angesaugt. Um für nicht-oxidische Pulver auch andere Trägergase - wie z.B. Stickstoff oder Argon - einsetzen zu können, ist die aus Edelstahl gefertigte Kammer gasdicht ausgelegt.

Das aus der Ringrinne verdampfte Pulver wird während des Betriebes automatisch kontinuierlich nachgefüllt. Ein Glättungsmechanismus garantiert während des gesamten Verdampfungsprozesses die notwendige konstante Position der Oberfläche des Pulvers relativ zum Strahlfokus. Zur Abscheidung der Partikeln werden Filterkerzen eingesetzt. Um die Filterstandzeiten zu erhöhen, können vor dem Filter Prallbleche eingesetzt werden. Mit der Anlage können bis zu 100g/h nanoskalige Pulver aus einer großen Bandbreite unterschiedlicher Ausgangsmaterialien erzeugt werden.

Ein optischer Zugang zur Produktaerosolströmung befindet sich zur Durchführung von Zwei-Farben LII-Messungen in einer Höhe von 1,2m über der rotierenden Scheibe.

3.2 Aufbau der örtlich und zeitlich aufgelösten Zwei-Farben LII-Messungen

Der für die Anregung und die Detektion des LII-Signals verwendete Aufbau ist in Abbildung 3-4 schematisch dargestellt.

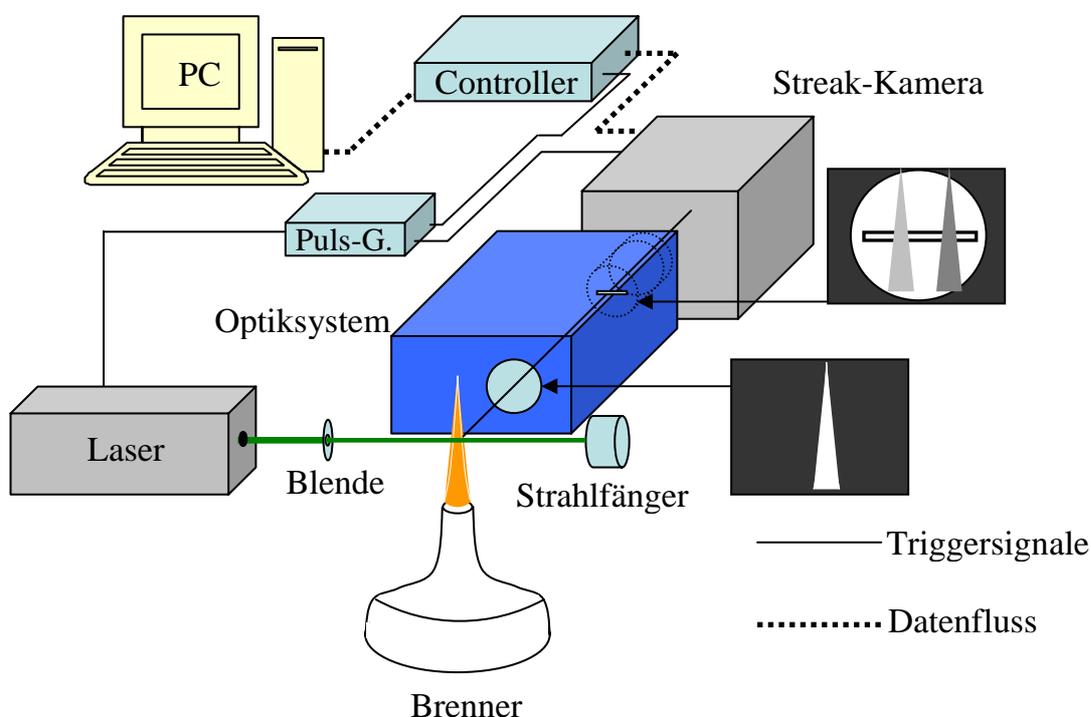


Abbildung 3-4: Aufbau der 1D örtlich und zeitlich aufgelösten Zwei-Farben LII-Messungen

Das LII-Signal wird mit der zweiten harmonischen Wellenlänge (532nm) eines Nd-Yag-Laser (Quanta Ray, Spectra Physics) induziert. Dieser Laser erzeugt Pulse mit einer Dauer von 13ns und einer Wiederholungsfrequenz von 10Hz. Der Durchmesser des Laserstrahls beträgt 8mm. Die örtliche und zeitliche Intensitätsverteilung der Laserpulse kann gut mit Normalverteilungen beschrieben werden. Durch eine Lochblende (1 mm) gelangt nur der zentrale Bereich des Laserstrahls in das Messvolumen. Die Lochblende gewährleistet eine möglichst homogene Laserintensitätsverteilung im Messvolumen. Außerdem ist ein dünner Laserstrahl notwendig, um bei der Signalauswertung die im Grundlagenteil beschriebenen Vereinfachungen für optisch dünne Schichten ($f_\nu L < 10\text{nm}$) anwenden zu können (vgl. Abb. 2-12). Die Öffnung der Blende muss deshalb an die Konzentration der Teilchen im Messvolumen angepasst werden. Die Dicke des Laserstrahls kann auch durch Fokussierung mit einer sphärischen Linse unter gleichzeitiger Erhöhung der Laserintensität verringert werden. Die Detektion der Wärmestrahlung, die von den aufgeheizten Teilchen am Messort ausgeht, erfolgt senkrecht zum Strahlengang des Lasers mit einem optischen System und einer Streak-Kamera (Hamamatsu, C7700, 16bit, Dynamik 1:10000). Das Detektionssystem wird in den folgenden Abschnitten näher beschrieben. Das Timing des Lasers, der Kamera und des Kameracontrollers erfolgt über TTL-Pulse eines Pulsgenerators (Stanford Research Systems, Model DG535). Die erhaltenen Daten werden auf einen PC übertragen und gespeichert.

3.2.1. Aufbau einer Streak-Kamera

Die Funktionsweise einer Streak-Kamera ist in Abbildung 3-5 veranschaulicht.

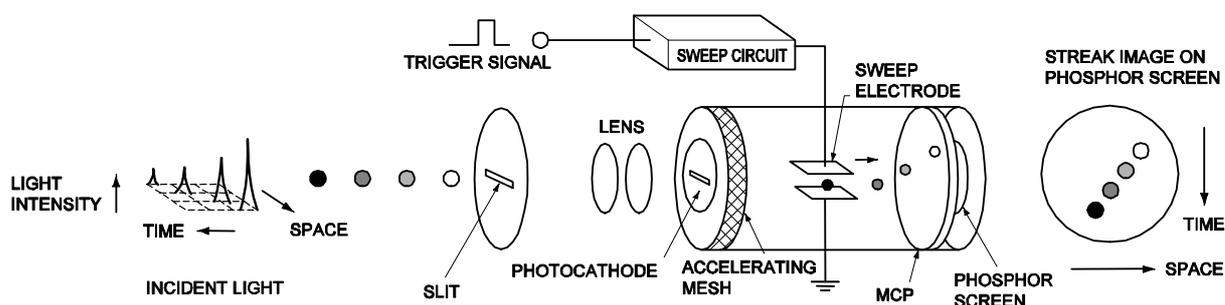


Abbildung 3-5: Schematischer Aufbau einer Streak-Einheit [66]

Im hier dargestellten Beispiel werden 4 Lichtpulse mit unterschiedlicher Intensität und unterschiedlicher örtlicher Position zu unterschiedlichen Zeiten nach Durchlaufen einer Schlitzblende auf der Photokathode abgebildet. Dort werden Photonen in eine der Lichtintensität proportionale Anzahl von Photoelektronen umgewandelt. Die

Photoelektronen werden über ein Spannungsfeld (Accelerating Mesh) in Richtung eines Phosphorschirms beschleunigt. Dabei passieren die beschleunigten Elektronen eine lotrechte Ablenkungseinheit (Sweep Elektrode). Die Sweep Elektroden bauen ab einem mit dem einfallenden Licht synchronisierten Zeitpunkt eine Hochspannung auf, die linear mit der Zeit ansteigt. Die vertikale Ablenkung der Photoelektronen hängt somit linear vom Zeitpunkt des Passierens der Sweep Elektroden ab. Die Elektronen werden durch eine MCP (Micro Channel Plate) vervielfacht und auf dem Phosphorschirm in Licht umgewandelt, welches durch eine angekoppelte ICCD Kamera detektiert wird. Der zeitlich erste Lichtpuls wird an oberster Stelle des Phosphorschirms abgebildet. Somit wird die zeitliche Intensitätsverteilung durch eine räumliche Intensitätsverteilung ersetzt. Entlang der horizontalen Achse des Phosphorschirms kann die örtliche Verteilung zeitlicher Intensitätsverläufe beobachtet werden.

3.2.2. Aufbau der Zwei-Farben Optik

Da die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messmethode auch in instationären und turbulenten Systemen einsetzbar sein soll, ist es erforderlich, dass alle zur Bestimmung von Größenverteilungen benötigten Messdaten gleichzeitig in einem einzigen kurzen ($1\mu\text{s}$) Messzyklus erfasst werden können. Aus Kostengründen muss die Datenerfassung mit einem Detektor durchgeführt werden. Entsprechend diesen Anforderungen wurde ein optisches System entworfen, das in der Lage ist, das Messvolumen abzubilden, intern das Abbild zu verdoppeln und zwei Abbilder nebeneinander auf einem Detektor zu erzeugen. Zusätzlich müssen die beiden Abbilder gefiltert bei unterschiedlichen Wellenlängen detektiert werden.

Abbildung 3-6 zeigt die schematische Darstellung der konstruktiven Umsetzung eines solchen optischen Systems. Eine sphärische Linse L1 sammelt die thermische Strahlung der aufgeheizten Teilchen im Messvolumen. Die Linse befindet sich im Abstand f_1 zum Laserstrahl, so dass der Detektionsbereich im Brennpunkt der Linse liegt. Alle Brennpunktstrahlen verlaufen hinter der ersten Linse achsparallel. Anschließend trifft das parallele Strahlenbündel auf eine dichroitische Platte DP. Diese Platte reflektiert Licht mit Wellenlängen kleiner als 500nm orthogonal und transmittiert längere Wellenlängen. Dadurch wird das LII-Signal in 2 Strahlengänge aufgeteilt. Der reflektierte, kurzwellige Strahlengang wird mit Spiegeln dreimal orthogonal umgelenkt und trifft so parallel zum transmittierten Strahlengang auf den Detektor. Eine scharfe optische Abbildung der Signale wird mit zwei sphärischen Linsen, die im Abstand ihrer Brennweiten f_2 und f_3 zum Detektor in den beiden

Strahlengängen angeordnet sind, erzeugt. Die Linsen L2 und L3 haben die gleiche Brennweite, damit der Abbildungsmaßstab beider Abbilder gleich groß ist. Auf die Eingangsoptik der Streak-Kamera sind nebeneinander zwei rechteckige Interferenzfilter geflanscht, die nur die gewünschten Wellenlängen transmittieren (450nm, FWHM 40nm; 650nm, FWHM 40nm). Die Abmaße der einzelnen optischen Elemente sind in Tabelle 3-1 aufgelistet.

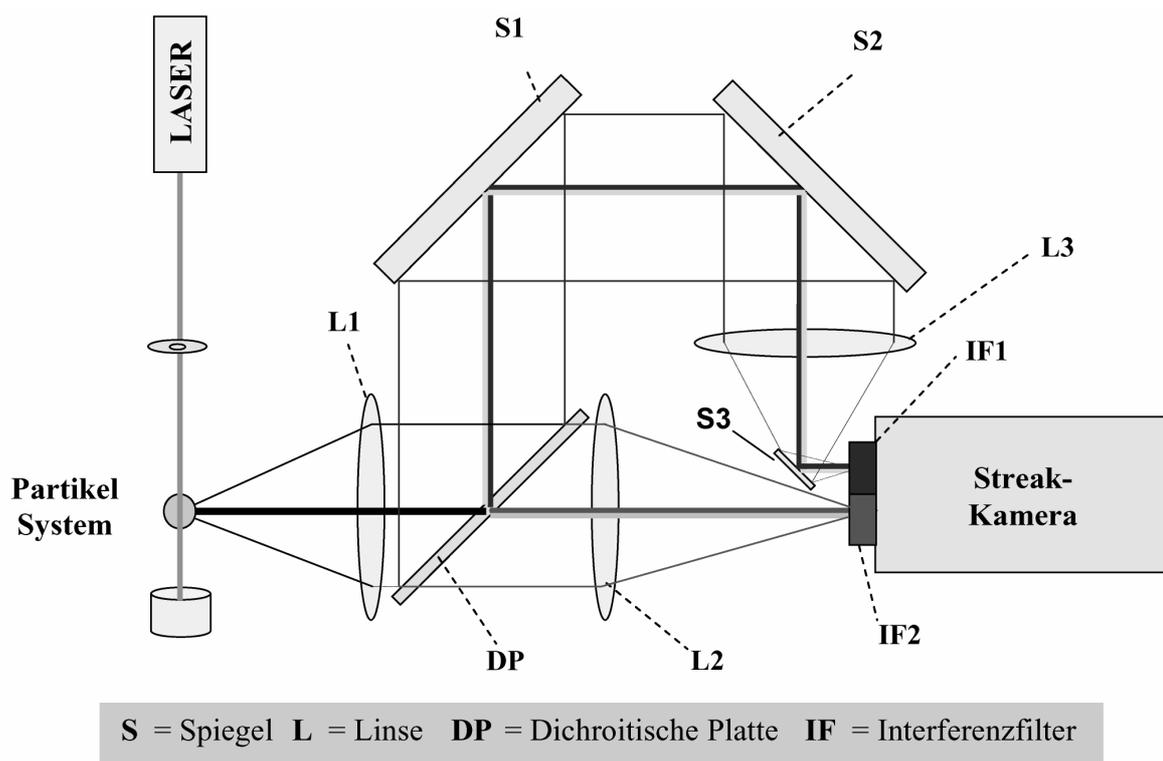


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Zwei-Farben Optik

Tabelle 3-1 Abmaße der optischen Elemente

| | | | |
|----------|--|--------|--------------------------------|
| L1 | $\varnothing = 100 \text{ mm}, f_1 = 220 \text{ mm}$ | S3 | 30 x 20 x 2,5 mm |
| L2, L3 | $\varnothing = 100 \text{ mm}, f_{2,3} = 150 \text{ mm}$ | DP | 160 x 100mm |
| IF1, IF2 | 20x20x3 mm | S1, S2 | $\varnothing = 100 \text{ mm}$ |

Unter Verwendung der Linsen aus Tabelle 3-1 wird ein Gegenstand um den Faktor 0,68 verkleinert auf den Detektor abgebildet. Die Breite des Detektorschips in der Streak-Kamera beträgt 12 mm. Der Chip besteht aus 512x512 Pixel, so dass ein Pixel einer Gegenstandsgröße von 34,5 μm entspricht.

Alle optischen Elemente sind fest auf einer metallischen Grundplatte positioniert und durch ein Gehäuse gegen mechanische Einflüsse geschützt, so dass das optische

System ohne Nachjustage mobil eingesetzt werden kann. Zur Justierung können die Linsen und der Spiegel S3 in alle Raumrichtungen auf der Grundplatte verschoben und anschließend mit Schrauben fest positioniert werden. Alle optischen Elemente sind um die vertikale Achse drehbar montiert. Konstruktive Details und die Vorgehensweise bei der Justage des optischen Systems sind in [79] beschrieben.

Das hier beschriebene optische System ist in der Lage zweidimensionale LII-Signalfelder bei zwei verschiedenen Wellenlängen abzubilden. Die Kombination dieses Systems mit einer Streak-Kamera ermöglicht es, eindimensionale Schnitte dieser LII-Signalfelder zeitaufgelöst zu detektieren. Auf die quantitative Bestimmung von Partikeltemperaturfeldern aus gemessenen LII-Signalfeldern als Funktion von Ort und Zeit wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

3.3 Quantifizierung der Zwei-Farben LII-Signale

3.3.1. Flatfield Korrekturen

ICCD-Kameras haben die Eigenschaft in der Mitte des Detektors lichtempfindlicher zu detektieren als am Rand. Die unterschiedliche Lichtempfindlichkeit muss mit einer so genannten Flatfield-Aufnahme korrigiert werden. Dabei handelt es sich um die Aufnahme einer örtlich homogenen und zeitlich konstanten Lichtquelle. Experimentell kann eine solche Lichtquelle mit einer Wolframbandlampe erzeugt werden. Zur Korrektur von Messungen unbekannter Intensitätsfelder mit dem Detektionssystem werden diese Felder durch die Flatfield-Aufnahme dividiert. Damit der integrale Mittelwert eines gemessenen Intensitätsfeld durch die Korrektur nicht verändert wird, muss der integrale Mittelwert der Flatfield-Aufnahme auf 1 normiert werden. In Abbildung 3-8 ist ein aus 100 Einzelaufnahmen gemitteltes Strahlungsfeld des Wolframbandes bei zwei verschiedenen Wellenlängen zu sehen. Da das Wolframband in der Messung eine Schwarzkörpertemperatur von 2000K besitzt, ist der Anteil der blauen Strahlung im linken Bildbereich viel geringer als die Intensität der roten Strahlung. Zur Erstellung eines Flatfields wird der Mittelwert beider Bildbereiche getrennt auf 1 normiert. Anhand des normierten Flatfields kann die radialsymmetrisch zum Rand hin abnehmende Lichtempfindlichkeit der ICCD-Kamera quantifiziert und korrigiert werden. Im schwarz dargestellten Trennungsbereich zwischen blauem und rotem Intensitätsfeld ist die Abschattung der einfallenden Strahlung durch optische Elemente (Filterhalter und Spiegel S3) zu groß, um quantitativ gemessene Signalverhältnisse auszuwerten. Die auch außerhalb des schwarzen Bereichs zu erkennende Abschattung kann mit dem Flatfield korrigiert werden.

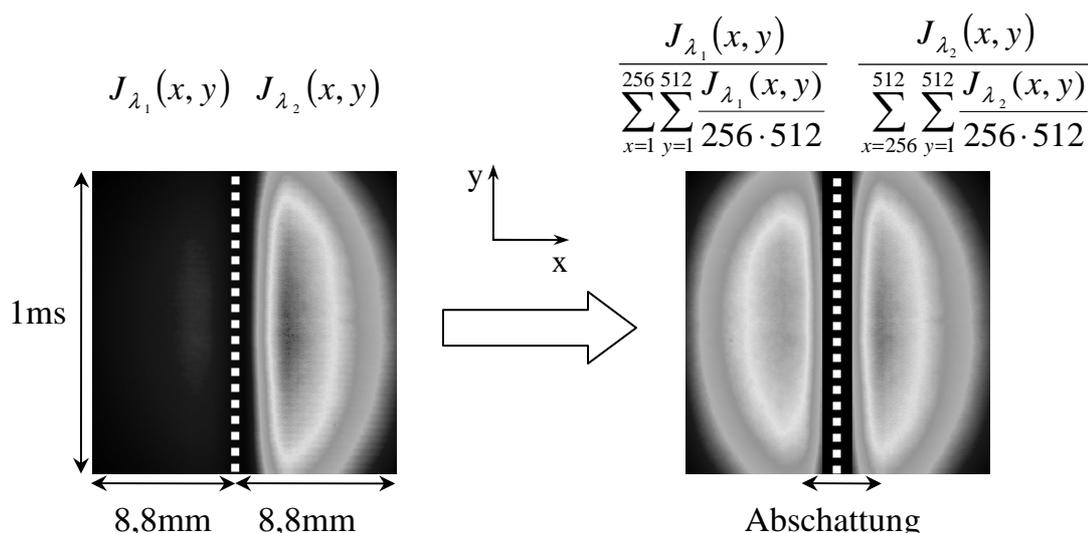


Abbildung 3-8: Aufnahme einer örtlich und zeitlich konstanten Lichtquelle

3.3.2. Eichung der Temperaturmessung

Ein optischer Detektor misst eine Lichtintensität mit einem wellenlängenabhängigen Wirkungsgrad η .

$$\hat{J}(\lambda, T) = \eta(\lambda) \cdot J(\lambda, T) \tag{3-1}$$

Der Wirkungsgrad des Detektors wird bestimmt durch Transmissions- und Reflexionsverluste der optischen Elemente (Tabelle 3-1) und der Quanteneffizienz der Streak-Kamera. Die Temperatur eines Strahlers kann nach Gleichung (2-38) mit Gleichung (3-1) aus einem gemessenen Strahlungsintensitätsverhältnis bestimmt werden

$$T_M = \frac{hc}{k_B} \frac{1/\lambda_2 - 1/\lambda_1}{\ln(K_{cal} (\lambda_1/\lambda_2)^5 \hat{J}_{\lambda_1} / \hat{J}_{\lambda_2} \epsilon_2 / \epsilon_1)} \tag{3-2},$$

wobei $K_{cal} = \eta(\lambda_2) / \eta(\lambda_1)$ ist. Die Kalibrierkonstante K_{cal} muss experimentell bestimmt werden. Hierfür wird eine Strahlungsquelle benötigt, die eine Graukörperstrahlung ($\epsilon_2 = \epsilon_1$) entsprechend einer definiert einstellbaren Strahlungstemperatur emittiert. Die Wolframbandlampe stellt eine solche Eichstrahlungsquelle dar. Nach Kalibrierblättern wird durch Einstellen einer bestimmten Stromstärke die Strahlungstemperatur der Lampe definiert variiert. Bei bekannter Strahlungstemperatur kann durch Umstellen von Gleichung (3-2) K_{cal} aus dem für diese Temperatur gemessenen Strahlungsverhältnis berechnet werden.

Ein Feld von Kalibrierkonstanten für alle auswertbaren Pixelpaare des Detektors ist für eine Strahlungstemperatur von 2074K in Abbildung 3-9 gezeigt. Alle Kalibrierkonstanten liegen im Intervall [2,4-2,6] mit einem deutlichen Maximum bei 2,5. Die Homogenität dieses Feldes belegt die gute Anwendbarkeit der oben beschriebenen Flatfield-Korrektur. Im rechten Teil dieser Abbildung sind Mittelwerte der Felder der Kalibrierkonstanten für verschiedene Strahlungstemperaturen aufgetragen. Für Temperaturen zwischen 1950K und 2200K liegt der Mittelwert konstant bei 2,5. Für niedrigere Temperaturen werden leicht abnehmende Konstanten beobachtet. Dies liegt an dem schlechteren Signal/Rauschen Verhältnis dieser Messungen bei abnehmender absoluter Strahlungsintensität. Bei LII-Messungen werden allerdings Temperaturen zwischen 2000K und 4000K beobachtet, so dass zur Auswertung dieser Messungen eine Kalibrierkonstante von 2,5 benutzt werden kann.

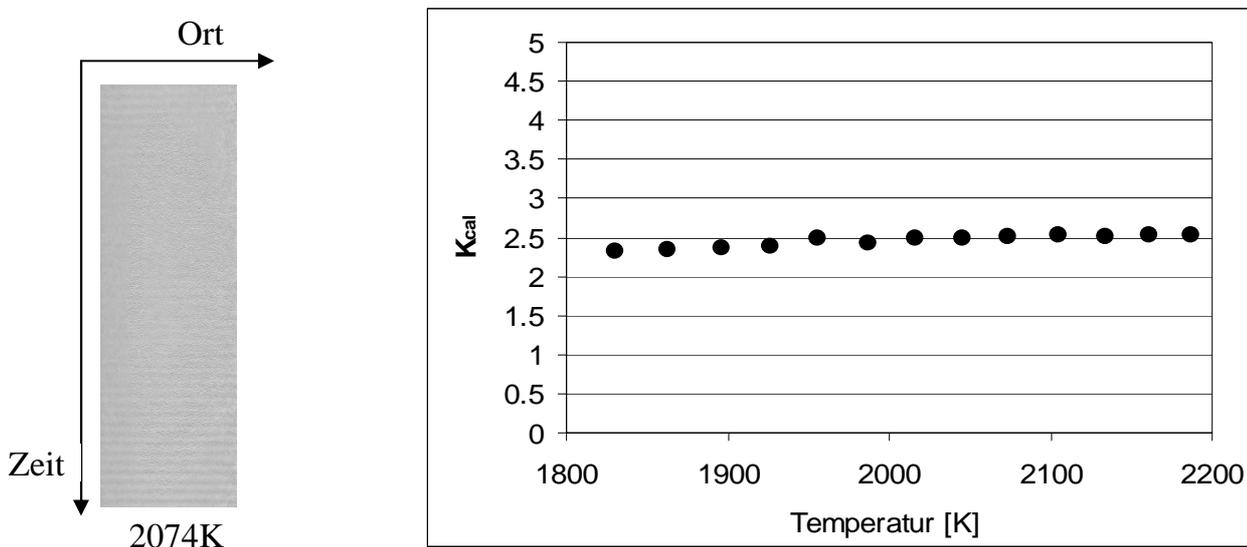


Abbildung 3-9: Kalibrierkonstante der Zwei-Farben Messung; links: örtliches und zeitliches Feld der Konstante bei einer Temperatur; rechts: Mittelwerte dieser Felder für verschiedene Temperaturen.

3.3.3. Fehlerquellen der Temperaturmessung

Bei LII-Experimenten wird ein Laserstrahl typischerweise zentral durch ein Partikelsystem geführt. Deshalb ist die aufgeheizte, dünne Aerosolschicht von dickeren, kälteren Aerosolschichten umgeben. Diese umgebende Schicht beeinflusst Zwei-Farben Messungen in zweierlei Hinsicht.

Erstens emittiert die umgebende Schicht ihrerseits Strahlung entsprechend ihrer Temperatur. Diese Strahlung ist jedoch aufgrund des steilen nichtlinearen Anstiegs der Strahlungsintensität als Funktion der Temperatur (vgl. Gl. (2-2) u. Abb. 2-3) viel

schwächer als die Strahlung der aufgeheizten Schicht. Zusätzlich wird der Einfluss dieser Fehlerquelle durch den Einsatz eines optischen Abbildungssystems mit geringer Tiefenschärfe minimiert. Für alle hier durchgeführten LII-Messungen ist die Intensität der Hintergrundstrahlung selbst in rußenden Flammen schwächer als das Hintergrundrauschen der Streak-Kamera. Deshalb werden die gemessenen LII-Signale nicht durch Hintergrundstrahlung beeinträchtigt.

Zweitens werden induzierte LII-Signale durch Selbstabsorption entlang des Detektionspfads abgeschwächt. Der Effekt der Selbstabsorption ist für kürzere Wellenlängen ausgeprägter als für längere Wellen, vgl. Gleichung (2-16). Dadurch werden gemessene Zwei-Farben Intensitätsverhältnisse systematisch verfälscht. Der Fehler durch Selbstabsorption kann in instationären oder unsymmetrischen Systemen mit hohen Teilchenvolumenbrüchen, z.B. in Dieselmotoren, bedeutende Ausmaße annehmen und nicht korrigiert werden. Eine Korrektur des Fehlers auf der Basis von Extinktionsmessungen ist hingegen in stationären, symmetrischen Systemen möglich. In allen hier dargestellten Messungen ist die Abschwächung der LII-Intensität durch Selbstabsorption kleiner als 5% und der Effekt auf berechnete Temperaturen somit vernachlässigbar.

Der Fehler der Temperaturmessungen ergibt sich aus der Unsicherheit mit der das wahre Verhältnis der Strahlungsintensität bei zwei verschiedenen Wellenlängen $K_{\text{cal}} \cdot J(\lambda_1)/J(\lambda_2)$ bestimmt werden kann. Diese Unsicherheit liegt zum einen im Signalrauschen aufgrund der Photonenstatistik begründet. Hauptsächlich muss aber die Unsicherheit mit der die Kalibrierkonstante K_{cal} bestimmt werden kann, berücksichtigt werden. Für einen geschätzten Fehler von $\pm 5\%$ bei der Bestimmung von $K_{\text{cal}} \cdot J(\lambda_1)/J(\lambda_2)$ ergibt sich aus Gleichung (3-2) ein relativer Fehler der gemessenen Temperatur von 1,7% bei 4000K und von 1,1% bei 2500K.

4 Validierung des Modells zur Beschreibung von LII-Signalen und Strahlungstemperaturen

Bei LII-Experimenten wird die gemessene Abkühlrate von Teilchen analysiert, um eine Aussage bezüglich der Teilchengröße und Größenverteilung zu treffen. Dies setzt voraus, dass die Kinetik der Abkühlung eines Teilchenensembles bekannter Größenverteilung durch ein Modell möglichst exakt beschrieben werden kann. In Abschnitt 2.3.2. wurde diskutiert, dass die der Literatur zu entnehmenden Ansätze zur Beschreibung der Kinetik der maßgeblichen Wärme- und Stofftransportvorgänge Parameter enthalten, deren Werte nicht exakt bestimmt sind. Das der Auswertung von LII-Experimenten zugrunde liegende Modell besitzt deshalb semi-empirischen Charakter, und die unbekannt Parameter müssen experimentell ermittelt werden.

In der Literatur wurden LII-Modelle evaluiert, indem Modellrechnungen mit Messdaten für eine bestimmte Wellenlänge verglichen wurden [14,35,38]. Diese Vorgehensweise besitzt den Nachteil, dass die Modelle für die Teilchenaufheizung und -abkühlung gleichzeitig betrachtet werden müssen. Die Kinetik der Teilchenabkühlung hängt auch davon ab, auf welche Temperatur die Teilchen während des Laserpulses aufgeheizt werden. Ist diese Temperatur experimentell nicht bekannt, führen Fehler bei der Modellierung der Teilchenaufheizung zwingend zu Fehlern bei der Bestimmung der Abkühlkinetik.

Im folgenden wird eine Methodik beschrieben, mit der es möglich ist, unbekannte Koeffizienten der Wärme- und Stofftransportkinetiken für Teilchensysteme bekannter Größenverteilung und Gastemperatur unabhängig von Unsicherheiten, die sich aus der Modellierung der Teilchenaufheizung ergeben, experimentell zu ermitteln. Hierfür werden mit dem in Abb. 3-4 gezeigten Messaufbau Zwei-Farben LII-Experimente in geeigneten Partikelsystemen durchgeführt. Aus den erhaltenen Messdaten können orts aufgelöste zeitliche Strahlungstemperaturverläufe von Laser – aufgeheizten Teilchen nach der in 2.3.1. beschriebenen Methodik bestimmt werden. Da die Temperatur des Teilchenensembles unmittelbar nach dem Laserpuls experimentell bekannt ist, müssen die Vorgänge während des Laserpulses nicht modelliert werden. Mit Hilfe der multidimensionalen nichtlinearen Regression werden anschließend aus den experimentellen Daten (Strahlungstemperaturverläufe, Größenverteilungen und Gastemperaturen) beste Fit Parameter für die unbekannt Koeffizienten der Wärme- und Stofftransportkinetiken ermittelt.

Die Wahl von Flachflammen als Modellsystem für die Untersuchungen an Russpartikeln liegt in ihrer eindimensionalen leicht charakterisierbaren Struktur begründet. In der Literatur finden sich zahlreiche Messungen der Größenverteilungen und Gastemperaturen in solchen Flammen [67-71]. Auch bei dem untersuchten Laser-Verdampfungsreaktor handelt es sich um einen gut charakterisierbaren Modellreaktor.

4.1 Validierung in rußenden vorgemischten Flachflammen

Der in Abb. 3.2 dargestellte Brenner wird zur Stabilisierung der rußenden vorgemischten Flachflamme unter Normaldruck verwendet. Die Normvolumenströme der Frischgase sind (l_N/min): Acetylen: 0,61; Sauerstoff: 0,76; Stickstoff: 3,91. Daraus ergibt sich ein C/O Verhältnis von 0,8 für die untersuchte Flamme. Die vorgemischte Flamme wird von einem koaxialen Stickstoffstrom umströmt, der die Oxidation von unverbranntem Brennstoff in einer sekundären Diffusionsflamme verhindert. Der Brennstoff wird stark mit Stickstoff verdünnt, um die Teilchenzahldichte der Russpartikel zu vermindern, und um so die Agglomeration von Primärteilchen zu verhindern. Die Abwesenheit von Agglomeraten ist wichtig, wenn die Primärteilchengröße experimentell aus Streulichtsignalen mit Hilfe der Rayleigh-Theorie ermittelt werden soll. Eine bedeutende Anzahl von Agglomeraten im Messvolumen würde zu einer Depolarisation von gestreutem vertikal polarisiertem Laserlicht führen. Bei Streulicht-Messungen in der untersuchten Flamme wurde eine solche Depolarisation nicht festgestellt. Die Abwesenheit von Agglomeraten für die betrachteten geringen Höhen über dem Brenner ist somit experimentell verifiziert.

4.1.1. Messung der Teilchengrößenverteilung und der Gastemperatur mit unabhängigen Methoden

Die Dynamik des Teilchenwachstums wird in rußenden vorgemischten Flachflammen durch den Vorgang der Koagulation dominiert, so dass sich bereits nach kurzer Zeit eine so genannte Selbsterhaltende Größenverteilung (SPSD) der Teilchen einstellt. Diese SPSPD kann numerisch gut durch eine log-normale Größenverteilung beschrieben werden, vgl. Gl. (2-44). Aus zahlreichen TEM Untersuchungen [67-71] in rußenden, laminaren Flachflammen ähnlicher Russkonzentration wie in der hier untersuchten Flamme, ist bekannt, dass in diesen Flammen im hier untersuchten Bereich über dem Brenner (3-20mm) unabhängig vom Ort eine log-normale Verteilung mit $\sigma=0,34$ vorliegt.

Unter Kenntnis der Form und Breite der Größenverteilung kann die RAYLIX-Technik [16,72] benutzt werden, um Medianwerte d_m der Größenverteilung mit hoher örtlicher Auflösung zu messen. Die RAYLIX-Technik beruht auf der simultanen Detektion der Rayleigh-Streuung und des LII-Signals in Kombination mit der Messung der integralen Extinktion eines Laserpulses. Das LII-Signal ist nach Gl. (2-43) mit (2-42) der Partikelkonzentration, d.h. dem dritten Moment der Größenverteilung, proportional solange alle Teilchen im Messvolumen unabhängig von ihrer Größe dieselbe Temperatur besitzen. Um die Partikelkonzentration zu bestimmen, wird deshalb das LII-Signal integriert über eine Zeitspanne von 50ns unmittelbar nach dem Laserpuls detektiert. Die Rayleigh-Streulichtintensität ist dem sechsten Moment der Größenverteilung proportional. Aus dem Verhältnis der beiden Signale kann dann ein mittlerer Durchmesser D_{63} (6. Moment / 3. Moment) ermittelt werden. Die RAYLIX-Messungen in der untersuchten Flamme wurden von Jungfleisch durchgeführt [53].

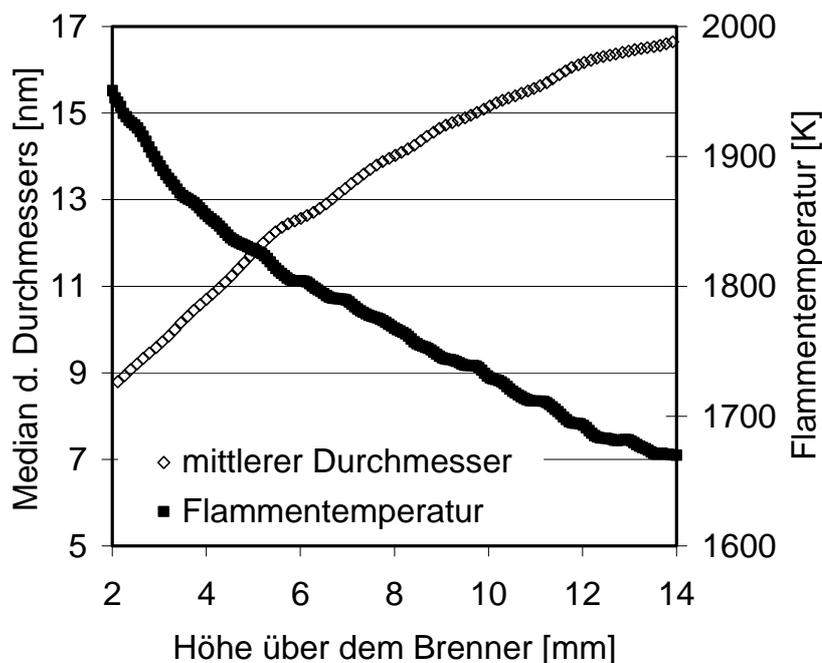


Abbildung 4-1: *gemessene Profile der Flammentemperatur und des Medianwerts einer log-normalen Verteilung ($\sigma=0,34$) in einer rußenden Flachflamme [53]*

Obwohl auch die RAYLIX-Technik auf der Detektion des LII-Signals beruht, eignet sie sich als unabhängige Messmethode zum Vergleich mit zeitlich aufgelösten Zweifarben LII-Messungen. RAYLIX verwendet eine völlig andere Eigenschaft des LII-Signals als zeitlich aufgelöste LII-Methoden: RAYLIX beruht nur auf dem theoretischen [8] und experimentellen [11,14,16,35,59-64] Befund, dass das Prompt LII-Signal der Partikelkonzentration proportional ist. Bei der RAYLIX-Technik

werden hingegen Teilchengrößen nicht auf der Grundlage eines detaillierten zeitlich aufgelösten LII-Modells ermittelt.

Die Flammentemperaturen als Funktion der Höhe über dem Brenner werden mit der Zwei-Linien Methode bestimmt. Hierfür wird mit einer ICCD-Kamera das Flammeneigenleuchten bei zwei verschiedenen Wellenlängen eindimensional örtlich aufgelöst detektiert (zur Kalibrierung der Zwei-Linien Methode s. 3.3). Das Flammeneigenleuchten wird überwiegend von der thermischen Strahlung der Russpartikel verursacht, so dass mit dieser Methode zunächst die Temperatur der Russpartikel gemessen wird. Es kann jedoch in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass sich die Russpartikel im thermischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Flammengas befinden [73], und dass somit ihre Temperatur mit der Gastemperatur der Flamme identisch ist.

Die Ergebnisse der Charakterisierungen der Größenverteilungen und Gastemperaturen mit unabhängigen Messmethoden sind in Abbildung 4-1 zusammengefasst. Die Medianwerte d_m einer log-normalen Verteilung mit $\sigma=0,34$ und die Gastemperatur sind als Funktion der Höhe über dem Brenner (HüB) aufgetragen.

4.1.2. Validierung der Abkühlkinetik eines Teilchenensembles nach dem Laserpuls

Abbildung 4-2 und 4-3 zeigen in der untersuchten Flachflamme gemessene Strahlungstemperaturverläufe nach Aufheizung der Teilchen im Messvolumen mit einem Laserpuls für verschiedene Höhen über dem Brenner bzw. Laser-Intensitäten. Auf der Basis der in Abb. 4-1 gezeigten gemessenen Größenverteilungen und Gastemperaturen können im nächsten Schritt Strahlungstemperaturverläufe für verschiedene Bedingungen numerisch simuliert werden. Mit Hilfe der multidimensionalen nichtlinearen Regression werden diese simulierten Temperaturverläufe unter Variation unsicherer kinetischer Parameter an die gemessenen Verläufe angepasst.

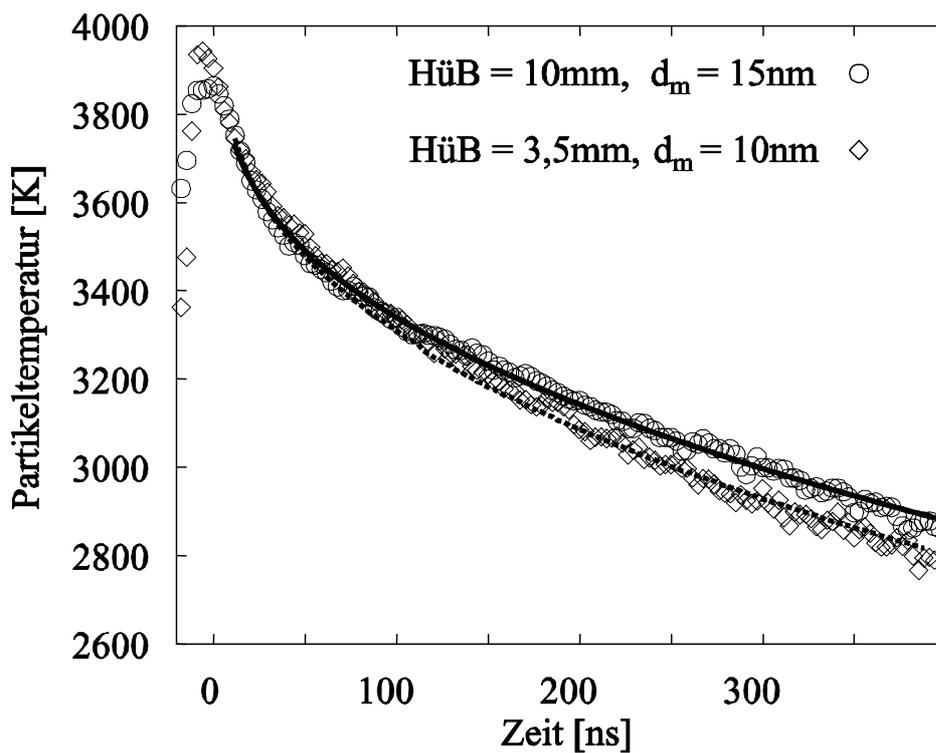


Abbildung 4-2: Validierung der Wärme/Stoff – Transportkinetik: Abhängigkeit von der Partikelgrößenverteilung

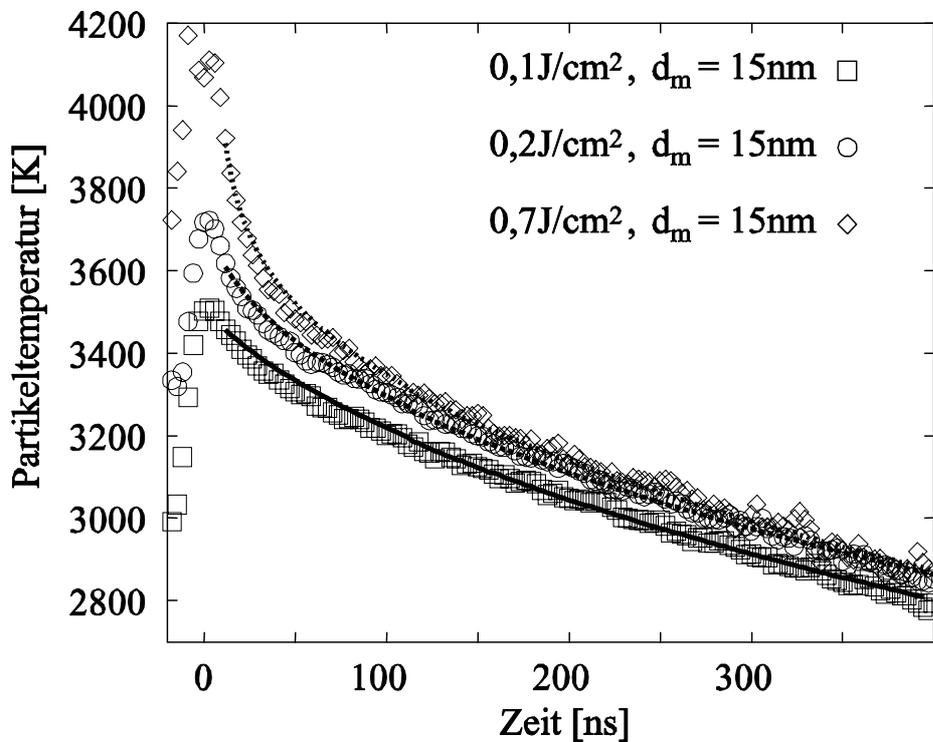


Abbildung 4-3: Validierung der Wärme/Stoff – Transportkinetik: Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur (Laser-Energiedichte)

Zunächst ist das Gleichungssystem (2-30) bis (2-33) daraufhin zu analysieren, wie viele Parameter bei dieser Anpassung ausreichend bzw. welche Parameter geeignet sind. Eine parametrisierte Darstellung der Wärmeübergangsrate an die Gasphase, vgl. Gl. (2-30) und (2-31), die die Abhängigkeit von den Variablen p , T_g und T berücksichtigt, lautet

$$\dot{q}_{wü} = C_1 \frac{p}{\sqrt{T_g}} (T - T_g) \quad (4-1).$$

Nach Gleichung (4-1) ist zu erkennen, dass ein empirischer Parameter $C_1(\alpha, M_g, \gamma)$ ausreicht, um die Wärmestromdichte an die Gasphase als Funktion der Prozessvariablen T_g und p für eine Partikeltemperatur T berechnen zu können. Weiterhin ist die physikalische Größe, die am meisten zur numerischen Unsicherheit von C_1 beiträgt, der Akkomodations-Koeffizient α . Aufgrund dieser beiden Überlegungen ist es sinnvoll, die Konstante C_1 aus der Anpassung simulierter Temperaturverläufe an gemessene unter Variation von α und Verwendung fester Werte für M_g und γ ($M_g = 28,8$ g/mol und $\gamma = 1,4$ in der hier untersuchten Flamme) zu bestimmen.

Die parametrisierte Darstellung der Wärmestromdichte durch Evaporation lautet, vgl. Gl. (2-30), (2-32) und (2-33)

$$\dot{q}_{ev} = C_2 T^{n-1} \exp(-A/T + B) \quad (4-2).$$

Im allgemeinen Fall sind danach vier Parameter notwendig, um die Kinetik der Abkühlung eines Teilchens durch Evaporation beschreiben zu können. Für Graphit finden sich in der Literatur einige Arbeiten mit Angaben der Antoine-Konstanten A und B [46-48]. Für Russteilchen ist deshalb eine empirische Bestimmung dieser beiden Konstanten nicht zwingend erforderlich, zumal durch eine Anpassung des Parameters n , der ebenfalls eine nichtlineare Abhängigkeit des Wärmetransportterms von der Teilchentemperatur T beschreibt, geringe Unsicherheiten von A und B ausgeglichen werden können. Die Anpassung der Konstante $C_2(\alpha_v, M_v, H_v)$ erfolgt unter Variation des Akkomodations-Koeffizienten α_v und Verwendung von $M_v = 36$ g/mol (vgl. Abschnitt 2.3.1) und $H_v = 778$ kJ/mol [47].

Da die Abkühlung von Teilchen durch Wärmestrahlung bei LII-Experimenten ohnehin von untergeordneter Bedeutung ist, kann dieser Transportterm ohne Anpassung von Koeffizienten durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben werden.

Die Beschreibung der Kinetik der Wärmeströme von einem aufgeheizten Russteilchen an seine Umgebung erfordert also zusammengefasst die Bestimmung von drei empirischen Parametern: α , α_v und n . An dieser Stelle sei daraufhin gewiesen, dass die Abkühlrate eines Teilchens dT/dt auch von dem Produkt $\rho_s c_p$ abhängt, vgl. Gl. (2-30). Diese beiden Größen sind jedoch in der Literatur für die meisten Stoffsysteme hinreichend genau bestimmt (für Ruß: $\rho_s c_p = 3.5 \text{ MJ}/(\text{m}^3\text{K})$ [47]). Weiterhin ist nach Division von Gl. (2-30) durch $\rho_s c_p$ zu erkennen, dass dieses Produkt ebenfalls mit in die Parameter C_1 und C_2 integriert werden kann. Somit können über eine Anpassung von α und α_v Auswirkungen von Unsicherheiten der Literaturwerte für $\rho_s c_p$ bei einem Vergleich von gemessenen und simulierten Abkühlraten dT/dt eliminiert werden.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 4-2 und 4-3 zeigen an gemessene Daten (Punkte) gefittete simulierte Strahlungstemperaturverläufe. Die Fit Parameter dieser Anpassung sind α , α_v und n . Die Simulationen beruhen auf den in Abb. 4-1 gezeigten Informationen über Größenverteilungen und Flammentemperaturen. Die Zeit $t=0$ in den Diagrammen 4-2 und 4-3 bezeichnet den Zeitpunkt maximaler Laserintensität. Als weitere Information wird in den Simulationen die experimentell ermittelte Strahlungstemperatur nach dem Laserpuls (FWHM 13ns) zum Zeitpunkt $t=15\text{ns}$ als Randbedingung verwendet. Mit Hilfe dieser zusätzlichen experimentellen Information können Abkühlraten von Teilchenensembeln analysiert werden, ohne die Vorgänge während des Laserpulses modellieren zu müssen. Die besten Fit Parameter für alle durchgeführten Anpassungen sind $\alpha=0,28$, $\alpha_v = 0,9$ und $n=0,4$. In den gezeigten Abbildungen ist zu erkennen, dass mit diesem Parametersatz eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Temperaturverläufen erzielt wird. Das Modell kann gemessene Abkühlraten für verschiedene Größenverteilungen und Gastemperaturen richtig wiedergeben (Abb. 4-2). Der Einfluss der Evaporation auf die Teilchenabkühlung wird auch bei hohen maximalen Teilchentemperaturen von 4000K gut beschrieben (Abb. 4-3).

Jungfleisch führte zeitlich aufgelöste Ein-Farben LII-Messungen in rußenden Flachflammen unter reduziertem Druck (120mbar) durch [53]. Örtlich aufgelöste Messungen der Größenverteilungen (TEM) und Gastemperaturen (Na-D Umkehrmethode) in Abhängigkeit der Höhe über dem Brenner sind in der Literatur beschrieben [67-71]. Da in diesen Flammen keine Strahlungstemperaturverläufe gemessen wurden, können hier nur simulierte und gemessene LII-Signale verglichen werden. Hierzu muss bei der Simulation zusätzlich die Aufheizung der Teilchen durch Absorption von Laser-Strahlung modelliert werden. Abbildung 4-4 zeigt gemessene

LII-Signale (430nm) für 10mm und 60mm Höhe über dem Brenner. Für beide Höhen werden aus TEM Messungen log-normale Größenverteilungen mit der Breite $\sigma=0,34$ und den Medianwerten 4,3nm (Höhe 10mm) bzw. 15,6nm (Höhe 60mm) bestimmt. Mit der oben experimentell bestimmten Abkühlkinetik von Russteilchen lässt sich auch für Unterdruckbedingungen eine gute Übereinstimmung von gemessenen und simulierten LII-Signalen für mittlere Laser-Energiedichten bis zu $0,25 \text{ J/cm}^2$ ($\lambda=532\text{nm}$) bzw. $0,5 \text{ J/cm}^2$ ($\lambda=1064\text{nm}$) erreichen, vgl. Abb. 4-4.

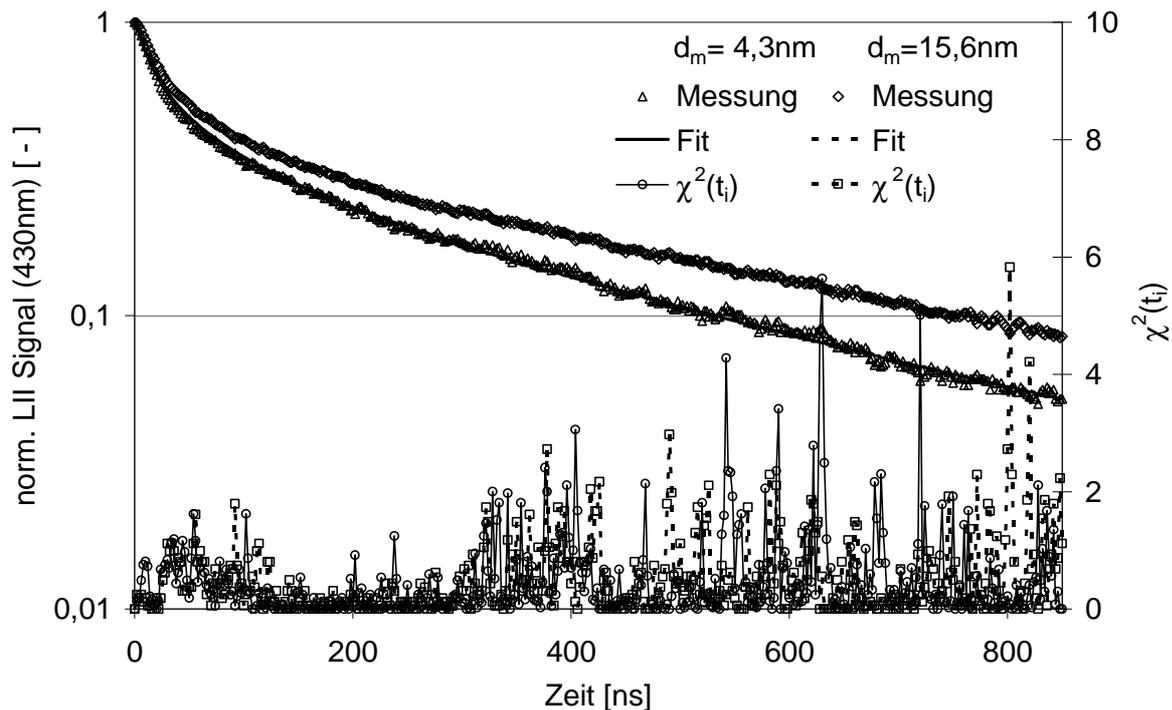


Abbildung 4-4: Validierung des LII-Modells in einer Unterdruckflamme; Anregungswellenlänge 1064nm, Energiedichte $0,4 \text{ J/cm}^2$

Diese Rechnungen belegen die lineare Abhängigkeit des Wärmeübergangs an die Gasphase vom Umgebungsdruck nach Gl. (4-1). In neueren Untersuchungen wurde diese lineare Abhängigkeit auch in rußenden Flammen unter Drücken bis zu 15bar experimentell überprüft und bestätigt [74]. Für höhere Laser-Energiedichten werden allerdings Abweichungen zwischen Simulation und Rechnung deutlich. Diese Diskrepanzen lassen sich auf Unzulänglichkeiten des Absorptionsmodells bei hohen Laser-Energiedichten zurückführen, wie die Untersuchungen im nächsten Abschnitt verdeutlichen.

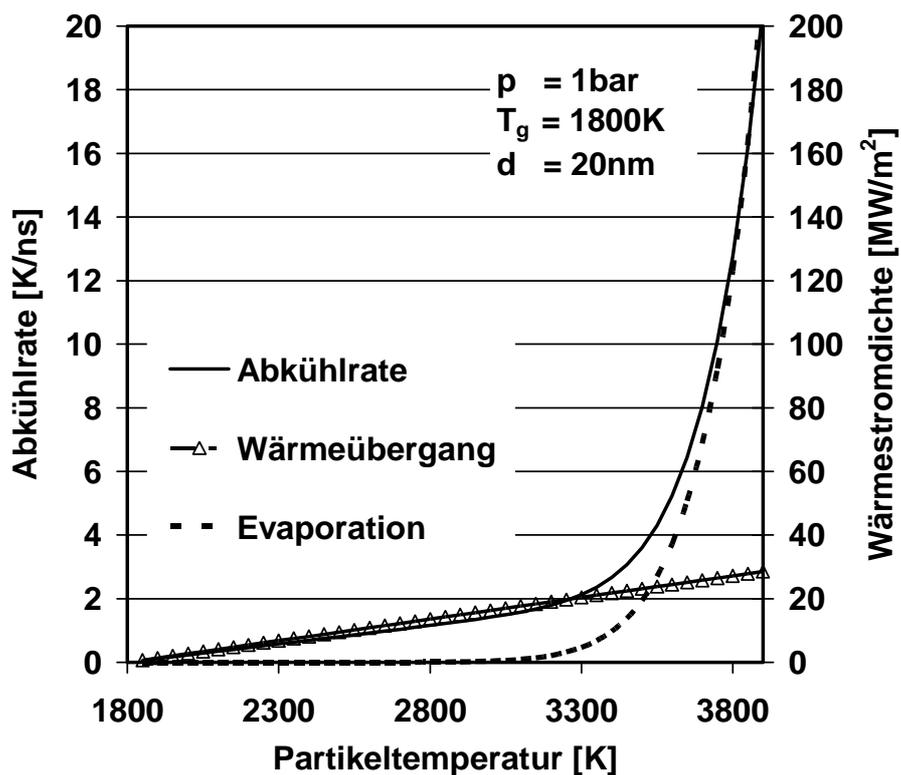


Abbildung 4-5: Wärmestromdichten und Abkühlrate eines einzelnen Russpartikels

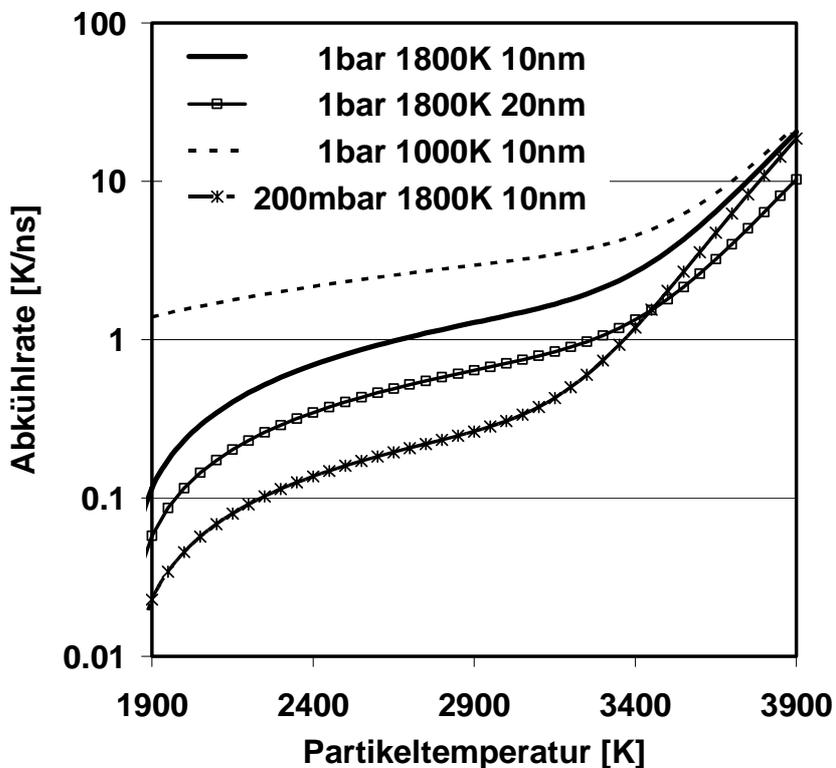


Abbildung 4-6: Abkühlraten eines einzelnen Russpartikels für verschiedene Teilchendurchmesser, Umgebungstemperaturen und Drücke

Die Ergebnisse der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen sind in den Abbildungen 4-5 und 4-6 zusammengefasst. Abb. 4-5 zeigt die Wärmestromdichten durch Evaporation und Wärmeübergang für ein einzelnes Russteilchen als Funktion der Partikeltemperatur für Normaldruck und 1800K Umgebungstemperatur. Es ist zu erkennen, dass der Evaporation von Ruß als Abkühlungsmechanismus erst bei höheren Temperaturen als 3300K ein bedeutender Einfluss zukommt. Für ein Teilchen mit 20nm Durchmesser ist die aus diesen Wärmestromdichten resultierende Abkühlrate als Funktion der Partikeltemperatur aufgetragen. Abb. 4-6 kann als Kalibrier-Diagramm der Zwei-Farben LII-Messtechnik interpretiert werden. Es enthält sämtliche experimentell validierte Modellinformationen, die benötigt werden, um aus gemessenen Strahlungstemperaturverläufen quantitativ Größenverteilungen in Aerosolen bekannter Gastemperatur zu ermitteln. Dargestellt sind Abkühlraten als Funktion der Partikeltemperatur für Russteilchen verschiedener Größe für verschiedene Werte der Umgebungsvariablen Druck und Gastemperatur.

4.1.3. Abhängigkeit des LII-Signals von der Energiedichte des Anregungslasers: Vergleich Modell - Messungen

Problematisch bei der Anwendung von Zwei-Farben LII-Methoden ist, dass in manchen Fällen außer der Größenverteilung auch die Gastemperatur des Aerosols unbekannt ist. In Kapitel 5 dieser Arbeit wird diskutiert, dass die gleichzeitige Bestimmung der Größenverteilung und Gastemperatur aus gemessenen Abkühlraten nicht eindeutig möglich ist. Die Gastemperatur muss deshalb aus einer zusätzlichen experimentellen Information ermittelt werden. Der Vorgang der Teilchenaufheizung hängt auch von der Gastemperatur ab, da die Teilchentemperatur vor dem Laserpuls mit der Gastemperatur identisch ist. Um aus gemessenen maximalen Teilchentemperaturen quantitativ Gastemperaturen bestimmen zu können (s. Abschnitt 5.3.), wird in diesem Abschnitt auch das Modell für die Absorption von Laserstrahlung durch nanoskalige Russteilchen überprüft, obwohl dieses Modell nicht benötigt wird, um die Abkühlphase bei Zwei-Farben LII-Messungen bezüglich Größenverteilungen auszuwerten.

Um die Absorption von Laserstrahlung systematisch experimentell zu untersuchen, werden LII-Signale bzw. Strahlungstemperaturverläufe 10mm über dem Brenner ($d_m = 15\text{nm}$, $\sigma = 0,34$) für verschiedene Laser-Energiedichten gemessen. In Abbildung 4-7 sind über zwei verschiedene Zeitbereiche integrierte (0-50ns und 100-200ns) gemessene LII-Signale (450nm) als Funktion der Laser-Energiedichte dargestellt. Die Maxima beider Kurven sind auf eins normiert.

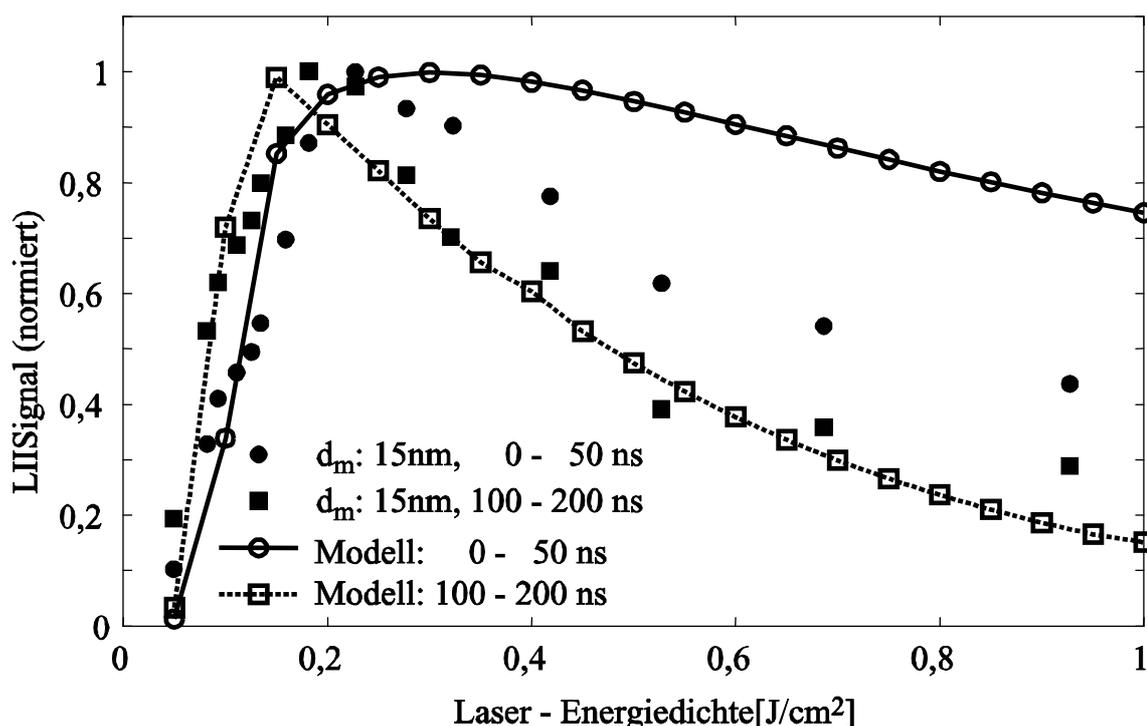


Abbildung 4-7: Abhängigkeit des LII-Signals (450nm) von der Laser-Energiedichte: Modell und Messung

Abb. 4-7 zeigt auch einen Vergleich der Messwerte mit Modellaussagen. Die Simulationen basieren auf den in Abb. 4-1 dargestellten gemessenen Größenverteilungen und Gasttemperaturen. Die Absorption der Laserstrahlung wird nach Gl. (2-21) eingesetzt in (2-30) berechnet. Der Brechungsindex m ist den Arbeiten von Lee und Tien [50] entnommen. Die Abkühlung der Teilchen nach dem Laserpuls wird mit der im vorherigen Abschnitt validierten Kinetik berechnet. Diese experimentell überprüfte Abkühlkinetik ist die Grundlage für die Fähigkeit des Modells die Abhängigkeit des LII-Signals von der Laser-Energiedichte zu späteren Zeiten nach dem Laserpuls gut wiederzugeben. Allerdings werden für das Prompt LII-Signal (0-50ns) die Abweichungen zwischen Modell und Messung mit zunehmender Laser-Energiedichte größer. Die Intensität des Prompt LII-Signals wird hauptsächlich durch die Kinetik der Absorption bestimmt, so dass Abb. 4-7 auf Defizite dieses Teilmodells für hohe Energiedichten schließen lässt. Mögliche physikalische Hintergründe dieser Defizite wurden bereits in Abschnitt 2.3.2 diskutiert.

Detaillierter kann die Tragfähigkeit des Absorptionsmodells anhand von gemessenen Strahlungstemperaturverläufen überprüft werden. Hierfür werden die bereits in Abb. 4-3 gezeigten Temperaturverläufe mit anderen Randbedingungen simuliert: Die anfängliche Partikeltemperatur entspricht nun nicht mehr der gemessenen Temperatur

nach dem Laserpuls, sondern der Temperatur vor dem Laserpuls, die identisch mit der Gastemperatur ist. Die Energie- und Massenbilanzen für das Teilchenensemble werden unter Einbeziehung der Absorption von Strahlung während des Laserpulses gelöst.

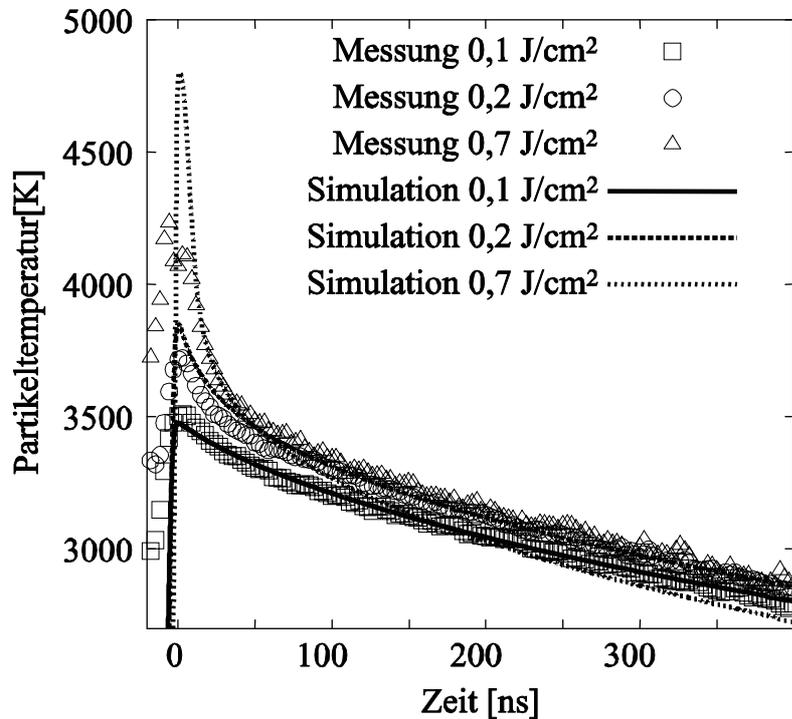


Abbildung 4-8: *Teilchenaufheizung und Abkühlung für verschiedene Laser-Energiedichten ($d_m = 15\text{nm}$): Modell und Messung*

In Abbildung 4-8 ist zu erkennen, dass für niedrige Laser-Energiedichten die simulierte maximale Partikeltemperatur während des Laserpulses gut mit Messwerten übereinstimmt. Infolgedessen kann auch die Teilchenabkühlung mit der zuvor validierten Kinetik richtig wiedergegeben werden. Für hohe Laser-Energiedichten liegen allerdings berechnete Temperaturen mehrere hundert Kelvin höher als gemessene Temperaturen. Weiterhin ist in Abb. 4-8 zu beobachten, dass für diesen Fall die Teilchenabkühlung in der Simulation wesentlich schneller verläuft, als dies im Experiment beobachtet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Simulation aufgrund der Aufheizung auf Temperaturen weit über dem Siedepunkt während des Laserpulses bereits beträchtliche Teile der Partikel evaporieren. Als Folge dessen verringert sich die Teilchengröße deutlich. Das vergrößerte Oberflächen/Volumen – Verhältnis der geschrumpften Teilchen bewirkt wiederum eine beschleunigte Abkühlrate. Dieser Effekt wird in Experimenten nicht beobachtet, selbst bei höchsten untersuchten Energiedichten gibt es keinen Hinweis auf eine derart drastische Abnahme der Teilchengrößen durch Evaporation. Der in Abb. 4-8 gezeigte Vergleich zwischen Modell und Messung lässt sich nur dadurch erklären, dass für hohe Laser-

Energiedichten weniger Laserstrahlung von Partikeln absorbiert wird, als dies auf Grundlage der Rayleigh-Theorie vorhergesagt wird. Die plausibelste physikalische Erklärung für diese Beobachtung ist, dass sich bei hohen Energiedichten eine Plasmawolke um die Teilchen bildet, die die weitere Absorption von Strahlung verhindert.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die Vorgänge während des Laserpulses vor allem für hohe Energiedichten nicht vollständig verstanden sind. Vorteilhaft bei Zwei-Farben LII-Methoden ist, dass bei bekannter Gastemperatur aus gemessenen Daten die Größe von Teilchen bestimmt werden kann, ohne dass die Vorgänge während des Laserpulses betrachtet werden müssen. Sind die optischen Eigenschaften des Teilchenmaterials hinreichend bekannt, kann aus Experimenten mit niedriger Laser-Energiedichte aus gemessenen Teilchentemperaturen während des Laserpulses auf die Gastemperatur geschlossen werden, vgl. Abschnitt 5.3.

4.2 Validierung für metall-oxidische Teilchen

In Abschnitt 2.3.1. wurde bereits ausgeführt, dass mit Zwei-Farben LII-Methoden Temperaturen unabhängig von den optischen Eigenschaften des Teilchenmaterials bestimmt werden können. Allerdings wird die Kinetik der Abkühlung von verschiedenen stoffspezifischen kalorischen Größen beeinflusst. Um eine gemessene Abkühlrate einer Teilchengröße zuordnen zu können, wird zunächst immer die volumetrische spezifische Wärmekapazität ρc_p benötigt. Diese Größe ist für die meisten Oxide hinreichend genau bekannt und kann der Literatur entnommen werden [75]. Die Kinetik des Wärmeübergangs an die Gasphase wird hauptsächlich von den Eigenschaften der Gasphase bestimmt, auch wenn der Akkomodations-Koeffizient α in geringem Maße von der Beschaffenheit der Teilchenoberfläche abhängt [41]. Im Gegensatz dazu sind die vier Parameter zur Beschreibung des Wärmestroms durch Evaporation in Gl. (4-2) stoffspezifisch. Antoine-Konstanten, Sublimationsenthalpien, oder auch die Zusammensetzung der Dampfphase lassen sich für Metall-Oxide der Literatur jedoch nicht entnehmen.

Aufgrund dieser Überlegungen wäre es bei Zwei-Farben LII-Messungen wünschenswert, dass die Teilchen nur auf moderate Temperaturen aufgeheizt werden, so dass die Kinetik der Abkühlung hauptsächlich durch den einfach zu beschreibenden Wärmübergang an die Gasphase kontrolliert wird, bzw. diese Wärmestromdichte diejenige durch Evaporation überwiegt. Für Russteilchen (Sublimationspunkt 3915K) ist dies nach Abb. 4-5 für Temperaturen bis etwa 3300K gegeben. Da Metall-Oxide im

allgemeinen einen höheren Dampfdruck besitzen als Graphit, ist zu erwarten, dass für diese Materialien die Grenztemperatur niedriger liegt.

Bei LII-Experimenten muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass die Signalstärke nach Gl. (2-1) mit sinkender Temperatur überproportional abnimmt. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Detektionseinheit (vgl. Abschnitt 3.2) liegen die niedrigsten detektierbaren Partikeltemperaturen bei 2200K bis 2000K, abhängig von Teilchenkonzentration und Material. Damit der Temperaturverlauf des aufgeheizten Teilchenensembles über einen ausreichend langen Zeitraum beobachtet werden kann, ist es daher notwendig die Teilchen auf mindestens 2500K aufzuheizen. Da für Metall-Oxide zu erwarten ist, dass in diesem Temperaturbereich der Evaporation als Abkühlmechanismus bereits eine bedeutende Rolle zukommt, müssen die Parameter in Gl. (4-2) zur Beschreibung dieser Kinetik experimentell ermittelt werden. Hierfür werden Zwei-Farben LII-Messungen in Partikelsystemen bekannter Größenverteilung und Gastemperatur durchgeführt, und die Parameter mit Hilfe der multidimensionalen nichtlinearen Regression nach obiger Methode ermittelt.

Nanoskalige Aerosole aus Eisenoxid-Teilchen (Fe_2O_3) und Manganoxid-Teilchen (MnO_2) werden nacheinander in dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Laser-Verdampfungsreaktor erzeugt. Aus dem Aerosolstrom werden in Höhe des optischen Zugangs thermophoretisch Teilchen auf TEM Gitter abgeschieden. In den Abbildungen 4-9 (Fe_2O_3) und 4-10 (MnO_2) sind Ausschnitte der TEM Aufnahmen dieser Proben dargestellt. Die Größe von etwa 800 der meist sphärischen Primärteilchen wird aus diesen Aufnahmen bestimmt, um die in Abb. 4-9 und 4-10 dargestellten Größenverteilungen zu erhalten. Gemessene Verläufe der Strahlungstemperatur für diese beiden Experimente sind in Abb. 4-11 (Fe_2O_3) und 4-12 (MnO_2) dargestellt. Weiterhin zeigen die beiden Abbildungen an die gemessenen Verläufe gefittete Simulationen, die auf den aus TEM Analysen erhaltenen Größenverteilungen und einer mit einem Thermoelement gemessenen Gastemperatur von 40°C basieren. Die Kinetik des Wärmeübergangs an die Gasphase wird in der Simulation mit dem im vorigen Abschnitt ermittelten Akkomodations-Koeffizienten $\alpha=0,28$ beschrieben. Die Fit Parameter der Anpassungen sind die Parameter in Gl. (4-2) zur Beschreibung der Wärmestromdichte durch Evaporation. Die aus der Anpassung erhaltenen gefitteten Wärmestromdichten als Funktion der Partikeltemperatur sind in den Abbildungen 4-11 und 4-12 auf sekundären Achsen aufgetragen. Mit diesen aus experimentellen Daten ermittelten Funktionen der Wärmestromdichte durch Evaporation werden in Abschnitt 6.3 weitere Zwei-Farben

LII-Messungen für die Materialien Eisenoxid und Manganoxid im Laser-Verdampfungsreaktor quantitativ bezüglich Größenverteilungen ausgewertet.

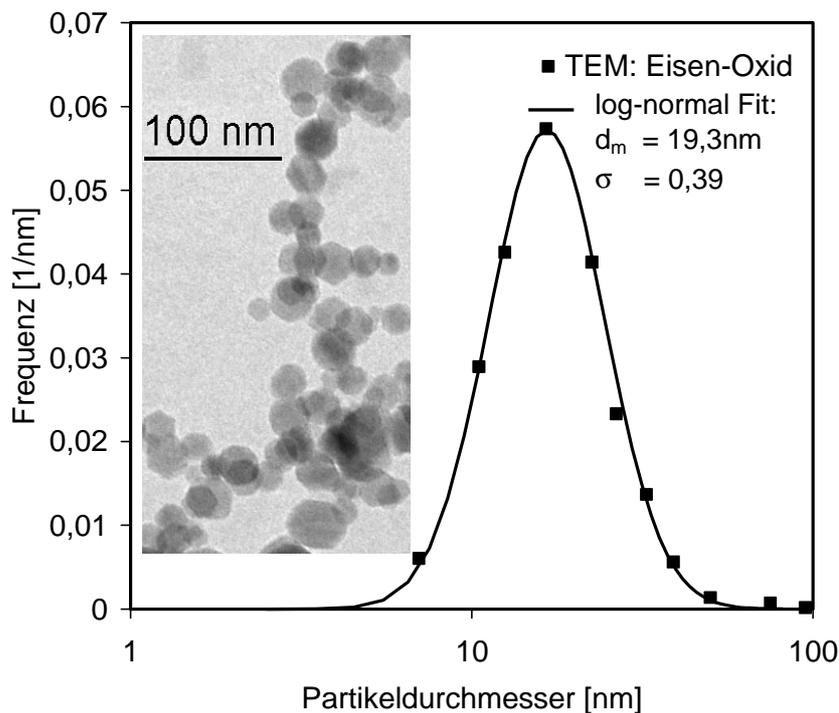


Abbildung 4-9: TEM Aufnahme und Größenverteilung von Eisen-Oxid Teilchen in einem Laser-Verdampfungsreaktor; Laserleistung 1592W, Trägerluft Geschwindigkeit 3,2m/s

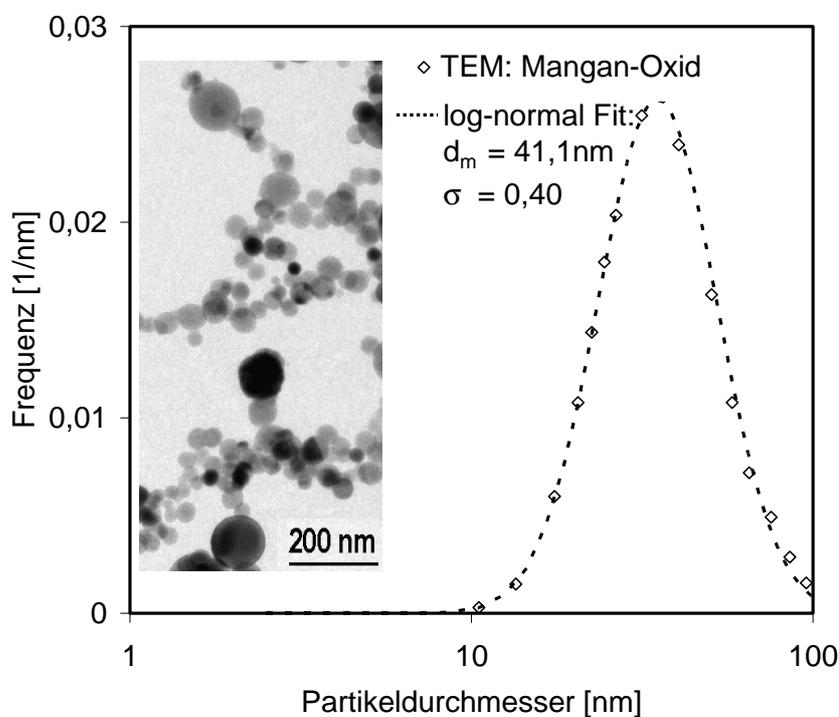


Abbildung 4-10: TEM Aufnahme und Größenverteilung von Mangan-Oxid Teilchen in einem Laser-Verdampfungsreaktor; Laserleistung 1560W, Trägerluft Geschwindigkeit 3,2m/s

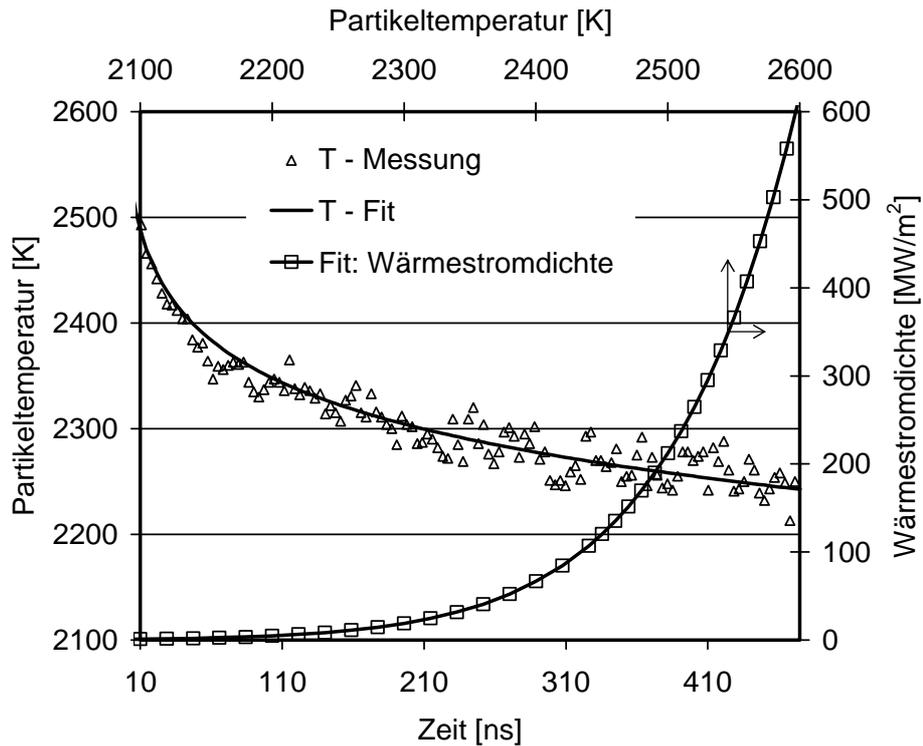


Abbildung 4-11: Gemessener Temperaturverlauf für Eisen-Oxid Teilchen; gefittete Simulation auf Basis von TEM Messungen (Abb. 4-8) und gefitteter Wärmestromdichte (sekundäre Achsen), $T_0=40^\circ\text{C}$

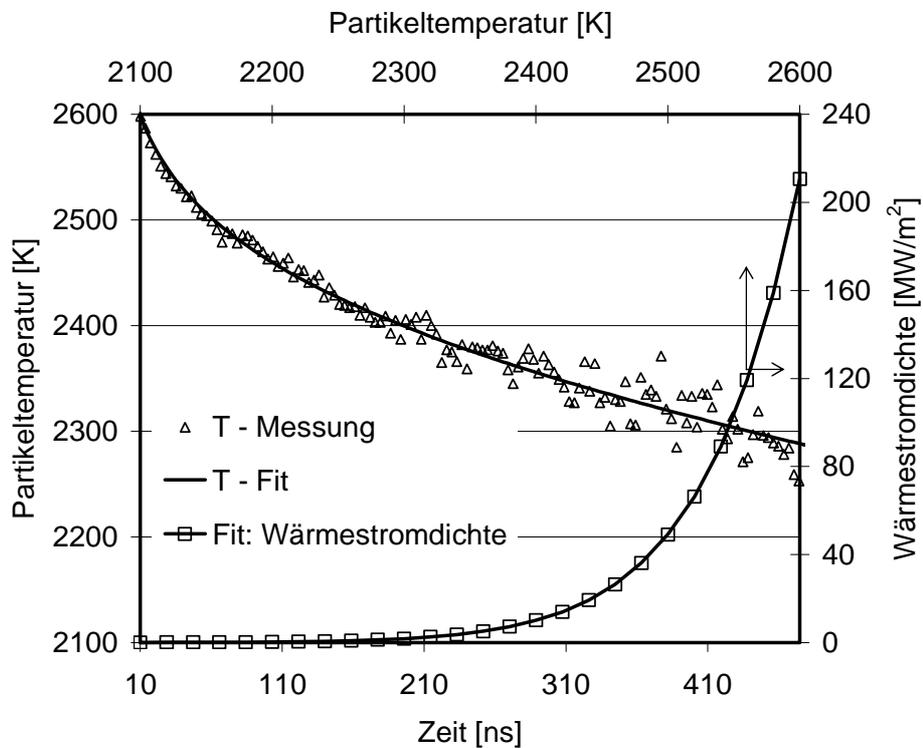


Abbildung 4-12: Gemessener Temperaturverlauf für Mangan-Oxid Teilchen; gefittete Simulation auf Basis von TEM Messungen (Abb. 4-9) und gefitteter Wärmestromdichte (sekundäre Achsen), $T_0=40^\circ\text{C}$

4.3 Konsequenzen für LII-Techniken zur Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen

Die bislang gezeigten Zwei-Farben LII-Messungen in Aerosolen experimentell bekannter Teilchengrößenverteilung und Gastemperatur erlauben wesentliche Schlussfolgerungen im Hinblick auf die Konzeption einer optimierten LII-Messtechnik zur Bestimmung von Teilchengrößen und deren Verteilungen, die in diesen Abschnitt zusammenfassend dargestellt werden.

- 1) In der Literatur [8,14] finden sich Argumentationen für die Durchführung von Ein-Farben LII-Experimenten mit hohen Laser-Energiedichten. Diese Empfehlung geht von der Überlegung aus, dass die Aufheizung der Teilchen bei hohen Energiedichten durch die Evaporation von Teilchenmaterial begrenzt wird. Folglich wird angenommen, dass die maximale Teilchentemperatur während des Laserpulses in der Nähe der Sublimationstemperatur liegt und unabhängig von der anfänglichen Partikeltemperatur ist.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Aufheizung der Teilchen nicht durch Evaporation sondern durch eine Abnahme der Absorptionsfähigkeit der Teilchen mit zunehmender Laser-Energiedichte, wahrscheinlich durch Plasmabildung, limitiert wird. Somit kann die maximale Teilchentemperatur, je nach anfänglicher Temperatur, auch bei hohen Laser-Energiedichten von der Sublimationstemperatur des Partikels verschieden sein. Die Berechnung der maximalen Teilchentemperatur mit gängigen Rayleigh-Absorptionsmodellen ist dann mit großen Fehlern behaftet, da die Vorgänge während des Laserpulses nicht vollständig verstanden sind. Diese Fehler wirken sich bei Ein-Farben LII-Methoden direkt auf die gemessene Teilchengröße aus.

Zwei-Farben LII-Methoden erlauben die Bestimmung von Teilchengrößen ohne die Notwendigkeit die Aufheizung der Teilchen modellieren zu müssen. Die Temperatur des Teilchenensembles nach dem Laserpuls wird experimentell bestimmt.

- 2) Ein weiteres Argument für die Verwendung hoher Laser-Energiedichten bei Ein-Farben LII-Messungen ist, dass in diesem Bereich die LII-Signalstärke nur wenig von der Energiedichte des Lasers abhängt, so dass sich Schwankungen des Lasers nur geringfügig auf die Messung auswirken, vgl. Abb. 4-7.

Bei Zwei-Farben LII-Messungen muss die Energiedichte des Lasers nicht bekannt sein. Schwankungen des Lasers sind messtechnisch nicht relevant, da die

Temperatur der Teilchen nach jedem Puls gemessen wird. Zwei-Farben LII-Messungen sind problemlos auch im niedrigen Energiedichtenbereich möglich, in dem die LII-Signalstärke stark mit zunehmender Energiedichte ansteigt.

- 3) Zwei-Farben LII-Methoden können experimentell in Aerosolen bekannter Größenverteilung und Gastemperatur eindeutig kalibriert werden. In dieser Arbeit wird ein konsistenter Satz kinetischer Parameter ermittelt, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Abkühlkinetik von Teilchen verschiedener Größe für verschiedene Drücke und Gastemperaturen als Funktion der Partikeltemperatur im Einklang mit Experimenten numerisch zu simulieren.
- 4) Die Beschreibung der Kinetik der Evaporation erfordert im allgemeinen vier empirische Parameter, die des Wärmeübergangs an die Gasphase nur einen. Da die Modellierung der Evaporation folglich mit größeren Fehlern behaftet ist als die des Wärmeübergangs empfiehlt es sich, den Einfluss der Evaporation als Abkühlmechanismus durch Verwendung möglichst niedriger Laser-Energiedichten zu minimieren.
- 5) Wie stark die Teilchen durch den Laserpuls aufgeheizt werden müssen, wird dadurch bestimmt, wie niedrig die minimal detektierbare Temperatur des Messaufbaus liegt. Bei dem hier verwendeten Aufbau liegt diese Temperatur bei etwa 2200K-2000K. Besonders für Größenmessungen von Metall-Oxiden ist es wünschenswert, künftig auch niedrigere Temperaturen messen zu können. Möglichkeiten liegen in der Verbesserung der optischen Einheit (größere Linsen) oder in der räumlichen Signal-Akkumulation und Verwendung von zwei OD-Detektionseinheiten (Photomultiplier).
- 6) Mit der Zwei-Farben LII-Methode können Teilchengrößen unabhängig von den optischen Eigenschaften des Teilchenmaterials gemessen werden, sofern $E(m)$ im blauen und roten Wellenlängenbereich keine Funktion der Wellenlänge ist. Damit ist diese Methode leicht an vielfältige Stoff- und Reaktorsysteme adaptierbar.
- 7) Sind die optischen Eigenschaften des untersuchten Materials bekannt, kann aus Experimenten mit niedriger Laser-Energiedichte aus der gemessenen Teilchentemperatur während des Laserpulses auf die Gastemperatur geschlossen werden, vgl. Abschnitt 5.3.

Zusammengefasst erscheinen Zwei-Farben LII-Messungen mit möglichst niedriger Laser-Energiedichte (limitiert durch die detektierbare Signalstärke) als verlässlichste zeitlich aufgelöste LII-Methodik zur Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen.

5 Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen und Gastemperaturen

LII-Signale bzw. Signalverhältnisse bei zwei verschiedenen Wellenlängen hängen stark nichtlinear von der Teilchengrößenverteilung und Gastemperatur ab, vgl. Abschnitt 2.3.2. Eine analytische Darstellung der Teilchengrößenverteilung in Abhängigkeit gemessener Größen ist deshalb nicht möglich. In verallgemeinerter Form kann die Integralgleichung (2-43) jedoch als Fredholm Integral 1. Art aufgefasst werden:

$$J_{\lambda_i}(t) = \int K(t, r, T_g) p(r) dr \quad (5-1)$$

Die Berechnung der Kernel Funktion $K(t, r, T_g)$ erfordert dabei die numerische Integration des DGL-Systems (2-30). Bei bekannter Gastemperatur T_g kann aus dieser Art Integralgleichung mit Hilfe des nichtlinearen iterativen Twomey-Algorithmus die Größenverteilung $p(r)$ numerisch erhalten werden [17]. Diese Vorgehensweise besitzt den Nachteil, dass nicht beurteilt werden kann, ob das Gleichungssystem Mehrfachlösungen besitzt. Die mit Hilfe des iterativen Verfahrens gefundene Lösung kann in diesem Fall von der Wahl der Startwerte $p_i(r_i)$ abhängen.

Mehrfachlösungen sind erkennbar, wenn die Größenverteilung mit Hilfe der nichtlinearen Regression bestimmt wird, vgl. Abschnitt 2.4. Die Dimension des bei der Regression zu lösenden Minimierungsproblems wird dadurch bestimmt, wie viele Parameter zur Beschreibung der Größenverteilung verwendet werden. Im allgemeinen Fall muss die Größenverteilung ohne Vorgabe einer bestimmten Form durch ein Histogramm aus N Häufigkeiten p_i in diskreten Größenklassen r_i beschrieben werden. Die Dimension des Minimierungsproblems ist dann mit der Zahl der Größenklassen im relevanten Größenbereich identisch, z.B. 20 diskrete Klassen im Bereich 1nm bis 100nm. Die Zahl der Minimierungsparameter kann drastisch reduziert werden, wenn für die Größenverteilung eine analytische Form vorgegeben wird. Um etwa die Frequenzen p_i in beliebig vielen N diskreten Größenklassen für eine gegebene log-normale Form der Verteilung, vgl. Gl. (2-44), berechnen zu können, sind lediglich zwei Parameter, der Medianwert r_m und die Breite σ , erforderlich.

Da die geometrische Anschaulichkeit der Gütefunktion χ^2 , vgl. Gl. (2-48), nur für ein zwei-dimensionales Minimierungsproblem gegeben ist, werden grundsätzliche Fragen zunächst in Abschnitt 5.1 anhand der Bestimmung der Parameter einer log-normalen Verteilung bei bekannter Gastemperatur erläutert. Auf numerische und physikalische

Limitierungen bei der Bestimmung der Größenverteilung ohne Vorgabe einer analytischen Form wird in Abschnitt 5.2 eingegangen.

In den ersten beiden Abschnitten werden in den Simulationen aus unabhängigen Messungen bekannte Gastemperaturen verwendet. In einem weiteren Schritt wird im Abschnitt 5.3 untersucht, inwieweit die Gastemperatur gleichzeitig mit der Größenverteilung aus Zwei-Farben LII-Experimenten ermittelt werden kann.

Abschließend wird die theoretische Möglichkeit der Erhöhung der Sensitivität der Messinformation bezüglich Größenverteilungen durch Kombination der Zwei-Farben LII-Methodik mit elastischen Streulichtmessungen erläutert.

5.1 Bestimmung von Medianwert und Breite einer log-normalen Verteilung

Die Eindeutigkeit des Optimierungsproblems für zwei Fit Parameter, r_m und σ einer log-normalen Verteilung, wird hier beispielhaft für eine Zwei-Farben LII-Messung in der in Abschnitt 4-1 vorgestellten rußenden Flachflamme für eine Höhe von 3mm über dem Brenner überprüft.

Für dieses Beispiel zeigt Abbildung 5-1 die Funktion

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^N \left[\frac{T_M(t_i) - T_{sim}(t_i, \mathbf{a}, r_m, \sigma)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (5-2)$$

in Abhängigkeit der Fit Parameter r_m und σ . Zur Bestimmung der Gütefunktion χ^2 werden numerische Simulationen des Temperaturverlaufs T_{sim} nach Gl. (2-46) für Teilchenkolllektive mit verschiedenen Größenverteilungen (r_m, σ) mit dem gemessenen Temperaturverlauf T_M , vgl. Abb. 5-2, im Zeitraum 20ns bis 1 μ s nach der maximalen Laserintensität verglichen (100 Datenpunkte). Der Parametervektor \mathbf{a} in Gl. (5-2) enthält alle Koeffizienten nach Abschnitt 4.1.2., die zur Beschreibung der Kinetik der Abkühlung eines Russteilchens benötigt werden, die gemessene Gastemperatur $T_g = 1900\text{K}$ (Abb. 4-1) und die gemessene Teilchentemperatur $T_M = 3637\text{K}$ zum Zeitpunkt $t_i = 20\text{ns}$ (Abb. 5-2). $T_M(20\text{ns})$ wird als Anfangsbedingung der Simulation des Temperaturverlaufs des Teilchenensembles verwendet, d.h. es wird in der Simulation nur die Abkühlung der Teilchen nach dem Laserpuls betrachtet und nicht deren Aufheizphase.

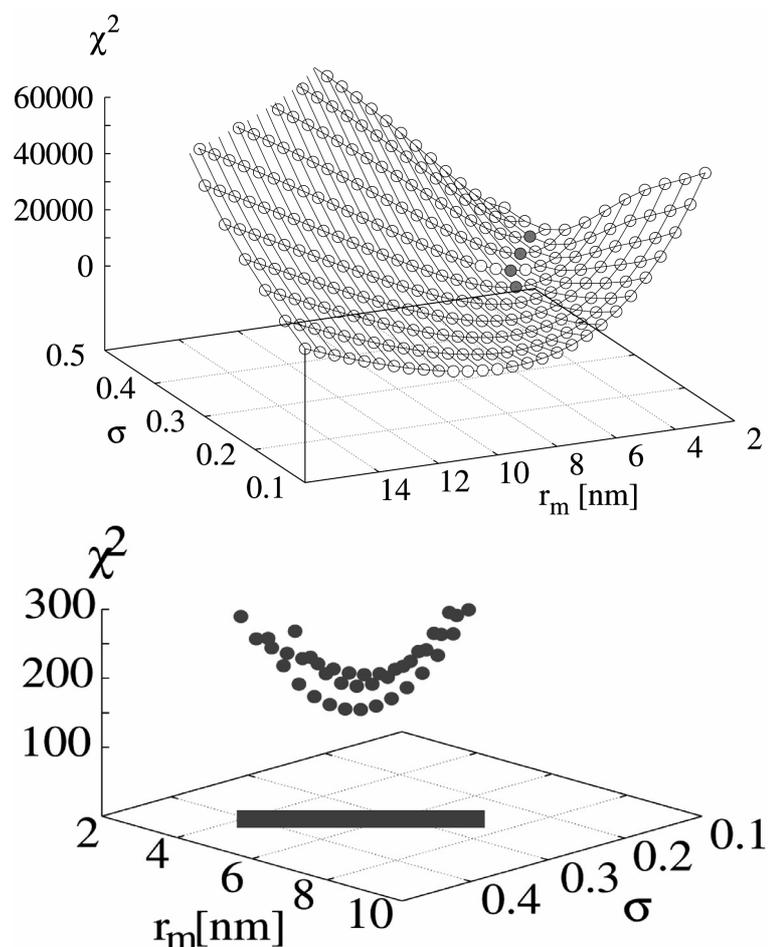


Abbildung 5-1: Gütefunktion χ^2 als Funktion der Parameter r_m , σ einer log-normalen Größenverteilung; vergrößerte Darstellung des Bereichs um das Funktionsminimum im unteren Abbildungsteil.

Aus Abb. 5-1 ist ersichtlich, dass im hier interessierenden Parameterraum ein eindeutiges Minimum von χ^2 existiert. Die durchgezogene Linie im unteren Teil der Abbildung entspricht der Projektion des Bereichs um das absolute Minimum auf die r_m - σ Ebene. Die Lage des Minimums bei $r_m = 5\text{nm}$, $\sigma = 0,34$ ist in guter Übereinstimmung mit der an dieser Stelle mit unabhängigen Methoden gemessenen Größenverteilung, vgl. Abb. 4-1.

Den Vergleich des gemessenen Temperaturverlaufs mit der gefitteten Simulation zeigt Abbildung 5-2. Ebenfalls dargestellt ist der Verlauf von $\chi^2(t_i)$ über der Zeit. Die gewichteten Fehlerquadrate liegen für die meisten Datenpunkte bis auf wenige Ausnahmen aufgrund von Datenrauschen zwischen 0 und 2. Das bedeutet, dass im gesamten Zeitbereich ein gleich bleibend guter Fit der experimentellen Daten erzielt wird.

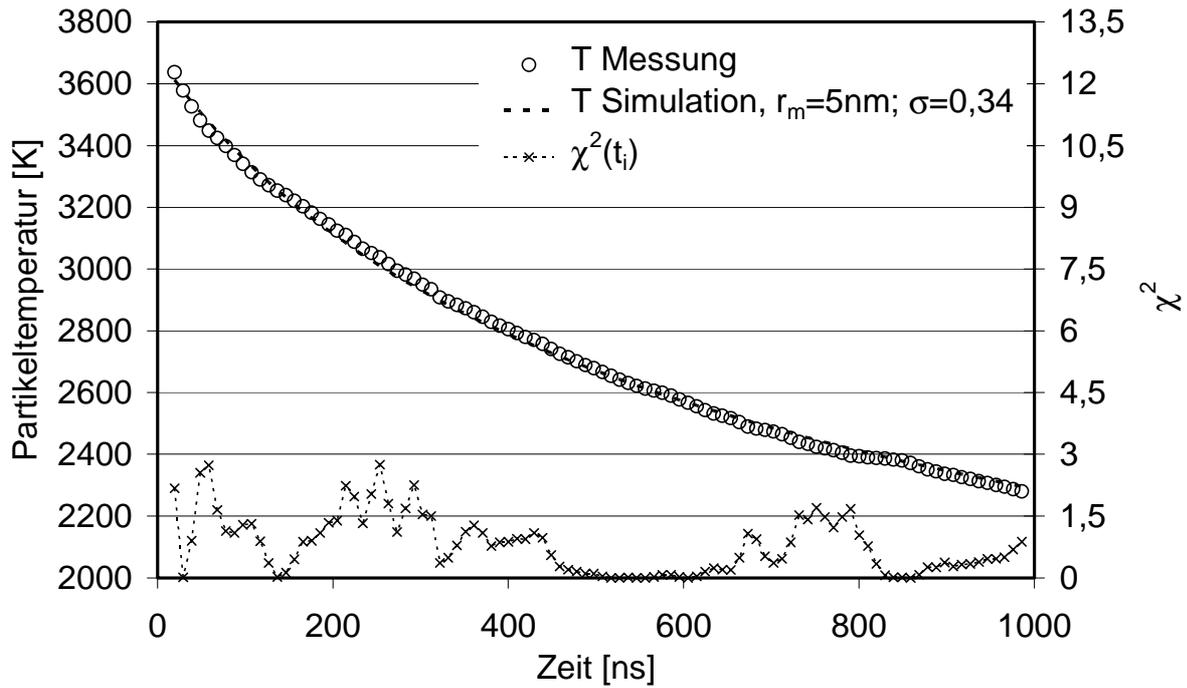


Abbildung 5-2: gemessener Temperaturverlauf und gefittete Simulation; gewichtete Fehlerquadrate χ^2 für jeden Datenpunkt

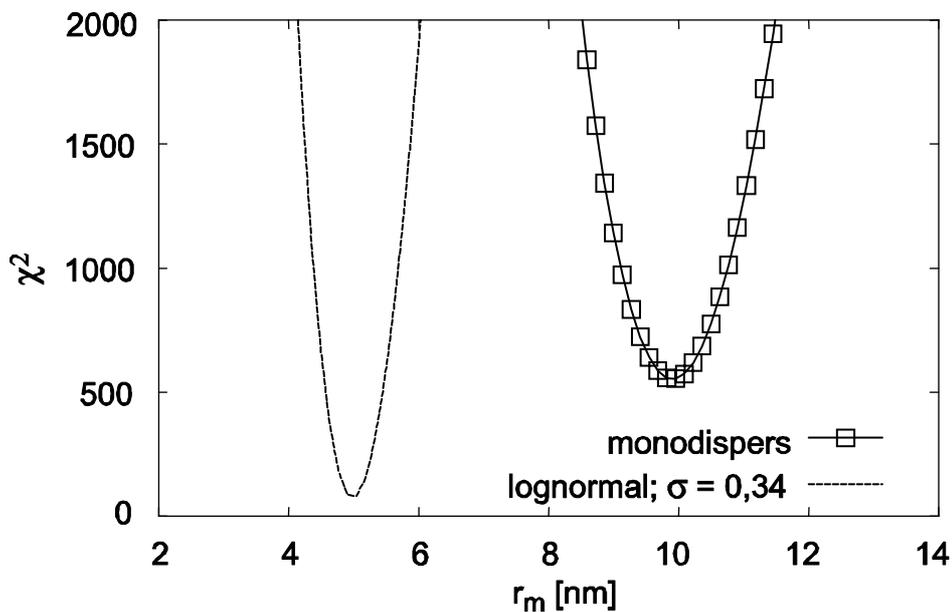


Abbildung 5-3: σ -Isolinien der Gütefunktion χ^2 für Beispiel in Abb. 5-1

In Abbildung 5-3 ist zu sehen, dass bereits geringe Abweichungen des Medianwerts r_m von seinem besten Fit Wert für eine feste Breite σ der Größenverteilung zu einem steilen Anstieg der Gütefunktion (5-2) führen. Diese Darstellung verdeutlicht auch, dass der gemessene Temperaturverlauf besser durch Simulationen auf der Grundlage einer log-normalen Verteilung mit $\sigma=0,34$ gefittet werden kann als durch Simulationen für monodisperse Verteilungen. Das Minimum der σ -Isolinie für $\sigma=0$ liegt um einen

Faktor fünf höher als das Minimum der σ -Isolinie durch das absolute Minimum ($\sigma=0,34$). In Verbindung mit Tabelle 2-2 ist aus dieser Darstellung ersichtlich, dass die statistischen Konfidenzregionen der hier erhaltenen besten Fit Parameter wesentlich kleiner sind als die wahrscheinliche Unsicherheit dieser Parameter aufgrund von Beobachtungsfehlern oder Unsicherheiten bei der Validierung der Wärme- und Stofftransportkinetik bei der Teilchenabkühlung, vgl. Abschnitt 4-1.

Die numerische Eindeutigkeit des Optimierungsproblems lässt sich physikalisch erklären. Während des Laserpulses werden alle Teilchen unabhängig von ihrer Größe auf dieselbe Temperatur aufgeheizt, vgl. Abschnitt 4.1.3. Aufgrund ihres kleineren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses sind zu späteren Zeiten nach dem Laserpuls größere Teilchen heißer als kleine Teilchen. Nach Planck steigt die Intensität der thermischen Strahlung stark nichtlinear mit der Temperatur des Strahlers an. Dies führt dazu, dass zu späteren Zeiten nach dem Laserpuls das detektierte LII-Signal hauptsächlich von der relativ geringen Anzahl sehr großer Teilchen, die im Ausläufer der log-normalen Verteilung enthalten sind, herrührt. Folglich wird entlang der Zeitachse die Steigung des gemessenen Temperaturverlaufs durch die Kinetik der Abkühlung von zunehmend größer werdenden Teilchen dominiert. Wird die Kinetik der Teilchenabkühlung durch den Wärmeübergang an die Gasphase dominiert, ergibt sich für ein monodisperses Aerosol ein monoexponentieller Temperaturverlauf. Der Strahlungstemperaturverlauf eines polydispersen Aerosols kann nicht durch eine einfache exponentielle Funktion wiedergegeben werden, sondern nur durch eine Superposition exponentieller Funktionen mit verschiedenen charakteristischen Abfallzeiten. Diese Überlegung ist anhand des untersuchten Beispiels in Abb. 5-4 verdeutlicht. Der gemessene Temperaturverlauf kann nur unzureichend durch eine monoexponentielle Funktion, wie sie für Simulationen für eine monodisperse Größenverteilung resultiert, gefittet werden. Besonders anhand des Verlaufs von $\chi^2(t_i)$ ist zu erkennen, dass die Simulation den gemessenen Verlauf bestenfalls schneidet. Zum Vergleich ist in Abb. 5-4 auch der bereits in Abb. 5-2 gezeigte beste Fit des gemessenen Temperaturverlaufs für die gleichzeitige Anpassung von r_m und σ einer log-normalen Verteilung abgebildet.

Nach obiger Überlegung kann die Information über die Breite der Größenverteilung messtechnisch aus der beobachteten Änderung der Steigung des gemessenen Strahlungstemperaturverlaufs des Teilchenensembles erhalten werden. Folglich wird die Sensitivität des Messverfahrens bezüglich der Form der Größenverteilung umso besser, je länger der Temperaturverlauf beobachtet werden kann. Hierfür sind

Detektoren mit einer hohen Dynamik ($\geq 1:10\,000$) und effektive optische Einheiten zur Sammlung und Abbildung des Signals erforderlich. In früheren Untersuchungen mit Photomultipliern [34] konnten LII-Signale nur über einen Zeitraum von 400ns detektiert werden. In diesem Fall stellt sich das Minimum der Gütefunktion χ^2 weit weniger ausgeprägt dar und die statistische Unsicherheit der erhaltenen besten Fit Parameter ist folglich weit größer.

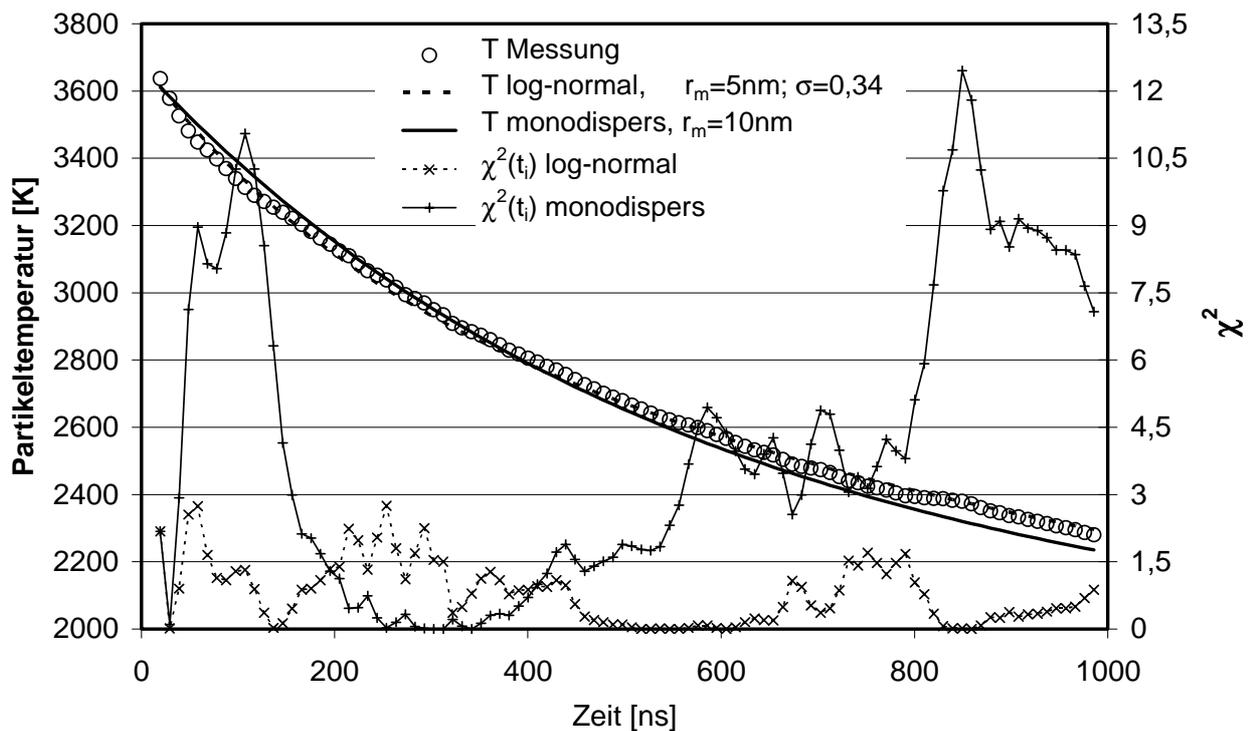


Abbildung 5-4: gefittete Simulationen für zwei verschiedene Größenverteilungen; gewichtete Fehlerquadrate χ^2 für jeden Datenpunkt

In den meisten Untersuchungen werden LII-Signalverläufe auf der Basis von a priori angenommenen Verteilungen ausgewertet. Oft wird hierbei eine monodisperse Verteilung angenommen. Abb. 5-3 zeigt jedoch, dass die Teilchengröße die aus LII-Messungen unter der Annahme einer monodispersen Verteilung erhalten wird, etwa um einen Faktor zwei größer ist, als der Medianwert, der für eine log-normale Verteilung mit $\sigma=0,34$ resultiert. Beim Vergleich von Literaturangaben muss deshalb dringend beachtet werden, auf Grundlage welcher Verteilung die Daten ausgewertet wurden. Diese Tatsache unterstreicht weiterhin die Notwendigkeit neben mittleren Teilchengrößen auch die Verteilung der Größen messtechnisch zu charakterisieren.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass die gleichzeitige Bestimmung von Medianwert und Breite einer log-normalen Verteilung mit der bislang erarbeiteten

Messmethodik durchführbar ist. Inwieweit die Bestimmung einer Verteilung nicht festgelegter, beliebiger Form möglich ist, soll im folgenden untersucht werden.

5.2 Bestimmung einer Größenverteilung beliebiger Form

Eine beliebige Verteilung der Anzahlfrequenzen in diskreten Größenklassen ist in Abb. 5-5 beispielhaft dargestellt. Ein endlicher Radienbereich wird in 20 diskrete Größenklassen unterteilt. Als einzige Beziehung der Frequenzen untereinander gilt $\sum p_i \Delta r_i = 1$.

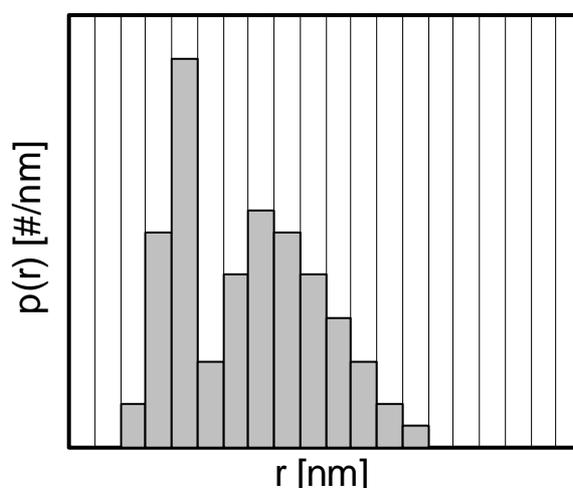


Abbildung 5-5: beliebige Anzahlverteilung in 20 diskreten Größenklassen

Soll die Verteilung der Teilchenzahlen in diesen 20 Größenklassen aus Zwei-Farben LII-Messungen bestimmt werden, resultiert ein numerisches Problem mit 19 Unbekannten. Bei Anwendung der nichtlinearen Regression zur Bestimmung der Unbekannten muss also das globale Minimum der Gütefunktion χ^2 als Funktion von 19 Parametern gefunden werden.

In Abschnitt 5.1 wurde das Minimum in Abhängigkeit von zwei Parametern durch direktes Berechnen der Gütefunktion an diskreten Stützstellen gefunden. Die Übertragung dieser Vorgehensweise auf die Bestimmung von 19 Fit Parametern ist nicht möglich, da der numerische Aufwand in diesem Fall potenziell mit der Zahl der Unbekannten steigt. Die Rechenzeit für die Bestimmung der Gütefunktion und ihres Minimums nach Abb. 5-1 beträgt etwa 10s, extrapoliert auf 19 Parameter ergibt sich eine Rechenzeit von $(10)^{17}$ s, ungefähr 10^9 Jahre. Auch wenn die Rechenzeit durch Verwendung von geeigneten Suchmethoden, vgl. 2.4.1. minimiert werden kann, bleibt an dieser Stelle festzuhalten, dass die Lösung eines solchen Optimierungsproblems nur unter erheblichem Rechenaufwand möglich ist. Viel entscheidender ist jedoch

zunächst die Beantwortung der Frage nach der Eindeutigkeit dieses Optimierungsproblems. Kann es bei völlig beliebiger Verteilung der Teilchenzahlen in N diskreten Größenklassen mehrere Verteilungen geben, für die die Simulation den gemessenen Temperaturverlauf gleich gut fittet? Diese Frage wird im folgenden zunächst anschaulich und schließlich mathematisch geklärt.

Bei LII-Experimenten wird der zeitliche Verlauf der integralen thermischen Emission einer Vielzahl verschieden großer Teilchen detektiert. Solange alle Teilchen nach der Aufheizung dieselbe Temperatur besitzen, ist die Intensität der thermischen Strahlung zum Partikelvolumen proportional, vgl. 2.3.1. Die kleinsten Teilchen im Messvolumen tragen wegen ihres geringen Volumenanteils folglich nur wenig zum detektierten integralen LII-Signal bei. In Abb. 5-6 ist für verschiedene Größenverteilungen (oben) ein Grenzradius als Funktion der Zeit angegeben (unten). Die Summe aller Teilchen einer Verteilung, die kleiner sind als dieser Grenzradius, tragen weniger als 10% zum LII-Signal bei einer Wellenlänge von 450nm bei. Zum Zeitpunkt $t=0$ (alle Teilchen besitzen dieselbe Temperatur) entspricht dieser Radius demjenigen für den die Summenvolumenverteilung einer Größenverteilung den Wert 0,1 annimmt. Mit zunehmender Messdauer unterscheidet sich jedoch die Temperatur verschieden großer Teilchen. Kleinere Teilchen sind zu späteren Zeitpunkten bereits weiter abgekühlt als größere, so dass sie nach Planck nur noch eine geringe thermische Strahlungsintensität emittieren. Mit zunehmender Messdauer rührt das Signal deshalb hauptsächlich von einem kleiner werdenden Volumenbruch von Teilchen her, die größer sind als eine für den Messzeitpunkt charakteristische Größe. In Abb. 5-6 ist für die verschiedenen Verteilungen zu erkennen, wie der als charakteristische Größe angegebene Grenzradius zunächst mit dem Fortlauf der Messung ansteigt. Nachdem alle Teilchen auf Umgebungstemperatur abgekühlt sind, ist der Grenzradius wieder mit Radius zum Zeitpunkt $t=0$ identisch, da auch dann alle Teilchen dieselbe Temperatur besitzen.

Dieser Grenzfall ist messtechnisch nicht relevant, da die Strahlungsintensität der abgekühlten Teilchen in der Regel unter der Empfindlichkeit der für zeitlich aufgelöste LII-Messungen verwendeten Detektoren liegt. Außerdem ist dann die thermische Strahlung der Teilchen im Messvolumen nicht mehr wesentlich stärker als die thermische Strahlung der Teilchen in der Umgebung, vgl. 3.3.3. Für die Größenverteilung mit der höchsten Anzahl kleiner Teilchen ($r_m=5\text{nm}$, $\sigma=0,34$) in Abb. 5-6 ist zu erkennen, dass der Grenzradius für 10% Signal bei 800ns sein Maximum erreicht und danach wieder abfällt, d.h. dass nach dieser Zeit die Temperaturunterschiede zwischen den verschieden großen Teilchen der zugrunde liegenden Verteilung bereits wieder kleiner werden.

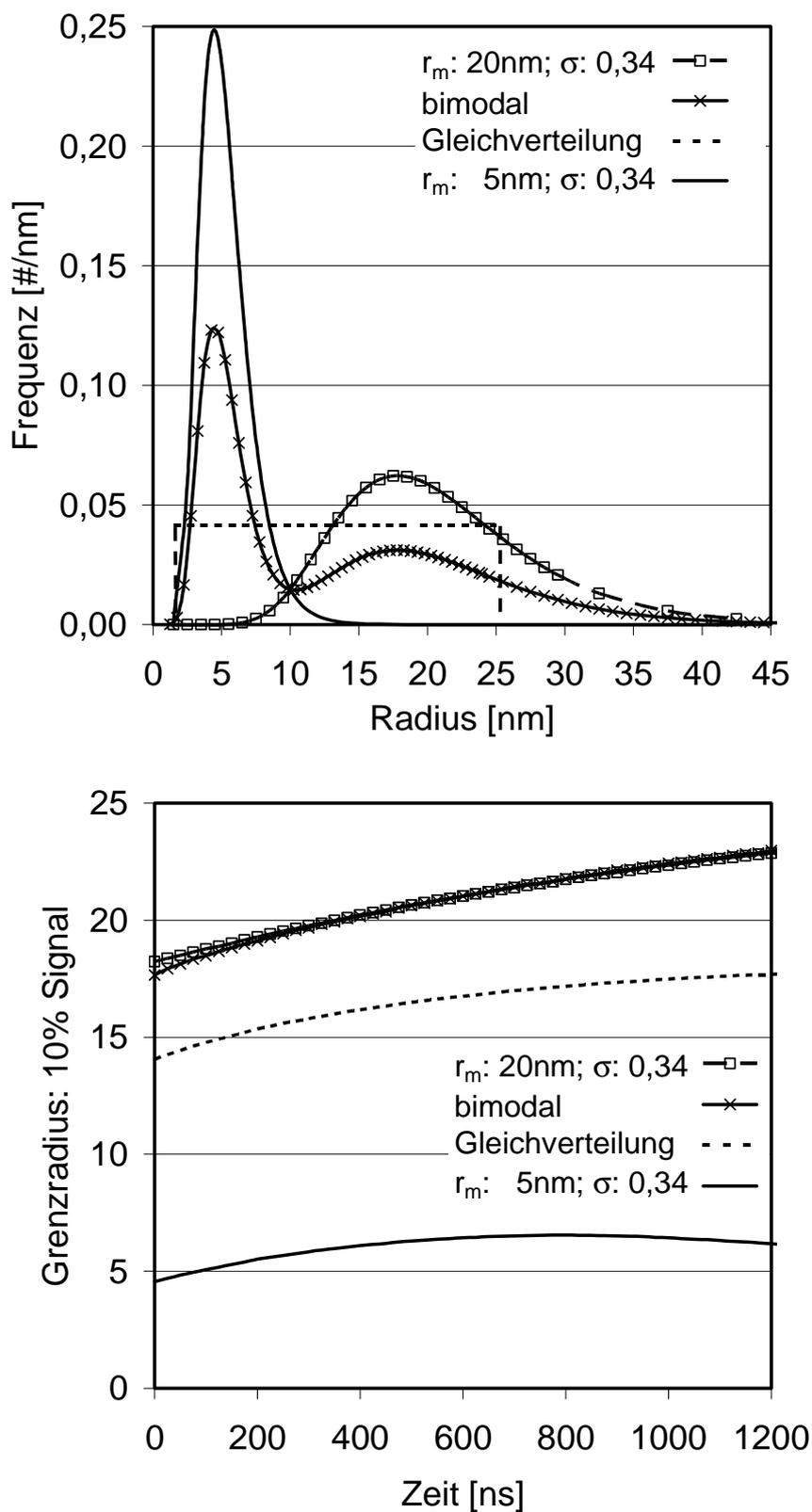


Abbildung 5-6: Die Summe aller Teilchen verschiedener Verteilungen (Bild oben), die kleiner als der unten angegebene Grenzzradius sind, tragen weniger als 10% zum LII-Signal (450nm) bei.

Neben zwei log-normalen Verteilungen ist in Abb. 5-6 der Grenzradius auch für eine Gleichverteilung im Radienbereich $1\text{nm} < r < 25\text{nm}$ angegeben. Zum Zeitpunkt $t=0$ ergibt sich ein Grenzradius von 14nm . Daraus ist für diese Verteilung leicht erkennbar, dass $(25-14)/(25-1) = 46\%$ der Teilchen etwa 90% des Partikelvolumens enthalten. Mehr als die Hälfte aller Teilchen im Messvolumen liefern deshalb zusammen keinen nennenswerten Beitrag zum LII-Signal. Als Schlussfolgerung ergibt sich hieraus, dass aus LII-Messungen nicht auf die Anzahlverteilung dieser Hälfte aller Teilchen im Messvolumen, die kleiner als 14nm sind, geschlossen werden kann. Zur weiteren Verdeutlichung dieser Problematik wird auch für eine bimodale Verteilung analysiert, welche Teilchen dieser Verteilung das LII-Signal wesentlich dominieren. Die angegebene bimodale Verteilung wird durch Mittelwertbildung der zwei in Abb. 5-6 gezeigten log-normalen Verteilungen erhalten.

Obwohl die relative Anzahl kleiner Teilchen der bimodalen Verteilung wesentlich größer ist als die der log-normalen Verteilung mit $r_m=20\text{nm}$, ist der zeitliche Verlauf des Grenzradius für 10% Signal für beide Verteilungen praktisch identisch. Lediglich während der ersten 200ns der Messung sind leichte Abweichungen erkennbar. Für die log-normale Verteilung mit $r_m=5\text{nm}$ ist die Anzahlfrequenz für $r > 15\text{nm}$ sehr klein. Da die bimodale Verteilung durch Mittelwertbildung aus den beiden log-normalen Verteilungen erhalten wird, ist die Relation der Frequenzen der Teilchen zueinander in diesem Größenbereich für die bimodale Verteilung und die log-normale mit $r_m=20\text{nm}$ nahezu identisch. Die Summe aller Teilchen mit $r < 17\text{nm}$ liefert aber für beide Verteilungen nur einen geringfügigen Betrag zum LII-Signal. Somit sollte für beide Verteilungen der gleiche Strahlungstemperaturverlauf aus Zwei-Farben LII-Messungen erhalten werden. Abb. 5-7 belegt diese Schlussfolgerung: Die simulierten Strahlungstemperaturverläufe für die beiden Verteilungen sind praktisch nicht zu unterscheiden. Die Simulationen des Temperaturverlaufs für die log-normale Verteilung mit $r_m=5\text{nm}$ und für die Gleichverteilung zeigen hingegen deutlich abweichende Verläufe, da sich in diesen Fällen sowohl die Größe der größten Teilchen als auch die Relation der Frequenzen der größten Teilchen zueinander unterscheidet.

Aus dieser anschaulichen beispielhaften Analyse lassen sich bereits die grundlegenden Schlussfolgerungen bezüglich der Möglichkeit der Bestimmung einer Größenverteilung beliebiger Form aus Zwei-Farben LII-Messungen ableiten: Da je nach Verteilung etwa die Hälfte aller Teilchen im Messvolumen auch in der Summe keinen nennenswerten Beitrag zum Messsignal leisten, kann über die Anzahlverteilung dieser Teilchen keine Aussage getroffen werden. Ohne zusätzliche Annahmen oder Messinformationen kann die vollständige Größenverteilung aus LII-Messungen

deshalb nicht ermittelt werden. Ist die Form der Verteilung nicht a priori festgelegt, sind verschiedene Verteilungen denkbar, für die der gleiche Verlauf der Strahlungstemperatur beobachtet wird. Es kann jedoch eine Aussage über die Relation der Anzahlen der jeweils größten Teilchen im Messvolumen getroffen werden. Unter Annahme einer bestimmten funktionellen Form der Größenverteilung, z.B. log-normal, kann durch Extrapolation dieser Aussage auch die Anzahlverteilung für kleinere Teilchen eindeutig angegeben werden, vgl. vorheriger Abschnitt.

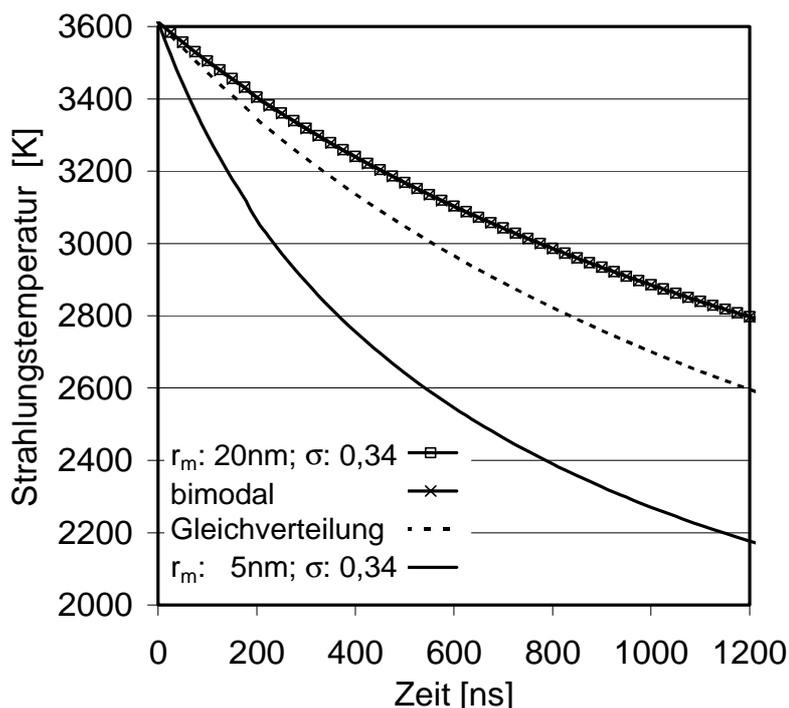


Abbildung 5-7: *simulierte Strahlungstemperaturverläufe für verschiedene Verteilungen (Abb. 5-6 oben)*

Mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse der Gütefunktion χ^2 für das in Abb. 5-2 gezeigte Messbeispiel können diese Schlussfolgerungen auch mathematisch belegt werden. Für das genannte Beispiel konnte ein absolutes Minimum von χ^2 für eine log-normale Verteilung mit $r_m=5\text{nm}$ und $\sigma=0,34$ gefunden werden, d.h. dass für jede andere log-normale Verteilung die Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation schlechter ist als für diese Verteilung. Ob diese Aussage auf Verteilungen beliebiger Form erweitert werden kann, soll im folgenden untersucht werden. Hierzu werden Simulationen des Strahlungstemperaturverlaufs für Verteilungen durchgeführt, bei denen der Teilchenanteil $n_i = p_i \Delta r_i$ ausgehend von der log-normalen Verteilung ($r_m=5\text{nm}$, $\sigma=0,34$) in jeweils einer Größenklasse i um 5% erhöht wurde. Der Teilchenanteil in einer Größenklasse kann jedoch nicht unabhängig von allen anderen

Anteilen geändert werden, da die Bedingung $\sum n_i=1$ erfüllt sein muss. Deshalb wird gleichzeitig in den anderen $N-1$ Größenklassen der Teilchenanteil um $0,05 \cdot n_i / (N-1)$ verringert. Der für die so erhaltene Größenverteilung berechnete Wert der Gütefunktion χ^2 wird anschließend mit dem χ^2 für den besten Fit auf Grundlage einer log-normalen Verteilung verglichen. Die normierte Sensitivität von χ^2 als Funktion der Partikelgröße für eine Größenklasse i ist definiert als die relative Änderung der Gütefunktion $\Delta \chi^2 / \chi^2$ dividiert durch die relative Änderung des Teilchenanteils in der Größenklasse i $\Delta n_i(r_i) / n_i$ (5%). Die Sensitivität als Funktion der Partikelgröße ist für das betrachtete Beispiel zusammen mit der gefitteten log-normalen Verteilung in Abb. 5-8 dargestellt.

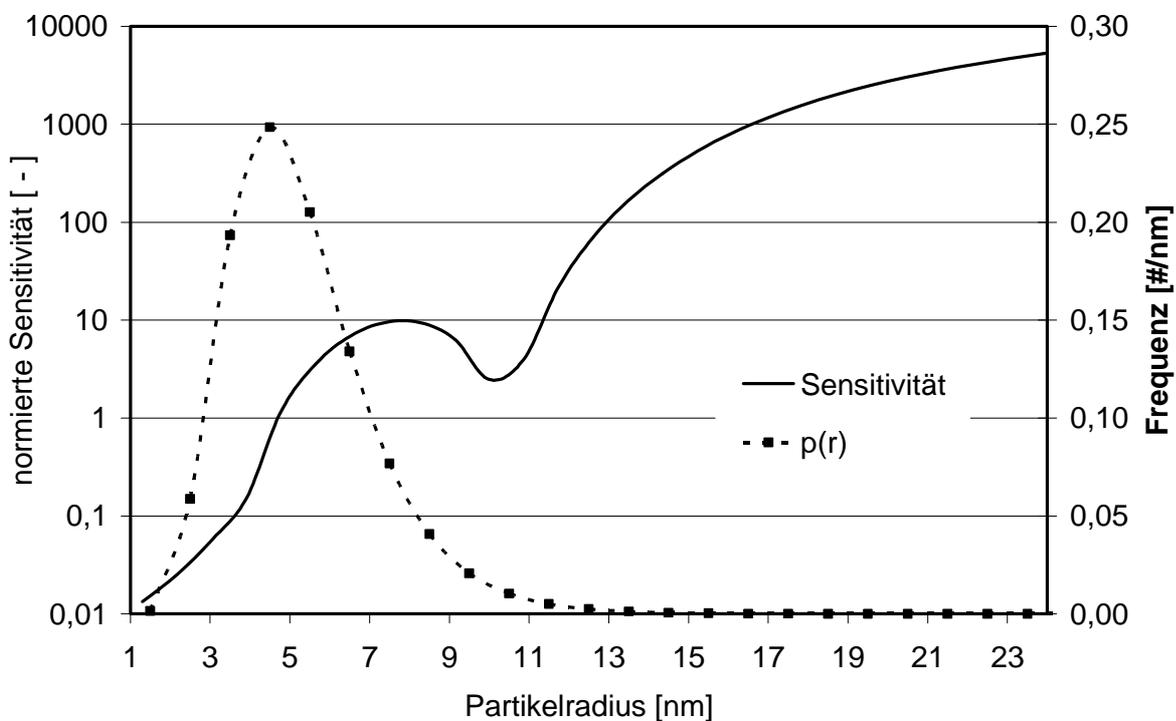


Abbildung 5-8: *normierte Sensitivität von χ^2 bei 5% Erhöhung des Teilchenanteils $n_i(r_i)$ relativ zur dargestellten Verteilung*

Die Sensitivität ist kleiner 1 für Teilchengrößen kleiner als 5nm und steigt mit zunehmender Partikelgröße stark an. Da der Teilchenanteil für Teilchen mit $r < 5$ nm verändert werden kann, ohne dass sich die Güte der Anpassung der Simulation an die Messdaten merklich verschlechtert, ist ein mehrdimensionaler Fit mit $N-1$ Frequenzen p_i in $N-1$ Größenklassen r_i als Fit Parameter nicht Erfolg versprechend. Für dieses Anpassungsproblem kann nach Abb. 5-7 und 5-8 kein eindeutiges absolutes Minimum der Gütefunktion χ^2 erwartet werden, d.h. die Messdaten können durch Simulationen auf der Basis verschiedener Verteilungen wiedergegeben werden.

Bemerkenswert ist, dass die Sensitivität von χ^2 nicht monoton mit der Partikelgröße ansteigt. In Abb. 5-8 wird ein lokales Minimum der Sensitivität für $r=10\text{nm}$ beobachtet. Aus Abb. 5-3 ist ersichtlich, dass für eine monodisperse Verteilung mit diesem Radius der beste Fit erzielt wird. Deshalb verschlechtert sich die Güte der Anpassung verhältnismäßig weniger, wenn der Teilchenanteil in dieser Größenklasse im Vergleich zum besten Fit erhöht wird. Allerdings beeinträchtigt dieses lokale Minimum der Sensitivität nicht die Eindeutigkeit des Optimierungsproblems $\min(\chi^2=f(r_m, \sigma))$, vgl. vorheriger Abschnitt.

Dieser Abschnitt zeigt eine klare Limitierung der Möglichkeiten der Bestimmung von Größenverteilungen aus Zwei-Farben LII-Messungen auf. Die vollständige Größenverteilung kann nur erhalten werden, falls bei der Auswertung a priori eine einfache funktionelle Form der Verteilung angenommen wird. Diese Einschränkung ist jedoch nicht sehr schwerwiegend, da die Größenverteilung von Teilchen in Aerosolen in den allermeisten Fällen gut durch eine log-normale Verteilung repräsentiert werden kann. Bekannt ist allerdings auch, dass in reaktiven Aerosolen mit komplexer Strömungsführung bimodale Größenverteilungen auftreten können. In solchen Teilchensystemen liefert die bislang dargestellte Messmethode immerhin die Lage und die Relationen der Teilchenanzahlen für die Größenklassen der Mode der größten Radien. Hingegen kann nicht eindeutig ermittelt werden, ob eine zweite Mode kleinerer Teilchen im Messvolumen vorhanden ist.

An dieser Stelle kann auch festgehalten werden, dass sich dynamische LII-Messungen besser zur Bestimmung von Größenverteilungen eignen als dynamische Streulichtmessungen. Die Intensität des Streulicht-Signals ist dem sechsten Moment der Verteilung proportional und sein Abklingverhalten ist umgekehrt proportional zur Teilchenoberfläche [12]. Die kleinsten Teilchen tragen also anteilig weitaus mehr zum LII-Signal bei als zum Streulicht-Signal.

5.3 Bestimmung von Gastemperaturen aus der Aufheizphase

Die Geschwindigkeit der Abkühlung eines Teilchens hängt nicht nur von seiner Größe sondern auch von der Temperatur des ihn umgebenden Gases ab. Die Genauigkeit von Größenverteilungen, die mit Zwei-Farben LII-Methoden gemessen werden, ergibt sich deshalb auch aus der Genauigkeit der Kenntnis der Gastemperatur. Die Messung von Gastemperaturen mit hoher örtlicher Auflösung in heißen reaktiven Aerosolen ist im allg. jedoch schwierig oder mit großem messtechnischem Aufwand verbunden. In

diesem Abschnitt wird erläutert inwieweit in solchen Fällen die Gastemperatur aus Zwei-Farben LII-Messungen bestimmt werden kann.

Im Rahmen der hier geforderten Genauigkeit kann davon ausgegangen werden, dass sich die Teilchen in einer Partikelströmung im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden, d.h. dass ihre Partikeltemperatur mit der Gastemperatur identisch ist [73]. Werden nun die Teilchen mit einem kurzen Laserpuls sehr schnell aufgeheizt, hängt die maximale Temperatur, die die Teilchen während des Laserpulses erreichen, von der Temperatur der Teilchen vor Beginn der Aufheizung, d.h. von der Gastemperatur T_g ab. Nach Abb. 4-6 liegen die Aufheizraten bei LII-Experimenten (200 K/ns) typischerweise mindestens eine Größenordnung über den Abkühlraten. Deshalb kann bei einer Energiebilanz um ein Teilchen der Wärmeverlust an die Umgebung während der Aufheizung vernachlässigt werden. Diese Aussage gilt streng genommen nur für Teilchen mit $d > 10\text{nm}$. Nach der Diskussion in den vorherigen Abschnitten tragen allerdings kleinere Teilchen ohnehin praktisch nicht zum gemessenen LII-Signal bei, so dass die kleinsten Teilchen bei der folgenden Überlegung nicht berücksichtigt werden müssen. Unter Vernachlässigung des Wärmeverlustes an die Umgebung lautet die Energiebilanz um ein Teilchen

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot c_p \rho_s \cdot \frac{dT}{dt} = \dot{I} \cdot \pi r^2 \cdot Q_{abs} \quad (5-3).$$

Nach Einsetzen von Gl. (2-21) und bestimmter Integration folgt hieraus

$$T_g = T_{P,M}(t=0) - \frac{6\pi E(m)}{\lambda_{Laser} c_p \rho_s} \int_{-\infty}^0 \dot{I}_{Laser} dt \quad (5-4).$$

Der Zeitpunkt maximaler Laserintensität wird mit $t=0$ bezeichnet, $T_{P,M}(t=0)$ ist die zu diesem Zeitpunkt gemessene Partikeltemperatur. Anhand Gl. (5-4) wird ersichtlich, dass der Temperaturanstieg eines Teilchens während des Laserpulses unabhängig von seiner Größe ist. Sowohl der Anstieg der inneren Energie als auch die absorbierte Laserenergie sind dem Partikelvolumen proportional. Gl. (5-4) ermöglicht somit die Bestimmung von Gastemperaturen aus mit Zwei-Farben LII-Methoden gemessenen Partikeltemperaturen während des Laserpulses ohne Kenntnis der Größenverteilung am Messort. Mit der aus der Aufheizphase bestimmten Gastemperatur kann anschließend die Abkühlphase bezüglich Größenverteilungen ausgewertet werden.

Problematisch bei dieser Methodik ist, dass der Brechungsindex des Teilchenmaterials bekannt sein muss, und dass sich das Aufheizmodell nur für geringe Laser-Energiedichten mit Experimenten im Einklang befindet, vgl. Abschnitt 4.1.3.

Manchmal liegen jedoch keinerlei andere Informationen über lokale Gastemperaturen in reaktiven heißen Aerosolen vor. In solchen Fällen verbessert die Anwendung von Gl. (5-4) die Genauigkeit von gemessenen Größenverteilungen erheblich und liefert zusätzlich eine Information über lokale Gastemperaturen.

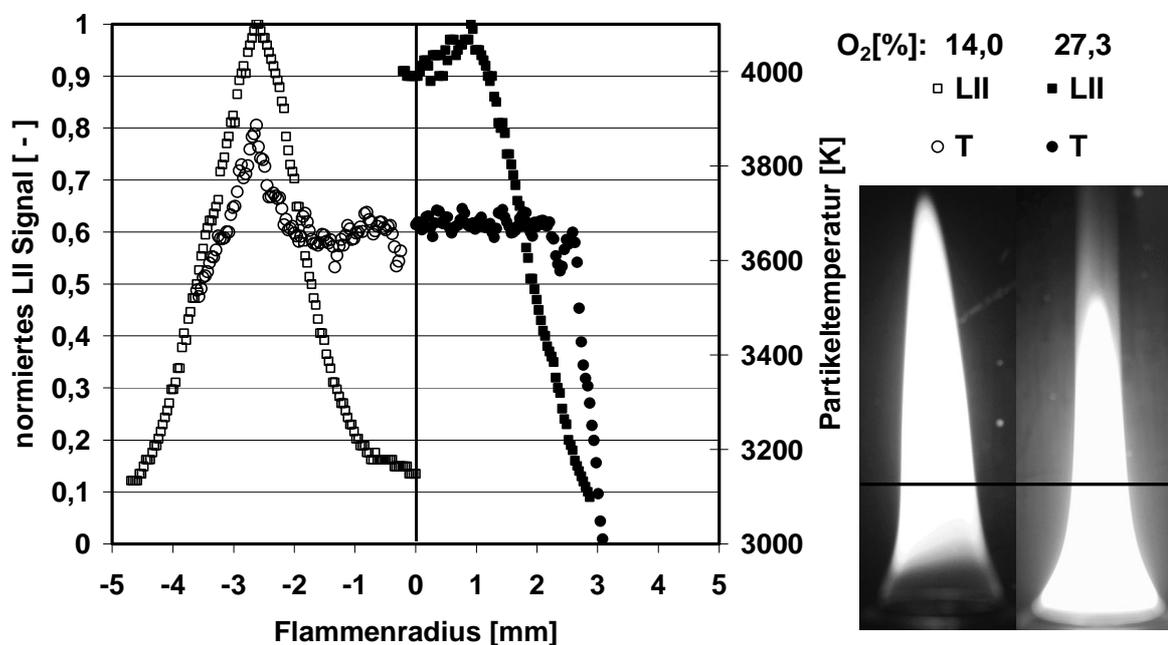


Abbildung 5-9: radiale Profile des normierten LII-Signals (450nm) und der Partikeltemperatur während des Laserpulses in zwei verschiedenen russenden konzentrischen Diffusionsflammen

Abb. 5-9 zeigt zwei radiale Profile des normierten LII-Signals bei 450nm und der Strahlungstemperatur der Teilchen zum Zeitpunkt maximaler Laserintensität in zwei verschiedenen russenden konzentrischen Diffusionsflammen. Die bei den Messungen verwendete Laser-Energiedichte von $0,1 \text{ J/cm}^2$ ist im Hinblick auf die LII-Signalsstärke optimiert. Die Laser-Energiedichte wird jedoch so niedrig als möglich eingestellt.

Die den beiden Flammen zugeführten Gasströme unterscheiden sich nur in der Sauerstoffkonzentration der Oxidatorströmung. Bei den im rechten Diagrammteil dargestellten Messungen beträgt die Sauerstoffkonzentration in der äußeren Ringströmung 27,3%. Diese Flamme ist wesentlich kürzer als die Flamme mit reduzierter Sauerstoffkonzentration (14,0%) in der äußeren Strömung. Alle Profile sind in einer Höhe von 30mm über dem Brenner gemessen. Bei der längeren Flamme wird in dieser Höhe noch ein deutliches Maximum der Partikeltemperatur leicht radial außerhalb des Maximums der Russkonzentration (Maximums des LII-Signals) beobachtet. Auf der Achse ist die Russkonzentration noch sehr gering. In der kürzeren Flamme liegt das Maximum der Russkonzentration bereits in Achsnähe und es werden

keine radialen Temperaturgradienten innerhalb der Russzone beobachtet. Die radialen Unterschiede der Partikeltemperatur spiegeln nach Gl. (5-4) Unterschiede in der lokalen Flammentemperatur wieder. Die beobachteten radialen Profile stimmen gut mit qualitativen Vorstellungen des Verlaufs der Flammentemperatur und der Russkonzentration in solchen Flammen überein [76]. Wird Gl. (5-4) für die betrachteten Experimente ausgewertet, ergibt sich eine Aufheizung der Teilchen während des Laserpulses von ca. 2200K. Nach Abb. 5-9 liegen die Gastemperaturen für die dargestellten Messorte somit zwischen 1500K und 1700K. Mit Hilfe der Bestimmung von Gastemperaturprofilen aus der Aufheizphase können relative Fehler bei der Bestimmung von Teilchengrößenverteilungen effektiv eliminiert werden. Die a priori Annahme einer von der radialen Position unabhängigen Gastemperatur würde in der längeren Flamme z.B. dazu führen, dass in der Nähe des Temperaturmaximums die Medianwerte einer log-normalen Verteilung etwa 15% zu groß im Verhältnis zum Medianwert der Teilchengrößen auf der Achse bestimmt würden.

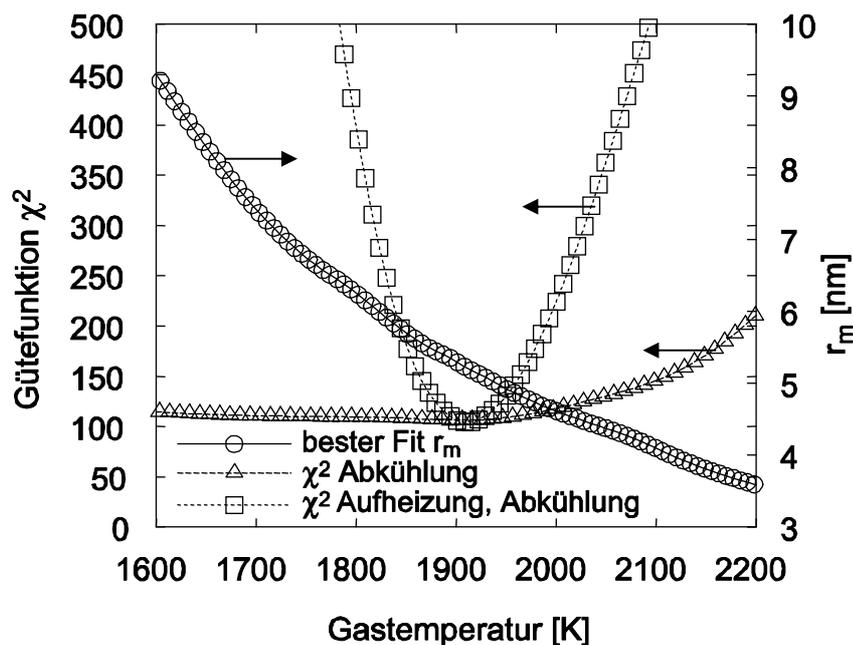


Abbildung 5-10: gefittete Medianwerte r_m und Güte der Anpassung in Abhängigkeit von der Gastemperatur für Beispiel in Abb. 5-2

Prinzipiell können Gastemperaturen T_g auch aus gemessenen zeitlichen Verläufen der Partikelstrahlung mithilfe der nichtlinearen Regression bestimmt werden. Hierzu muss T_g als zusätzlicher Fit Parameter des multidimensionalen Optimierungsproblems nach Gl. (5-2) betrachtet werden. Für dieses dreidimensionale Optimierungsproblem muss wiederum zunächst geklärt werden, ob die Eindeutigkeit der erhaltenen Fit Parameter

gegeben ist. Diese Frage ist für zwei mögliche Varianten der Simulation zu beantworten: Entweder kann in der Simulation als Anfangsbedingung die gemessene Teilchentemperatur $T_M(20\text{ns})$ vorgegeben werden, vgl. Abschnitt 5.1, oder es wird hierfür unter Verwendung eines Aufheizmodells die Partikeltemperatur vor dem Laserpuls, die mit der unbekanntem Gastemperatur identisch ist, gewählt. Beispielfhaft wird im folgenden das in Abb. 5-2 gezeigte Messbeispiel in einer russenden Flachflamme betrachtet.

Abhängig von der in einer Simulation gewählten Gastemperatur wird die beste Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation für eine jeweils andere Größenverteilung beobachtet, da beide Größen den Wärmeübergang an die Gasphase beeinflussen. In Abb. 5-10 ist für Simulationen mit der Anfangsbedingung $T_M(20\text{ns})$ der Medianwert r_m einer log-normalen Verteilung mit $\sigma=0,34$ als Funktion der Gastemperatur für den jeweils besten Fit aufgetragen. Mit steigender Gastemperatur fällt dieser Medianwert monoton ab. Durch eine Erhöhung der Gastemperatur verringert sich die für den Wärmeübergang maßgebliche Temperaturdifferenz zwischen Partikel und Umgebung. Damit die simulierte Abkühlrate mit der gemessenen übereinstimmt, muss folglich durch Anpassung der Größenverteilung die Teilchenoberfläche soweit vergrößert werden, dass die verringerte Temperaturdifferenz kompensiert wird. Für die jeweils beste Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation ist in Abb. 5-10 auch der Wert der Gütefunktion χ^2 als Funktion der Gastemperatur aufgetragen. Dreiecke kennzeichnen Simulationen mit der Anfangsbedingung $T_M(20\text{ns})$. Es ist zu erkennen, dass im Bereich 1400K bis 1800K für diesen Fall der Wert der Gütefunktion χ^2 als Funktion der Gastemperatur praktisch konstant ist. Für höhere Gastemperaturen steigt χ^2 leicht an. Da im betrachteten Beispiel während der ersten 100ns die Partikeltemperaturen über 3300K liegen, evaporiert in diesem Zeitraum fester Russ von der Oberfläche. Die Temperaturdifferenzen zwischen unterschiedlich großen Teilchen sind in dieser ersten Phase der Abkühlung noch klein. Weiterhin wird die Abkühlgeschwindigkeit im wesentlichen durch den Vorgang der Evaporation bestimmt. Deshalb ist die Gesamtmasse des evaporierten Rußes in erster Näherung unabhängig von der Partikelgröße und von der Gastemperatur. Folglich ist die relative Änderung der Teilchengröße durch Evaporation für kleine Teilchen größer als für große Teilchen. Diese Änderung der Größe wirkt sich auf die Krümmung des Temperaturverlaufs sehr kleiner Teilchen aus. Für hohe Gastemperaturen resultieren im betrachteten Beispiel aus der Anpassung der Simulation an die Messung sehr kleine Teilchengrößen, vgl. Abb. 5-10. Aufgrund der Evaporation ist in diesen Simulationen die Krümmung des

Temperaturverlaufs während der ersten 100ns nicht im Einklang mit derjenigen des gemessenen Verlaufs. Auf diesen Effekt ist der leichte Anstieg der Gütefunktion χ^2 für Gastemperaturen größer als 1800K zurückzuführen. Allerdings wird dieser Anstieg nur beobachtet, wenn die resultierenden Teilchengrößen wie im vorliegenden Beispiel sehr klein sind.

Allgemein betrachtet muss aus Abb. 5-10 gefolgert werden, dass die Eindeutigkeit des Optimierungsproblems zur gleichzeitigen Bestimmung von Gastemperaturen und log-normalen Größenverteilungen aus der Teilchenabkühlung nicht gewährleistet ist. Eine Erhöhung der Gastemperatur in der Simulation kann durch eine Erhöhung der Teilchenoberfläche kompensiert werden. Eine gute Sensitivität bezüglich Gastemperaturen wird nur erzielt, wenn zusätzlich zur Abkühlung auch die Aufheizung der Teilchen simuliert wird. Der entsprechende Verlauf der Gütefunktion χ^2 als Funktion der Gastemperatur ist in Abb. 5-10 mit Quadraten dargestellt. Es resultiert ein eindeutiges Minimum bei $T_g=1900\text{K}$. Die so bestimmte Gastemperatur ist in guter Übereinstimmung mit der über Zwei-Farben-Pyrometrie gemessenen, vgl. Abb. 4-1. Da die Gastemperatur bei gleichzeitig unbekannter Größenverteilung der Partikel nicht eindeutig aus der Abkühlung bestimmt werden kann, liegt die beobachtete Eindeutigkeit dieser Anpassung allein in der Aufheizphase begründet. Allerdings kann die Abhängigkeit der Aufheizung von der Gastemperatur mit Gl. (5-4) auch analytisch beschrieben werden, sofern die Aufheizraten durch den Laserpuls wesentlich größer sind als die Abkühlraten. Folglich bietet die Anwendung der nichtlinearen Regression zur Bestimmung von Gastemperaturen im Vergleich zu ihrer Bestimmung mit Gl. (5-4) nur dann Vorteile, wenn z.B. in Systemen unter hohem Druck letzt genannte Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist. Ansonsten kann das Ergebnis $T_g=1900\text{K}$ einfacher und entkoppelt von der Bestimmung der Größenverteilung auch unter Verwendung von Gl. (5-4) aus Zwei-Farben LII-Messungen erhalten werden.

5.4 Kombination der Methode mit elastischer Lichtstreuung

In Abschnitt 5.1. wurde ausgeführt, dass mithilfe der nichtlinearen Regression ein Parameterpaar (r_m, σ) einer log-normalen Verteilung eindeutig aus einem gemessenen Verlauf der Strahlungstemperatur eines Teilchenensembles bestimmt werden kann. Das Minimum der Gütefunktion χ^2 erstreckt sich für eine solche Anpassung entlang einer Geraden im $r_m - \sigma$ - Parameterraum. Die Simulationen auf der Grundlage der Parameterpaare entlang dieser Gerade schneiden den gemessenen Verlauf zu einem

oder zu zwei Zeitpunkten, während nur die Simulation für die besten Fit Parameter mit dem gemessenen Verlauf im gesamten Zeitbereich der Messung übereinstimmt, vgl. Abb. 5.4. Die Existenz eines eindeutigen Minimums entlang dieser Geraden erfordert allerdings bestimmte experimentelle Randbedingungen: der Temperaturverlauf muss über einen ausreichend langen Zeitraum mit guter Rauschqualität detektiert werden können. Aus Abb. 5-4 ist anschaulich erkennbar, dass für eine nur 600ns andauernde, stark verrauschte Messkurve nicht mehr eindeutig entschieden werden kann, welche der beiden gezeigten Simulationen die Messdaten besser fittet. Es ist aber prinzipiell denkbar, dass die Messtechnik in Systemen mit z.B. niedriger Teilchenzahldichte und/oder schlechter optischer Zugänglichkeit angewendet werden soll, in denen die erreichbare Signalqualität nicht den notwendigen Anforderungen entspricht. Dieser Abschnitt führt aus, wie in solchen Fällen unter Verwendung zusätzlicher Messinformation die Bestimmung von log-normalen Größenverteilungen gelingt.

Nach Abbildung 5-3 ist die Steigung der Gütefunktion im Minimum entlang einer σ – Isolinie sehr groß, d.h. für eine bestimmte Breite der Verteilung kann immer eindeutig ein Medianwert r_m bestimmt werden, für den die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung am besten ist. Auch falls die Signalqualität schlechter als in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist, kann mithilfe der Berechnung der Gütefunktion χ^2 als Funktion von r_m und σ immer eine Minimumsgerade gefunden werden, die diese Medianwerte verbindet, vgl. Abb. 5-1:

$$\sigma = ar_m + b \quad (5-5)$$

Die eindeutige Bestimmung der beiden Verteilungsparameter (r_m, σ) im Messvolumen erfordert nun zusätzliche Information. Nach Gl. (2-15) ist der Streuquerschnitt eines Teilchens im Rayleigh-Bereich zur sechsten Potenz seines Radius proportional. Das Streulicht eines Teilchenensembles unabhängiger Einzelstreuer hängt folglich vom sechsten Moment der Größenverteilung ab:

$$P_{str} \sim \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 N_T \int r^6 p(r) dr \quad (5-6)$$

Für eine log-normale Verteilung kann das Integral in (5-6) analytisch integriert und in Abhängigkeit von r_m und σ angegeben werden:

$$P_{str} \sim \frac{128\pi^5}{3\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 N_T r_m^6 \exp(\sigma^2 \cdot 6^2 / 2) \quad (5-7)$$

Das LII-Signal ist nach Abschnitt 2.3.1. dem dritten Moment der Größenverteilung proportional, solange alle Teilchen noch kurz nach dem Laserpuls unabhängig von ihrer Größe dieselbe Temperatur besitzen. Für das Signalverhältnis aus Streulicht- und LII-Signal ergibt sich mit Gl. (2-43) und (2-42) der Zusammenhang

$$\frac{P_{str}}{P_{LII}} \sim \frac{16\pi^3}{3\lambda^3 E(m)} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 r_m^3 \exp[\sigma^2 \cdot 27/2] \quad (5-8).$$

Diese Gleichung wird in der Auswertung der RAYLIX - Messtechnik verwendet, um aus gemessenen Signalverhältnissen des Streulicht- und LII-Signals unter Annahme einer Verteilungsbreite von $\sigma = 0,34$ Medianwerte r_m zu ermitteln [16,72]. Mit Hilfe der nach der Zwei-Farben LII-Methodik bestimmten Parameter a und b ermöglicht die Kombination von Gl. (5-5) mit Gl. (5-8) die Bestimmung von Medianwerten ohne Annahme einer Verteilungsbreite:

$$\frac{J_{sca}}{J_{LII}} = \frac{F_{sca}(m, \lambda)}{F_{LII}(m, \lambda)} r_m^3 \exp[(ar_m + b)^2 \cdot 27/2] \quad (5-9)$$

Nach der Bestimmung eines Medianwertes aus Gl. (5-9) kann dieser in Gl. (5-5) eingesetzt werden, um zusätzlich die Verteilungsbreite σ zu berechnen.

Die simultane Durchführung einer statischen Streulichtmessung und einer dynamischen Zwei-Farben LII-Messung kann nach dem bei der RAYLIX – Technik verwendeten Prinzip erfolgen. Durch das Messvolumen werden im Abstand von ca. 50ns zwei kurze Laserpulse gestrahlt. Der erste Puls ist intensitätsarm, so dass er kein LII-Signal induziert, jedoch Streulicht in ausreichender Stärke erzeugt. Das Streulicht wird mit einer zusätzlichen, der Zwei-Farben Optik (Abb. 3-4) gegenüber liegend angeordneten 1D-ICCD-Kamera aufgenommen. Diese Messung ist abgeschlossen bevor der zweite, energiereiche Laserpuls das LII-Signal im Messvolumen induziert, welches wie in Abschnitt 3.2 beschrieben dynamisch bei zwei verschiedenen Wellenlängen erfasst wird.

6 Anwendungen

Dieses Kapitel enthält Beispiele der Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Zwei-Farben LII-Messtechnik zur orts aufgelösten in situ Bestimmung von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen. Die Messtechnik wird zunächst durch Messungen in rußenden Diffusionsflammen, die auf einem Laborbrenner stabilisiert sind, erprobt. Die rußende Struktur dieser Flammen wird mithilfe der Messtechnik untersucht. Ein weiteres Beispiel belegt die mobile Einsetzbarkeit der Messtechnik und ihre Anwendbarkeit auf metall-oxidische Stoffsysteme. In einer Laserverdampfungsanlage im Technikumsmaßstab zur Synthese von Nanoteilchen gelingt die Untersuchung der Abhängigkeit der Produktgrößenverteilung von Prozessparametern.

6.1 Rußende laminare Freistrah - Diffusionsflamme

Die Stabilisierung der hier untersuchten frei brennenden Flamme erfolgt auf dem Brenner nach Abschnitt 3.1.1. Der inneren Düse werden 0,2 l/min Acetylen und 0,8 l/min Stickstoff zugeführt. Radiale Profile zeitlich aufgelöster LII-Signale werden simultan bei zwei verschiedenen Wellenlängen in Höhen von 20mm, 30mm und 40mm über dem Brenner detektiert. Zeitliche Verläufe der Strahlungstemperatur der Teilchenkollektive werden orts aufgelöst aus den Messdaten nach Gl. (3-2) bestimmt. Abb. 6-1 zeigt drei Strahlungstemperaturverläufe, die an der radialen Position maximaler Russkonzentration der jeweiligen Flammenhöhe bestimmt sind. Die drei Messpositionen sind in der Fotografie der untersuchten Flamme in Abb. 6-2 markiert.

Simulierte Temperaturverläufe werden an die gemessenen Verläufe gefittet unter Minimierung der Gütefunktion χ^2 nach Gl. 5-2 als Funktion der Parameter r_m und σ einer log-normalen Verteilung. Als Anfangsbedingung wird in der Simulation die gemessene Strahlungstemperatur 15ns nach dem Maximum des Laserpulses verwendet, d.h. es wird nur die Abkühlung der Teilchen simuliert und nicht die Absorption von Laserstrahlung. Die lokale Flammentemperatur wird aus der Aufheizphase der Zwei-Farben LII-Messung nach Gl. 5-4 bestimmt. Die gefitteten Simulationen sind in Abb. 6-1 zusammen mit dem Verlauf der gewichteten Fehlerquadratsumme $\chi^2(t_i)$ für jeden Datenpunkt dargestellt. Aus diesem Verlauf ist zu erkennen, dass für alle drei Messorte ein gleichmäßig guter Fit im gesamten Messzeitraum erhalten wird. Die Verteilungen, die aus diesem Fit erhalten werden, sind in Abb. 6-2 dargestellt.

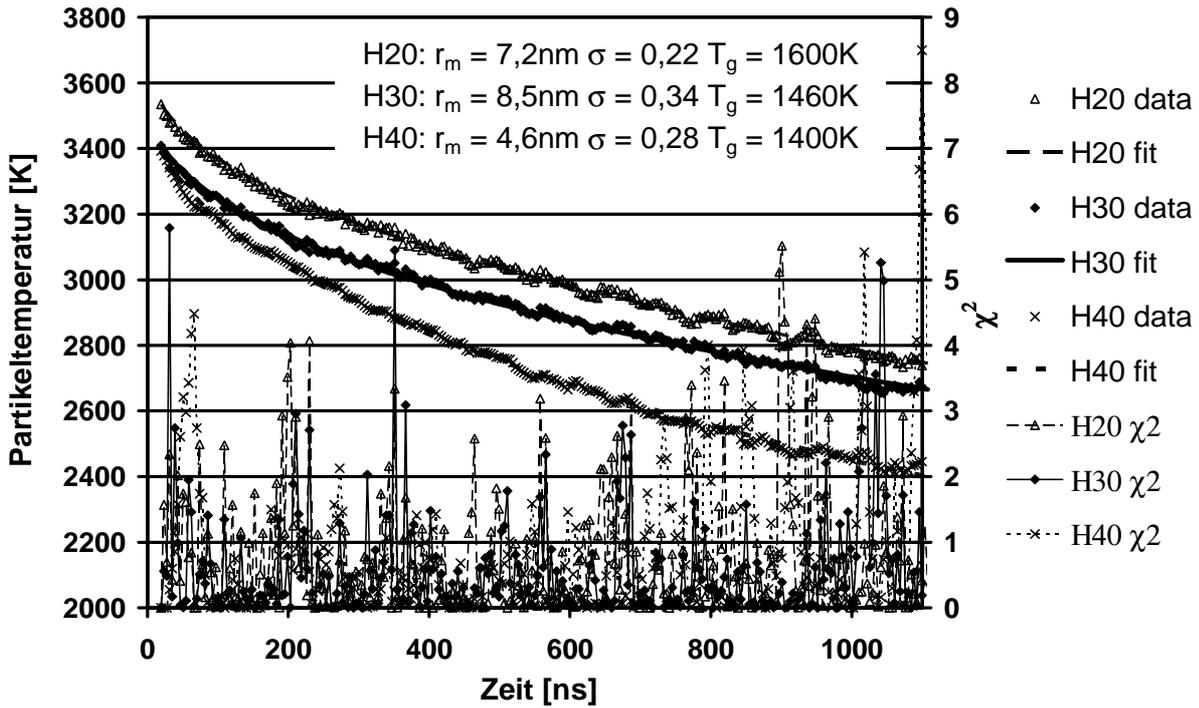


Abbildung 6-1: gemessene und gefittete Temperaturverläufe in einer russenden laminaren Freistrahldiffusionsflamme (Abb. 6-2)

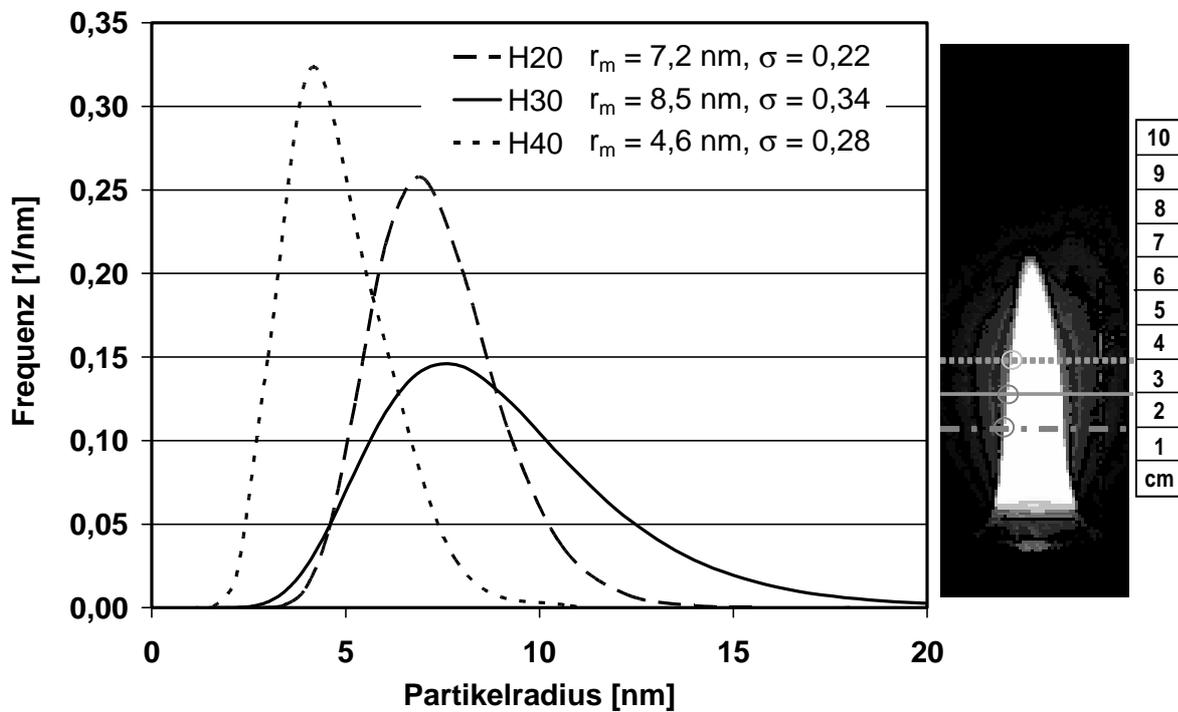


Abbildung 6-2: Größenverteilungen von Russteilchen aus Zwei-Farben LII-Messungen in abgebildeter Flamme

In einer Höhe von 20mm über dem Brenner wird eine schmale Verteilung mit einem Medianwert des Radius von 7,2nm beobachtet. Dieser Messort liegt noch nahe der Teilchenbildungszone, in der viele kleine Russteilchen ähnlicher Größe gebildet werden. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner wachsen diese Teilchen durch Koagulation und Oberflächenwachstum an. Nach ausreichend langen Koagulationszeiten bildet sich in Aerosolen immer die so genannte Selbsterhaltende Größenverteilung aus, die gut durch eine log-normale Verteilung mit $\sigma=0,34$ beschrieben werden kann. Die Größenverteilung, die in einer Höhe von 30mm beobachtet wird ($r_m = 8,5\text{nm}$, $\sigma=0,34$), befindet sich in gutem Einklang mit diesen Modellvorstellungen. In einer Höhe von 40mm wird bereits eine deutliche Abnahme der Teilchengrößen beobachtet, und die Breite der Verteilung nimmt von 0,34 auf 0,28 ab. Die beobachtete Abnahme der Teilchengröße kann auf die Reduzierung der Russmasse durch Oxidation zurückgeführt werden. Die Abnahme der Verteilungsbreite liegt wahrscheinlich in der vollständigen Oxidation kleinster Teilchen begründet. Der Verlauf der Medianwerte r_m als Funktion der Höhe über dem Brenner stimmt qualitativ gut mit RAYLIX Messungen von Streibel [77,78] in ähnlichen laminaren Freistrahldiffusionsflammen überein. Die RAYLIX Messdaten wurden in diesen Arbeiten mit einer von der Höhe unabhängigen, angenommenen Verteilungsbreite $\sigma=0,34$ ausgewertet. Nach den Messwerten für σ in dieser Arbeit werden die Medianwerte r_m mit der RAYLIX Methode für niedrige Höhen (20mm) und für größere Höhen (40mm) über dem Brenner zu klein bestimmt. Aus einem angenommenen $\sigma=0,34$ resultiert bei einer tatsächlichen Verteilungsbreite von $\sigma=0,22$ (vgl. Abb. 6-2 H20) ein Fehler von 34% bzw. bei einer tatsächlichen Verteilungsbreite von $\sigma=0,28$ (vgl. Abb. 6-2 H40) ein Fehler von 17%. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheit stimmen auch die absoluten Werte der von Streibel bestimmten Medianwerte mit den hier gezeigten Messergebnissen gut überein.

6.2 Struktur rußender konzentrischer Diffusionsflammen

Die bislang dargestellten Punktmessungen belegen die prinzipielle Anwendbarkeit der Zwei-Farben LII-Messtechnik zur Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen in russenden Flammen. In diesem Abschnitt wird beispielhaft für zwei konzentrische Diffusionsflammen gezeigt, wie unter Verwendung der vollständigen Messinformation der eindimensional örtlich aufgelösten Messungen detailliert die Struktur dieser Flammen untersucht werden kann.

Der inneren Düse des Brenners nach Abb. 3-1. werden 0,2 l/min Acetylen und 0,8 l/min Stickstoff zugeleitet. Die Russbildung in der Flamme wird durch definierte

Einstellung der Sauerstoffkonzentration in der äußeren Ringströmung variiert. Die Zufuhr von 2 l/min Stickstoff und 0,325 l/min Sauerstoff in die äußere Ringdüse resultiert in einer Sauerstoffkonzentration von 14% in der Ringströmung. Im zweiten Messbeispiel wird der Sauerstoffstrom auf 0,75 l/min und damit die Sauerstoffkonzentration auf 27,3% erhöht. Die Struktur ähnlicher konzentrischer Flammen wurde mithilfe der RAYLIX-Technik bereits detailliert von Streibel [77,78] untersucht. In diesen Arbeiten wurde festgestellt, dass die Sauerstoffkonzentration in der Ringströmung sowohl die Partikelbildung als auch deren Oxidation beeinflusst. Bei höherer Sauerstoffkonzentration wird zunächst mehr Russ gebildet, der dann aber auch wieder schneller oxidiert wird, so dass bereits bei geringeren Höhen über dem Brenner der gebildete Russ vollständig verbrannt ist. Aus den Photographien der beiden hier untersuchten Flammen in Abb. 6-3 ist ersichtlich, dass bei niedriger Sauerstoffkonzentration die Russbildung erst etwa 1cm über dem Brenner einsetzt, während bei höherer Konzentration praktisch direkt über dem Brennerrand Russ gebildet wird. Mit offenen bzw. geschlossenen Quadraten sind in Abb. 6-3 die auf ein normiertes radiales Profile des Prompt -LII-Signals (450nm) in den beiden Flammen für drei verschiedene Höhen über dem Brenner dargestellt. Das Prompt – LII-Signal ist dem Russvolumenbruch proportional. Auf eine Bestimmung von absoluten Russvolumenbrüchen wird im Rahmen dieser Untersuchung verzichtet, s. hierzu [77]. Qualitativ können aus der LII-Signalstärke folgende Relationen der maximalen radialen Russkonzentrationen in den drei verschiedenen Höhen abgeleitet werden:

$$\begin{array}{ccccccc}
 14,0\% \text{ O}_2 : & f_v(20\text{mm}) & < & f_v(30\text{mm}) & > & f_v(40\text{mm}) \\
 & \wedge & & \wedge & & \vee \\
 27,3\% \text{ O}_2 : & f_v(20\text{mm}) & > & f_v(30\text{mm}) & > & f_v(40\text{mm})
 \end{array}$$

In den unteren Bereichen der Flamme befindet sich das Maximum der Russkonzentration in radial äußeren Zonen, während sich auf der Achse noch kein Russ gebildet hat. Mit zunehmender Höhe über dem Brenner wandert die Lage des Maximums der Russkonzentration in Richtung Brennerachse, bis schließlich in der Nähe der Flammenspitze auf der Achse selbst das Maximum beobachtet wird.

Mit Kreisen dargestellt sind in Abb. 6-3 auf einer sekundären Größenachse die radialen Profile der aus den Zwei-Farben Messungen bestimmten maximalen Partikeltemperaturen während des Laserpulses aufgetragen. Aus diesen Temperaturprofilen kann nach Gl. (5-4) auf die lokale Gastemperatur geschlossen werden, die zur Bestimmung von Größenverteilungen aus gemessenen Temperaturverläufen bekannt sein muss. Der radiale Temperaturunterschied innerhalb der Russzone beträgt bis zu

300K. Anhand dieses Temperaturunterschieds wird deutlich, wie sehr die Auswertung von dynamischen LII-Messungen durch Anwendung von Zwei-Farben Methoden verbessert werden kann. Ein-Farben LII-Messungen werden in der Regel auf der Grundlage einer örtlich unabhängigen mittleren Flammentemperatur ausgewertet, die zudem oft nur abgeschätzt und nicht gemessen ist [14,15]. Nach Gl. (5-4) ergibt sich für die gezeigten Experimente eine Aufheizung der Teilchen um 2200K während des Laserpulses. Abb. 6-4 und 6-5 zeigen für verschiedene Messorte in den beiden Flammen gemessene und gefittete Temperaturverläufe. Die log-normalen Größenverteilungen der Russteilchen die aus diesen an Messungen angepassten Fits resultieren, sind in Abb. 6-6 und 6-7 dargestellt. Aus den normierten radialen Profilen des Russvolumenbruchs und den Partikelgrößenverteilungen können normierte radiale Profile der Teilchenzahldichte bestimmt werden. Diese Profile sind ebenfalls in Abb. 6-3 durch mit Linien verbundenen Rauten dargestellt.

Der Diskussion der Messergebnisse seien zunächst die grundsätzlichen Mechanismen vorangestellt, die die Größenverteilung und ihre Relation zur Teilchenzahldichte und zum Russvolumenbruch dominieren. In einem Volumenelement der Flamme ergeben sich die stationäre Teilchenzahldichte bzw. der Russvolumenbruch durch Bilanzierung der konvektiven und diffusiven Transportterme und der entsprechenden Quellterme. Für die Teilchenzahldichte stellen die Teilchenneubildung, die Koagulation und die vollständige Oxidation von Teilchen Quellmechanismen dar. Bei der Bilanzierung des Russvolumenbruchs muss neben dem Transport das Oberflächenwachstum, die Teilchenneubildung und die Oxidation als Quellen berücksichtigt werden. Teilchenneubildung erhöht sowohl die Teilchenzahldichte als auch die Russmasse. Die neu gebildeten Teilchen besitzen Radien kleiner als 10nm. Durch Koagulation vergrößern sich die Teilchen während ihre Zahl stark abnimmt. In einem koagulierenden Aerosol ohne Partikelquellen stellt sich nach kurzer Zeit unabhängig von der ursprünglichen Größenverteilung die Selbst-Erhaltende Größenverteilung ein. Oxidation verringert sowohl die Russmasse als auch durch vollständige Oxidation die Teilchenzahl. Die mittlere Teilchengröße kann durch Oxidation ansteigen, da sie zwar die Größe der größten Teilchen reduziert, aber gleichzeitig die kleinsten Teilchen vollständig verbraucht. Somit wird durch Oxidation auch die Breite der Verteilung vermindert. Oberflächenwachstum erhöht bei konstanter Teilchenzahl die Russmasse. Die Teilchen wachsen durch Addition von gasförmigen Molekülen mit einer vom Radius unabhängigen Wachstumsrate an. Dabei bleibt die Verteilungsbreite unverändert. Durch konvektiven Transport kann die Breite der Größenverteilung ansteigen, wenn die Verteilung der konvektiv zugeführten Teilchen eine andere ist, als

die der im Volumenelement gebildeten Teilchen. In diesem Fall ergibt sich die Verteilung durch Superposition der Verteilungen der gebildeten und zugeführten Teilchen.

In einer Höhe von 20mm liegen in den inneren Bereichen der Flamme mit 14% Sauerstoffanteil die normierten Profile der Teilchenzahldichte und des Volumenbruchs übereinander (Abb. 6-3). In diese Bereiche wird annähernd kein Russ konvektiv transportiert, da bei geringeren Höhen über dem Brenner im inneren Bereich der Flamme noch kein Russ gebildet wird. Der an diesen Stellen vorhandene Russ wird hauptsächlich lokal neu gebildet. Die Größenverteilung besitzt ein Minimum des mittleren Radius an der Stelle maximaler Teilchenkonzentration und maximalen Volumenbruchs. Auch dieser Zusammenhang deutet auf die dominierende Rolle der Teilchenneubildung an dieser Stelle hin. Die Teilchen besitzen dort mittlere Radien von etwa 7nm und die Breite der Verteilung beträgt etwa 0,3 (Abb. 6-6). Mit weiter zunehmendem radialem Abstand von der Brennerachse nehmen der Anteil an unverbranntem Brennstoff und die Gastemperatur ab. Unter diesen oxidativen Bedingungen wird lokal kaum noch Russ gebildet. Die wenigen Russpartikel, die an diesen Stellen vorhanden sind, gelangen hauptsächlich durch konvektiven Transport aus niedrigeren Höhen über dem Brenner dorthin. Entlang der Strömungskordinate koagulieren die gebildeten Russteilchen, wodurch ihre Größe zu und ihre Anzahl abnimmt. Mit zunehmendem radialem Abstand werden auch mehr und mehr kleinste Teilchen vollständig oxidiert, wodurch die Teilchenzahl zusätzlich vermindert wird. Folglich fällt in den äußeren Bereichen der Russzone die Teilchenzahldichte wesentlich steiler ab als die Volumenkonzentration. In dieser Richtung werden zunehmend größere mittlere Radien der Größenverteilung beobachtet. Daraus kann gefolgert werden, dass die Zeit, die das Ensemble den Prozessen Koagulation und Oxidation ausgesetzt war, bzw. das Alter der Teilchen außerhalb der Teilchenbildungszone, radial ansteigt. Außerhalb des Russmaximums steigt die Verteilungsbreite zunächst an und erreicht für die Selbst-Erhaltende Größenverteilung charakteristische Werte (Abb. 6-6). In diesem Bereich wird die Verteilung durch die Historie der Koagulation der Teilchen im Messvolumen bestimmt. Weiter außen schließt sich ein Bereich an, in dem die Verteilungsbreite abnimmt. In dieser Tendenz spiegelt sich der zunehmende Einfluss der Oxidation auf die Größenverteilung in diesen Regionen wieder.

In einer Höhe von 30mm über dem Brenner wird in dieser Flamme immer noch an der Stelle maximaler Teilchenzahl ein Minimum des mittleren Radius beobachtet. Allerdings beträgt die Breite der Verteilung an dieser Stelle 0,49 (Abb. 6-3 u. 6-6). Die

Verteilung ist damit wesentlich breiter als im radialen Minimum in 20mm Höhe. Ein bedeutender Teil der Teilchen in diesem Messvolumen wird nicht lokal gebildet, sondern konvektiv aus tieferen Flammenregionen hinein transportiert. Die einströmenden Teilchen konnten entlang ihres Strömungswegs bereits durch Koagulation und Oberflächenwachstum anwachsen. Aus der Superposition der Größenverteilungen von einströmenden und neu gebildeten Teilchen resultiert hier eine relativ breite log-normale Verteilung mit kleinem mittlerem Radius. Vom Ort des Maximums der Teilchenzahldichte in Richtung Brennerachse steigt der mittlere Radius an, während die Breite der Verteilung weitgehend konstant bleibt (Abb 6-6). Der Anstieg des mittleren Radius kann durch eine Vergrößerung des Verhältnisses von einströmenden und neu gebildeten Teilchen erklärt werden, wobei insgesamt die Teilchenzahldichte in dieser Richtung stark abnimmt (Abb. 6-3).

Das Maximum des Volumenbruchs liegt radial weiter außen als das Maximum der Teilchenzahldichte. Auch diese örtliche Diskrepanz belegt die geringere Bedeutung der Teilchenneubildung im Vergleich zur untersten Messhöhe. Die Lage des Maximums des Volumenbruchs wird hier eher durch die Strömungsführung und durch das Ausmaß des Oberflächenwachstums der einströmenden Teilchen entlang ihres Transportwegs bestimmt. In der Nähe des Maximums besitzt die Größenverteilung eine Breite von etwa 0,34, ein Indikator dafür, dass sich an dieser Stelle hauptsächlich bereits koagulierte Teilchen aus tieferen Regionen befinden. Mit zunehmendem radialem Abstand wächst der mittlere Radius der Verteilung an, während ihre Breite abnimmt (Abb. 6-6). Dieser Trend deutet nach obiger Diskussion auf den zunehmenden Einfluss der Oxidation und des zunehmenden Alters der Teilchen in radialer Richtung hin.

Die radialen Profile der Russteilcheneigenschaften in einer Höhe von 40mm können in dieser Flamme entsprechend der vorangegangenen Diskussion für $h=30\text{mm}$ erklärt werden. (Abb. 6-3 u. 6-6) Einziger Unterschied ist, dass das Verhältnis der Russkonzentration auf der Achse zur radial maximalen Russkonzentration stark ansteigt. Da in dieser Höhe die kleinsten Radien in der Nähe der Achse beobachtet werden, kann dieser Anstieg auch auf vermehrte Teilchenneubildung auf der Achse zurückgeführt werden.

Die Struktur der Teilcheneigenschaften in der Flamme mit 27,3% Sauerstoffanteil in der Ringströmung in einer Höhe von 20mm ähnelt sehr der Struktur in der bereits diskutierten Flamme in einer Höhe von 30mm. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in dieser Flamme die Russbildung bereits früher, kurz nach dem Brenneraustritt, einsetzt.

In einer Höhe von 30mm befinden sich das Maximum der Teilchenzahldichte und das Minimum des mittleren Radius auf der Achse (Abb. 6-3 u. 6-7). Der minimale mittlere Teilchenradius beträgt etwa 9nm und ist somit etwas größer als der minimale Teilchenradius bei 20mm Flammenhöhe, da in dieser Höhe weniger kleine Teilchen neu gebildet werden. Etwas weiter außen liegt das Maximum des Volumenbruchs. Die Breite der Verteilung ist auf der Achse mit 0,33 am größten und nimmt zum Rand der Flamme hin ab. Die insgesamt schmäleren Verteilungen belegen, dass lokal kaum noch Russ gebildet wird, sondern die lokale Verteilung hauptsächlich durch die Verteilung der einströmenden Teilchen, die durch die Prozesse Koagulation und Oxidation geformt wird, gegeben ist. Die radiale Abnahme der Verteilungsbreite zeigt die zunehmende Oxidation der einströmenden Teilchenkollektive. Die vollständige Oxidation kleiner Teilchen in den Randbereichen der Flamme wird auch in dem steileren radialen Abfall der Teilchenzahldichte im Vergleich zum Abfall des Volumenbruchs deutlich. Der beobachtete Trend setzt sich in einer Höhe von 40mm fort. Hier ist auch das Maximum des Volumenbruchs auf der Achse zu finden. Die mittleren Radien in der Nähe der Achse sind größer als in einer Höhe von 20mm. Dies deutet darauf hin, dass auch auf der Achse keine Teilchenneubildung mehr stattfindet. Insgesamt wird die Struktur der Teilcheneigenschaften in dieser Höhe durch das Strömungsfeld und durch Koagulation und Oxidation der Teilchen während des Transports bestimmt. Die Korrelation zwischen Maximum der Teilchenzahl und Volumenbruch ergibt sich daraus, dass auf der Achse die jüngsten Teilchen zu finden sind. Die Teilchenzahl nimmt radial stärker ab als der Volumenbruch, da in den äußeren Zonen die Teilchenkollektive bereits stärker koaguliert und oxidiert sind. Die radiale Zunahme des mittleren Radius bei gleichzeitiger Verkleinerung der Verteilungsbreite ergibt sich aus dem Zusammenspiel von Koagulation und Oxidation.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die hier mit der Zwei-Farben LII-Methode bestimmten Strukturen der Teilcheneigenschaften, insbesondere die qualitativen Verläufe der radialen Profile der Teilchenzahldichte in Relation zu den Profilen des Volumenbruchs und des mittleren Radius, gut mit den Ergebnissen von RAYLIX Messungen [77,78] in vergleichbaren konzentrischen Flammen übereinstimmen. Bei der Auswertung von RAYLIX Daten wird allerdings a priori eine log-normale Verteilung mit einer Breite von 0,34 angenommen. Aus den hier gezeigten Zwei-Farben LII-Messungen ergeben sich hingegen Verteilungsbreiten zwischen 0,2 und 0,5. Ein Fehler von $\pm 0,14$ in der Verteilungsbreite führt bei der RAYLIX Auswertung nach Gl. (5-8) zu einem Fehler von $\pm 40\%$ im angegebenen mittleren Radius. Dieser Fehler kann mit der hier beschriebenen Messtechnik eliminiert werden.

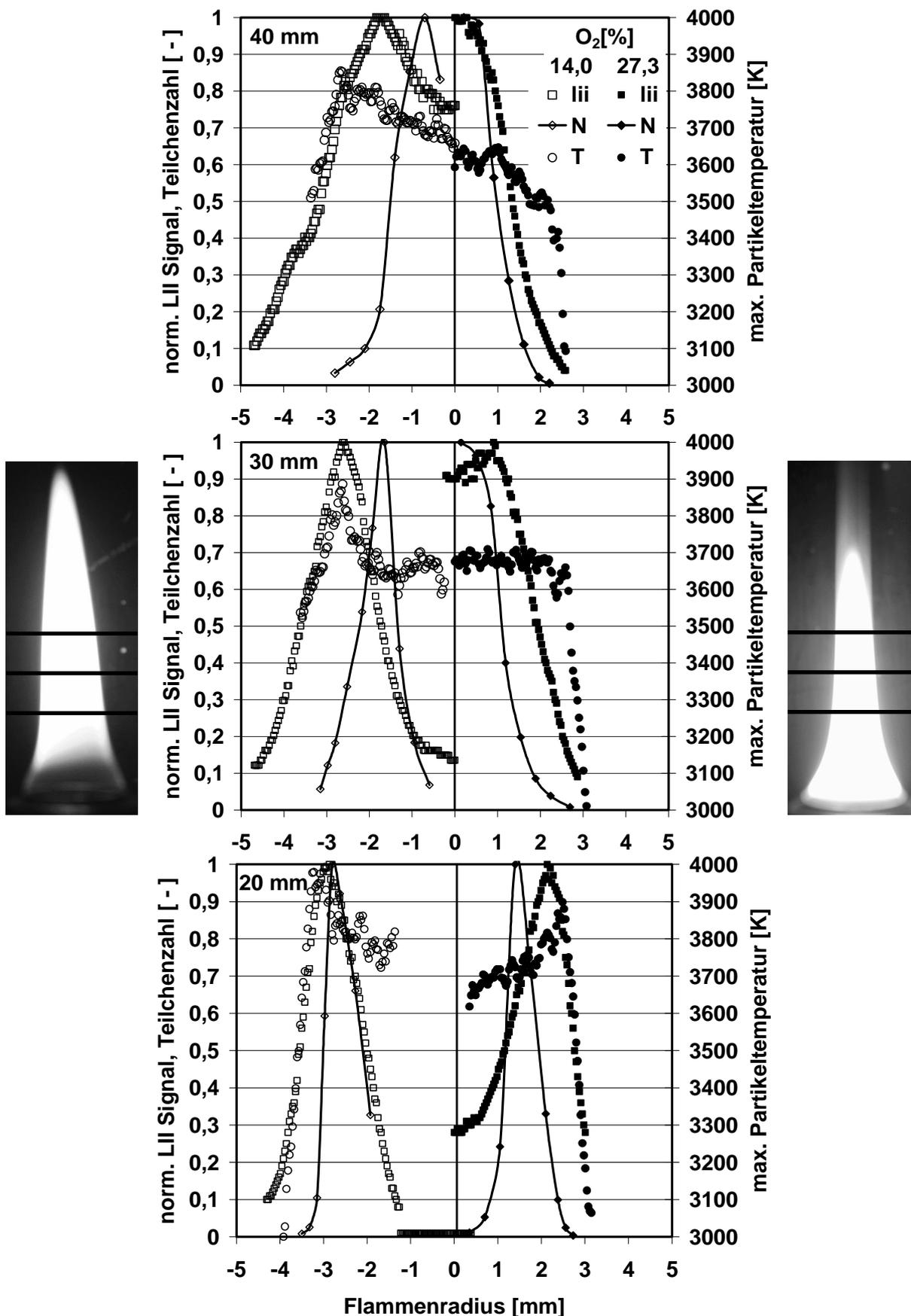


Abbildung 6-3: radiale Profile des normierten LII-Signals (450nm), der normierten Teilchenzahldichte N und der maximalen Teilchentemperatur T in den abgebildeten Flammen; links $c_{O_2}=14,0\%$, rechts $c_{O_2}=27,3\%$.

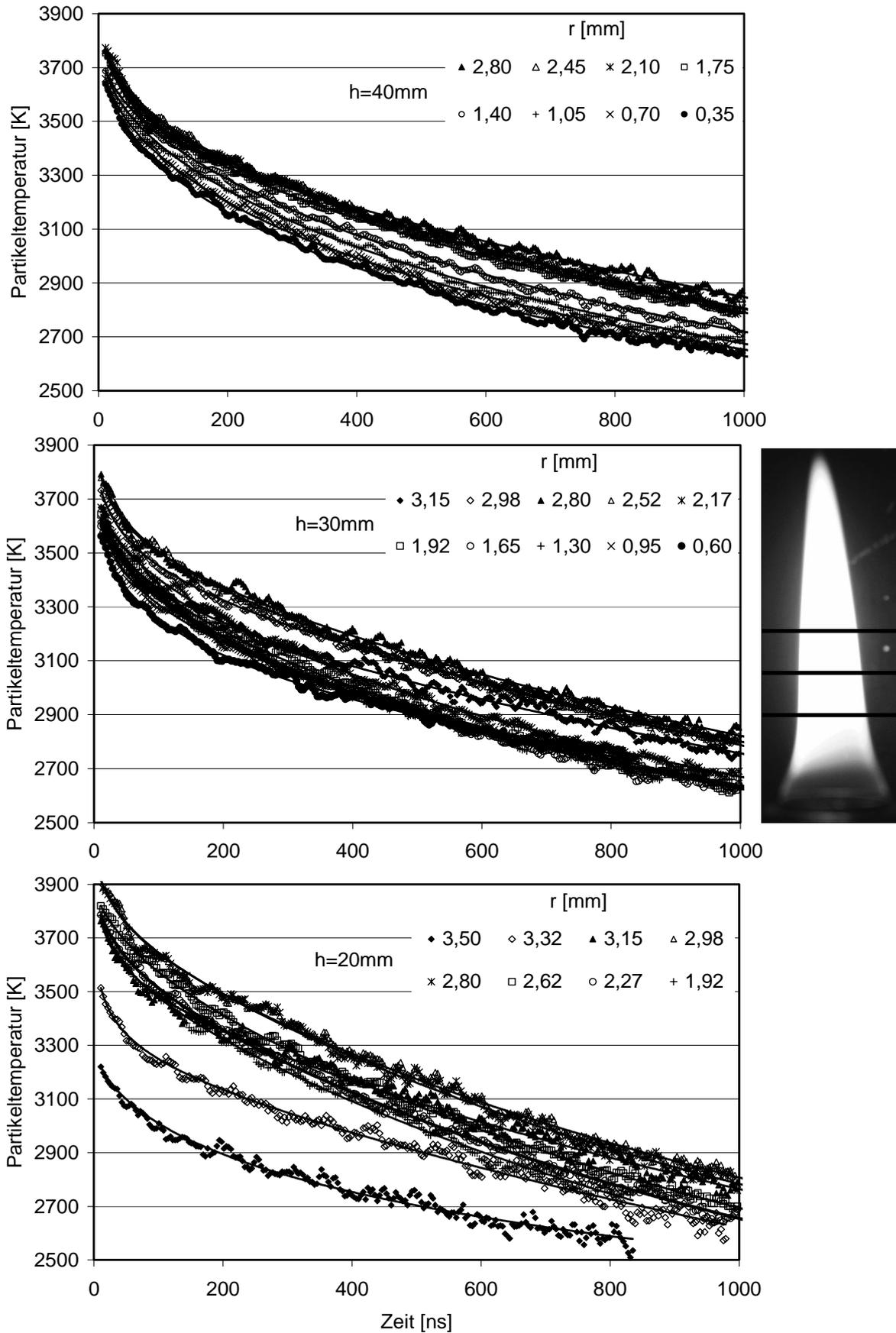


Abbildung 6-4: gemessene und gefittete Temperaturverläufe in abgebildeter russender konzentrischer Diffusionsflamme; $c_{O_2}=14,0\%$

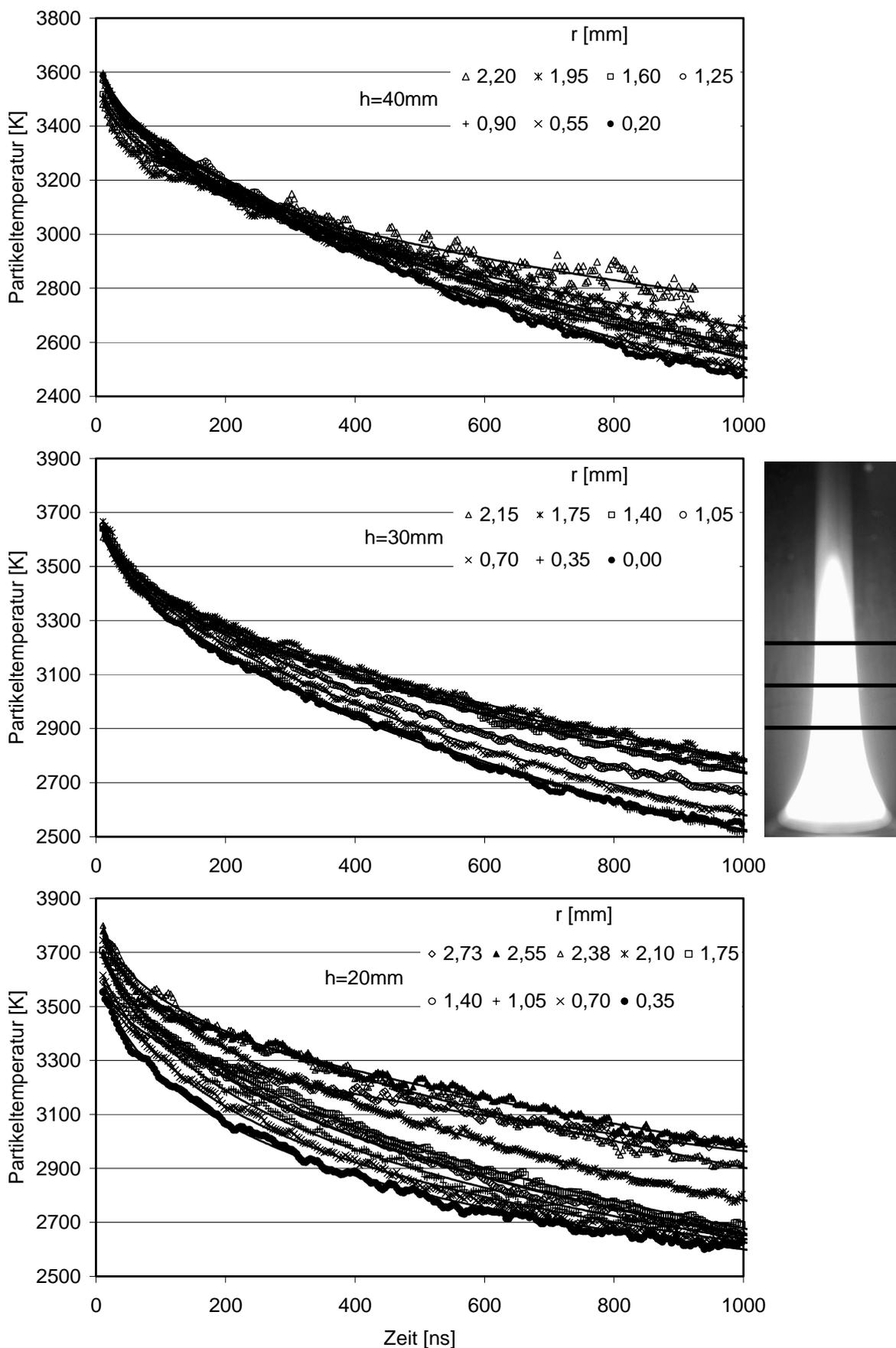


Abbildung 6-5: gemessene und gefittete Temperaturverläufe in abgebildeter russender Konzentrischer Diffusionsflamme; $c_{O_2}=27,3\%$

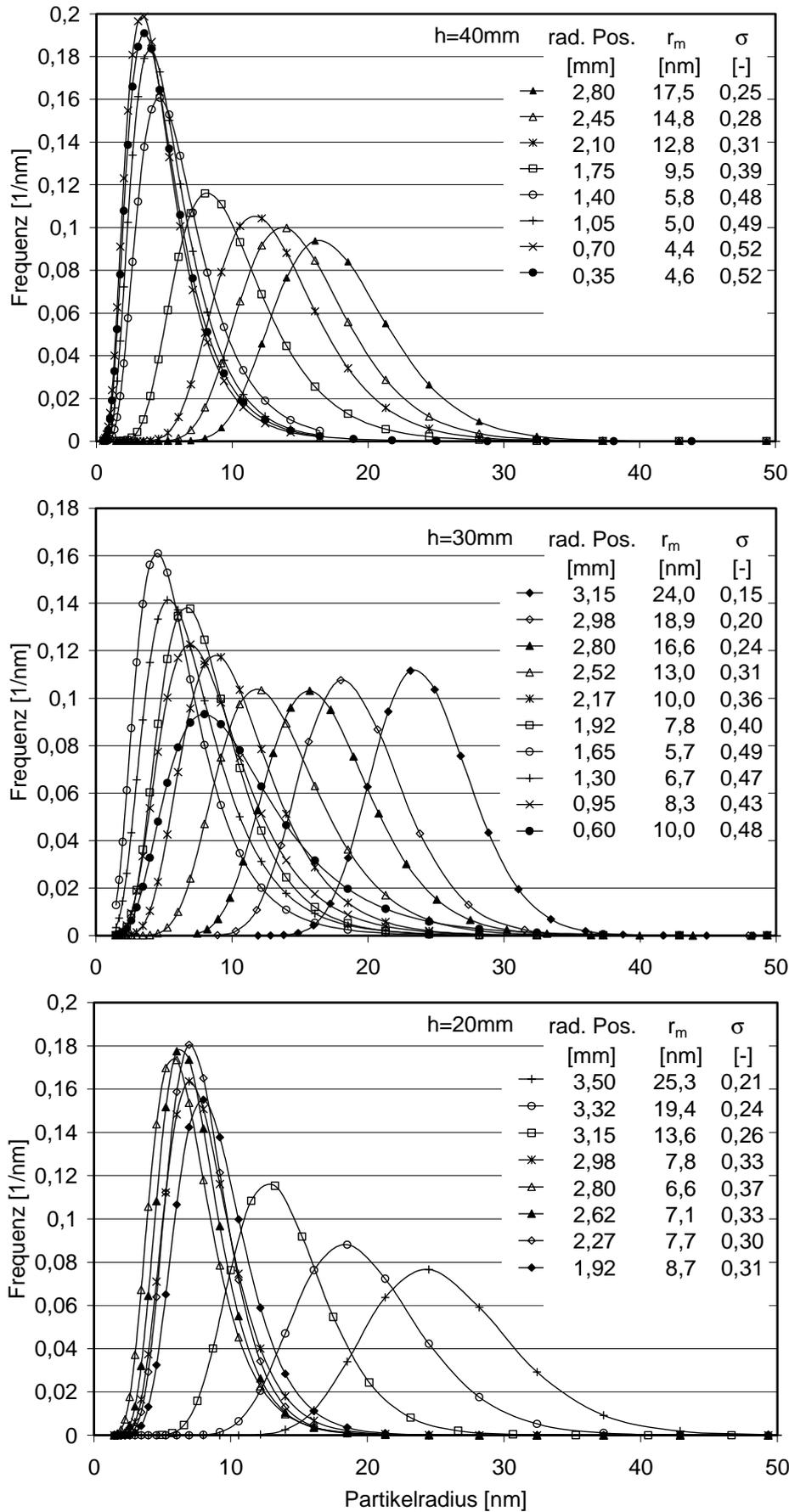


Abbildung 6-6: Größenverteilungen von Russteilchen aus Zwei-Farben LII-Messungen in Abb. 6-3; $c_{O_2}=14,0\%$.

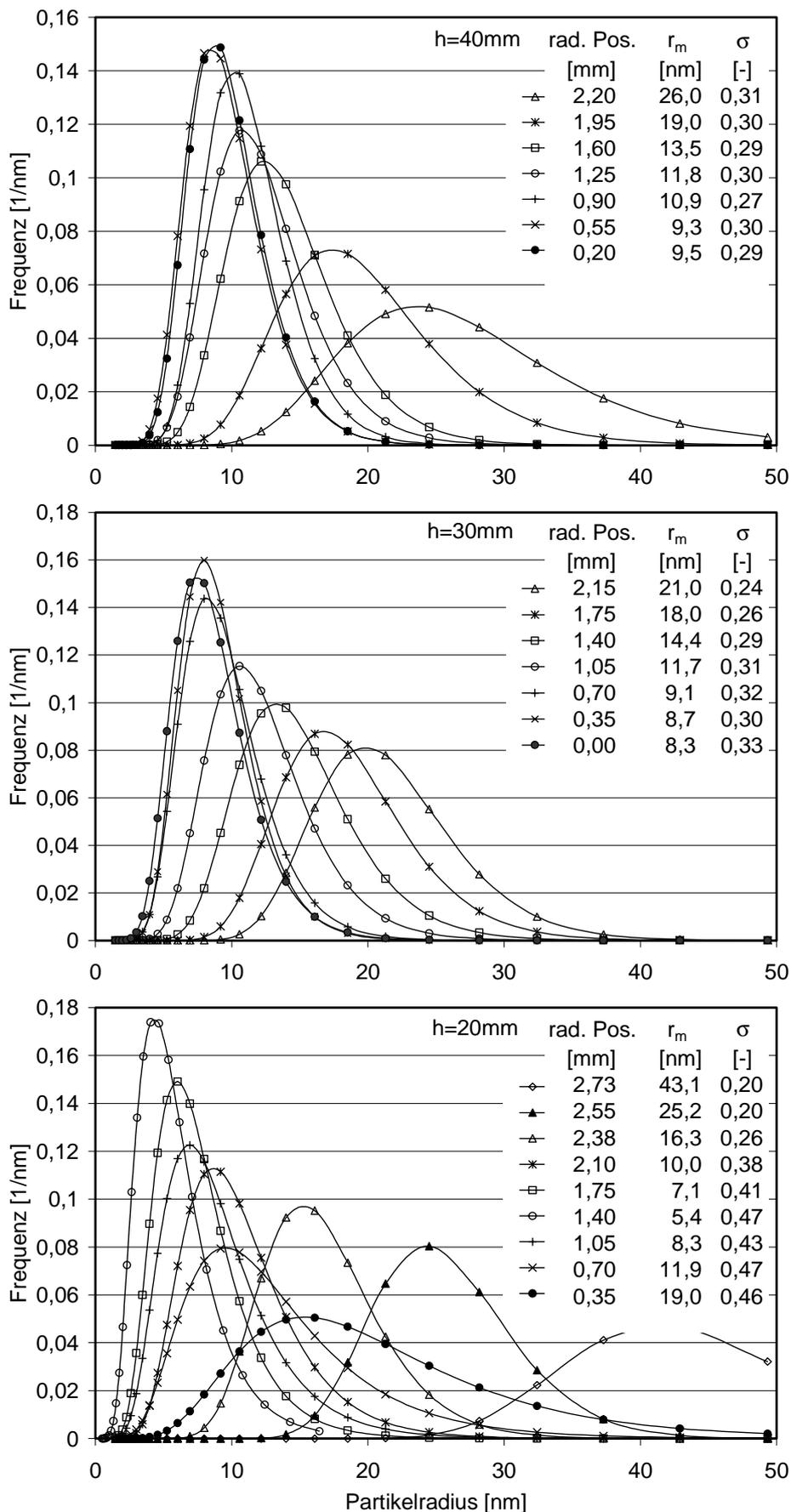


Abbildung 6-7: Größenverteilungen von Russteilchen aus Zwei-Farben LII-Messungen in Abb. 6-4; $c_{O_2}=27,3\%$.

6.3 Metalloxidische Teilchen in einer Laserverdampfungsanlage

Die Größenverteilung von in einer Laserverdampfungsanlage synthetisierten Nanoteilchen kann potentiell durch die Prozessparameter Laserleistung und Geschwindigkeit des Trägergases beeinflusst werden. In diesem Abschnitt sind Zwei-Farben LII-Messungen zur Untersuchung des Einflusses dieser Parameter auf die Größenverteilung von Eisenoxid- und Manganoxid-Teilchen dargestellt. Die gezeigten Messergebnisse stammen aus einer Messkampagne an einer Technikumsapparatur der Friedrich-Schiller-Universität Jena, vgl. 3.1.2. Die untersuchten experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Als Trägergas wird Umgebungsluft unter atmosphärischem Druck verwendet.

Die wesentlichen Ziele dieser Messkampagne sind die Demonstration der Adaptionsfähigkeit der entwickelten Messtechnik an komplexe Reaktoren sowie ihrer mobilen Einsetzbarkeit und die erstmalige Erprobung der Messtechnik für metall-oxidische Stoffsysteme.

Tabelle 6-1: *Experimentelle Bedingungen in einem Laserverdampfungsreaktor;*
Stoffsysteme: E: Eisenoxid, M: Manganoxid

| | Trägergas- Geschwindigkeit [m/s] | Laser- Leistung [W] | | Trägergas- Geschwindigkeit [m/s] | Laser- Leistung [W] |
|----|--|---------------------------|----|--|---------------------------|
| E1 | 3,2 | 1592 | M1 | 3,2 | 1560 |
| E2 | 1,0 | 1680 | M2 | 2,1 | 1620 |
| E3 | 1,0 | 1592 | M3 | 1,0 | 1670 |
| E4 | 1,0 | 1320 | M4 | 1,0 | 1310 |
| E5 | 1,0 | 1200 | M5 | 1,0 | 1080 |

Radiale Profile der LII-Signale werden im Bereich der vertikalen Achse der Aerosolströmung detektiert. Die Profile sind in diesem Bereich von 8mm Durchmesser radial homogen. Aus diesem Grund werden die LII-Signale zur Auswertung örtlich gemittelt, um das Signal/Rauschen Verhältnis zu verbessern. Alle aus den durchgeführten Zwei-Farben LII-Messungen bestimmten Temperaturverläufe für Eisenoxid- und Manganoxid-Teilchen sind in den Abb. 6-8 bis 6-11 im jeweils oberen Teil der Abbildung dargestellt. Diese Diagramme zeigen auch gefittete Simulationen,

die unter Minimierung der Gütefunktion χ^2 als Funktion der Parameter r_m und σ einer log-normalen Verteilung an die Messdaten angepasst sind. Die Simulationen beruhen auf der in Abschnitt 4.2. bestimmten Wärme- und Stofftransportkinetik für Eisenoxid- bzw. Manganoxid-Teilchen. Weiterhin wird die aus Thermoelementmessungen bekannte und für alle Versuche konstante Gastemperatur von 40°C zur Berechnung des Wärmeübergangs an die Gasphase verwendet. Die aus den Messungen bestimmten Größenverteilungen sind in jeweils unteren Diagramm der Abb. 6-8 bis 6-11 dargestellt. Für die Versuche M1 bis M5 ist in den Abb. 6-10 und 6-11 ein Vergleich der aus Zwei-Farben LII-Messungen bestimmten Verteilungen mit aus TEM Aufnahmen erhaltenen Verteilungen angegeben.

Die Verteilungen, die für die Versuche E1 bzw. M1 aus den Zwei-Farben LII-Messungen bestimmt werden, entsprechen den aus für diese Bedingungen durchgeführten TEM Analysen erhaltenen und in Abb. 4-9 und 4-10 bzw. 6-10 dargestellten Verteilungen. Diese Tatsache belegt die Eindeutigkeit der aus der nichtlinearen Regression erhaltenen Fit Parameter, sowohl für die Bestimmung einer Wärmestromdichte durch Evaporation als auch für die Bestimmung der Verteilungsparameter r_m und σ .

Für beide Stoffsysteme ergeben sich übereinstimmende Trends bei Variation der beiden Prozessparameter Trägergasgeschwindigkeit und Laserleistung: Eine Verringerung der Trägergasgeschwindigkeit bzw. eine Erhöhung der Laserleistung resultiert in Größenverteilungen mit kleinerem Medianwert und größerer Breite. Die dargestellten Ergebnisse belegen den Erfolg der Messkampagne im Hinblick auf die gesetzten Ziele: Die entwickelte Zwei-Farben LII-Messtechnik kann mobil eingesetzt werden, um den Einfluss wesentlicher Prozessparameter in einen Synthesereaktor für Nanoteilchen auf die Produkteigenschaft Größenverteilung zu untersuchen. Die Kampagne demonstriert die prinzipielle Anwendbarkeit der Messtechnik auf metall-oxidische Stoffsysteme.

Basierend auf der in Abschnitt 4.2 dargestellten Validierung des Abkühlmodells für metalloxidische Teilchen wird für die Versuche M2 bis M5 eine sehr gute Übereinstimmung der Messergebnisse mit TEM Analysen erzielt. Für die jeweils größten Teilchen im Messvolumen ist die Übereinstimmung besonders gut. Mit der Zwei-Farben LII-Methode werden hingegen im Vergleich zu den TEM Analysen teilweise bis zu 80% höhere Frequenzen kleinerer Teilchen ermittelt, s. Abb. 6-11. Diese Abweichungen sind durch die in Abschnitt 5.2 diskutierte geringe Sensitivität

der Zwei-Farben LII-Methode bezüglich der Anzahl der kleinsten Teilchen im Messvolumen erklärbar.

Weiterhin erlaubt die in-situ Charakterisierung der Produktgrößenverteilung Rückschlüsse auf die Mechanismen der Partikelbildung und ihres Wachstums, obwohl hier zur eindeutigen Klärung der detaillierten Bildungskinetik sicherlich weitere Untersuchungen nötig sind. Sowohl eine Verringerung der Trägergasgeschwindigkeit als auch eine Erhöhung der Laserleistung führt zu einer Erhöhung der Temperatur und der Dampfkonzentration in einer örtlich scharf begrenzten Wechselwirkungszone des VerdampfungsLasers mit dem Ausgangspulver. Außerhalb des Laserstrahls wird die Gasströmung im Reaktor kaum erwärmt, so dass der entstehende Dampf durch konvektiven Transport aus der Verdampfungszone sehr schnell gequenchet wird. Nicht geklärt ist, ob die Nanoteilchen im untersuchten System nach dem Quench hauptsächlich durch homogene Nukleation von übersättigtem Dampf oder durch heterogene Nukleation von Dampf an festen Keimen gebildet werden. Nukleationskeime können in einer Laserverdampfungsanlage z.B. durch Ablation fester Bruchstücke von der Oberfläche des Ausgangspulvers entstehen. Die gemessenen Größenverteilungen deuten jedoch darauf hin, dass bei höherer Temperatur und höherer Dampfkonzentration die Kinetik der Teilchenneubildung beschleunigt ist, und erstens mehr Partikelmasse und zweitens kleinere Teilchen gebildet werden. Oberflächenwachstum kann in diesem System nicht wesentlich zur Bildung von Partikelmasse beitragen, da aufgrund der hohen Temperaturgradienten bereits in geringer Entfernung von der Nukleationszone sämtliche Dampfmoleküle in die feste Phase übergegangen sind. Die Messergebnisse deuten auch darauf hin, dass die neu gebildeten Teilchen aufgrund des schnellen Quenchs kaum koagulieren, so dass die Größenverteilung in der Messebene wesentlich durch die Kinetik der Nukleation geprägt ist.

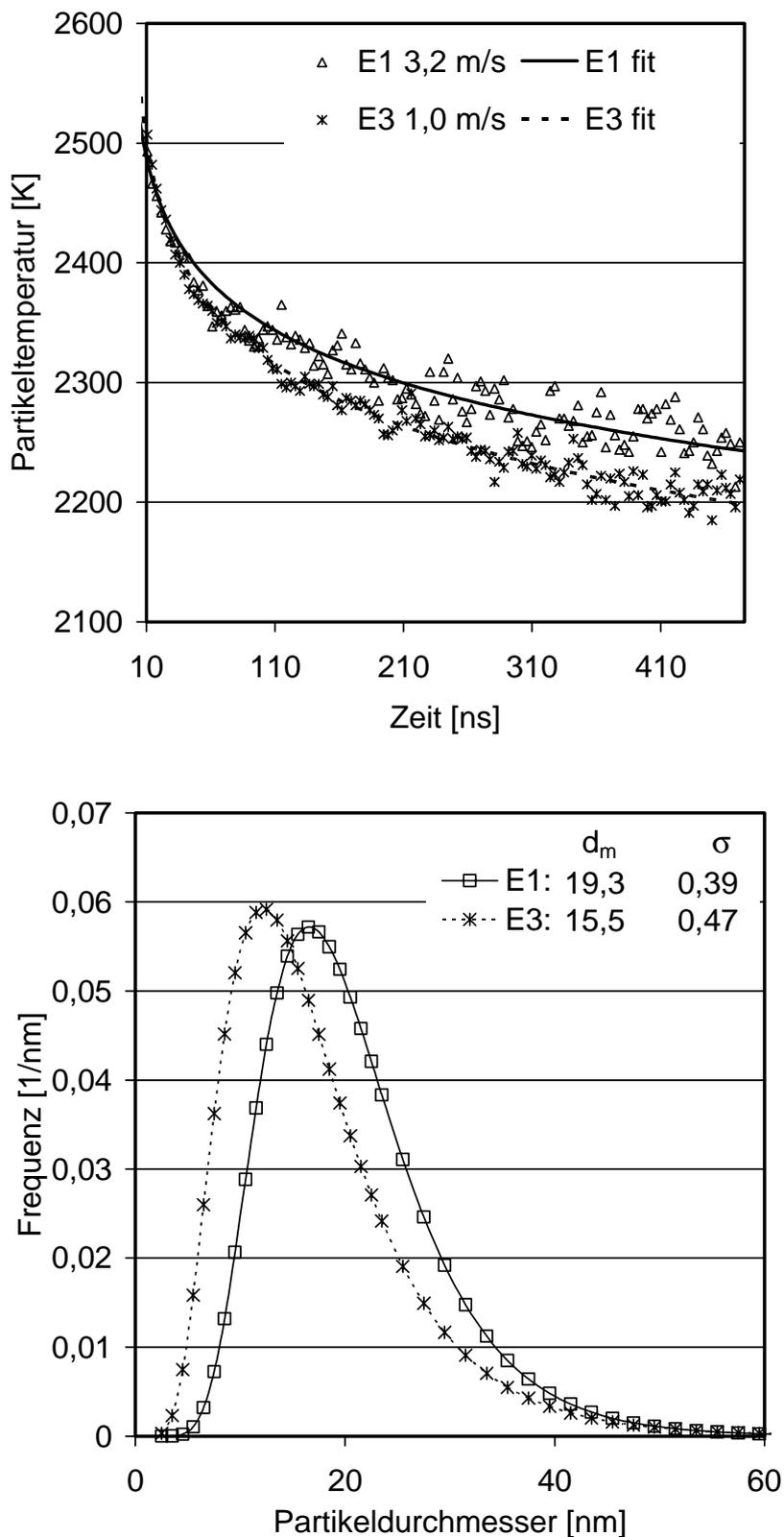


Abbildung 6-8: Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf gemessene Verläufe der Strahlungstemperatur (oben) und auf resultierende Größenverteilungen von Eisenoxid-Teilchen (unten)

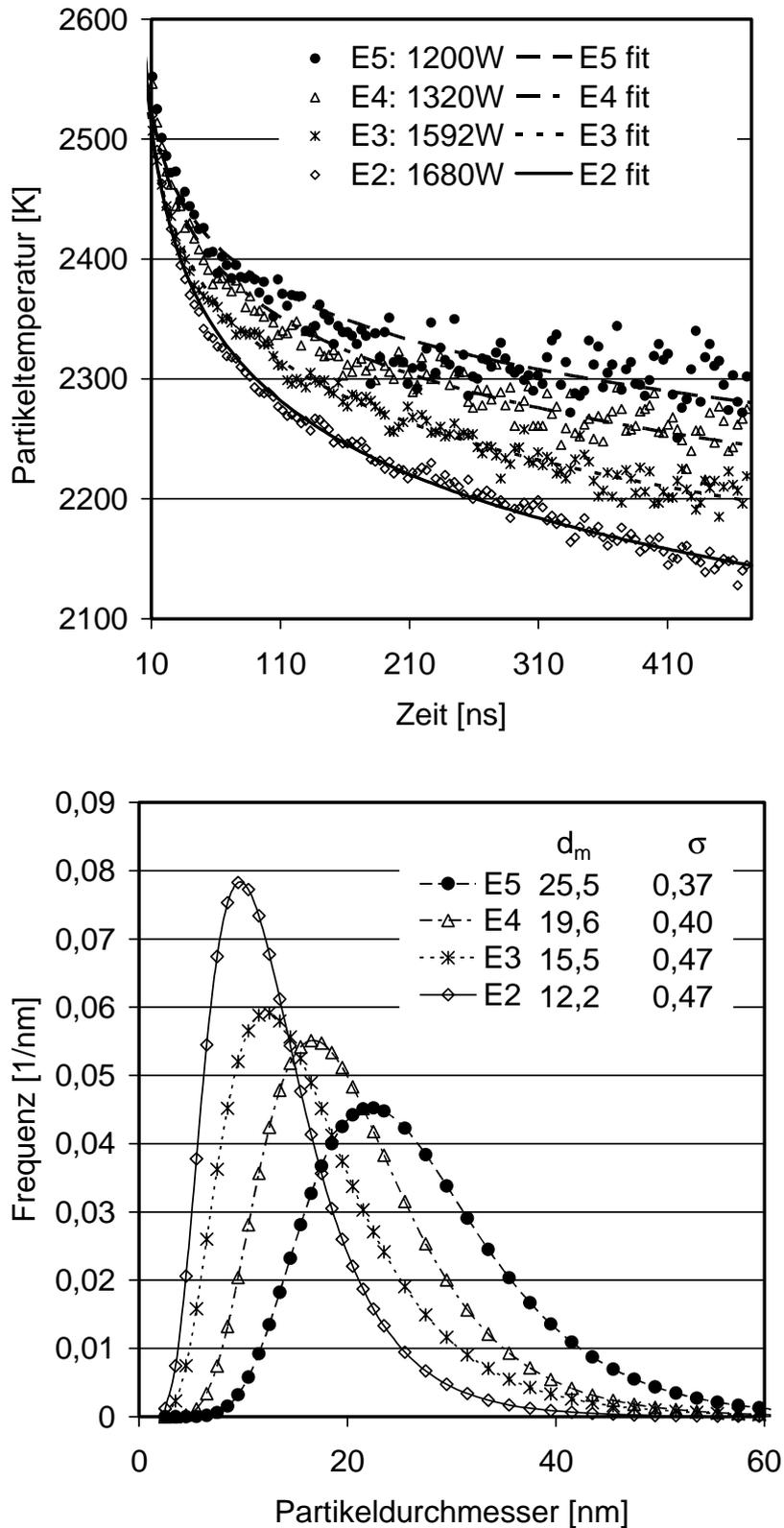


Abbildung 6-9: Einfluss der Leistung des Verdampfungslasers auf gemessene Verläufe der Strahlungstemperatur (oben) und auf resultierende Größenverteilungen von Eisenoxid-Teilchen (unten)

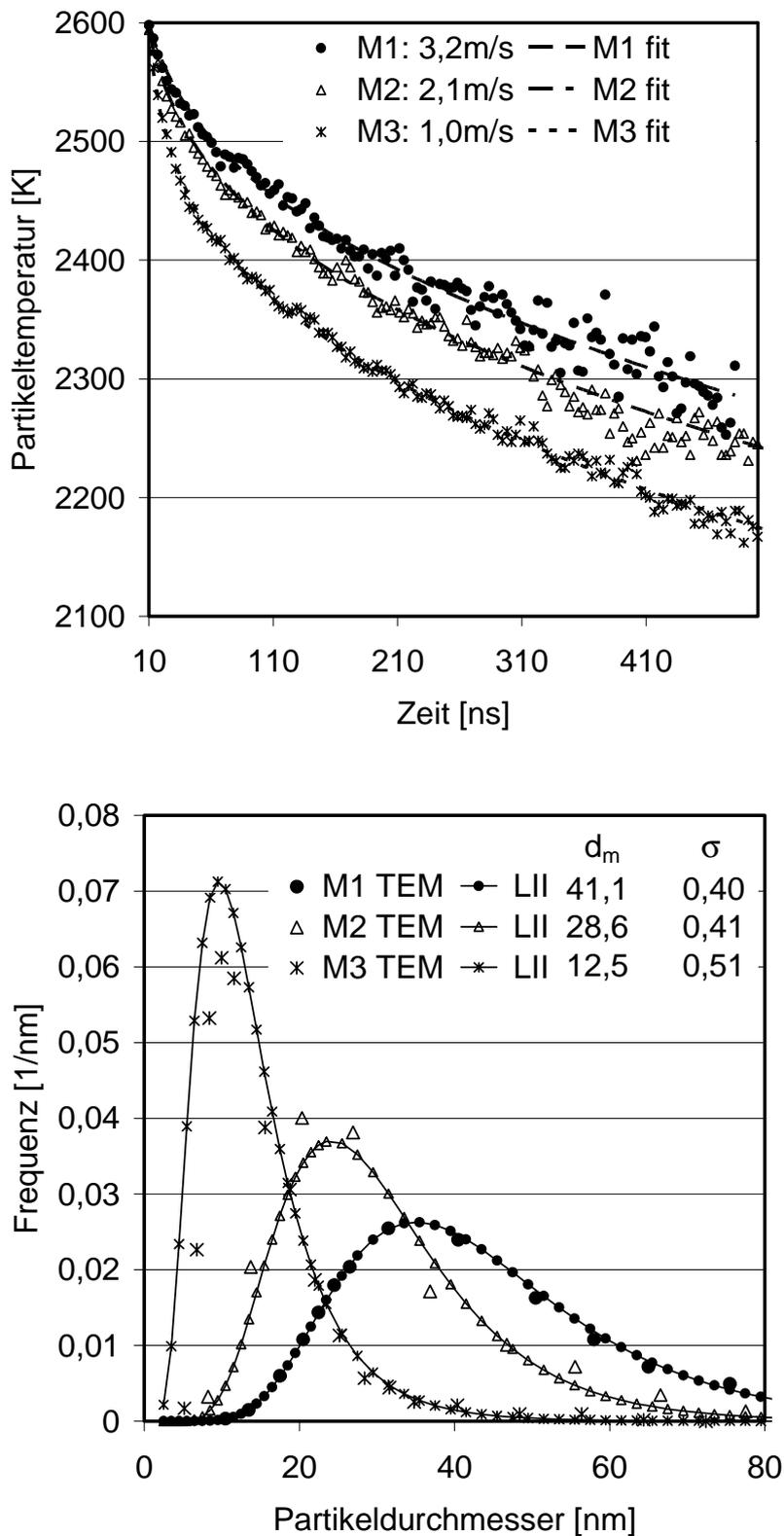


Abbildung 6-10: Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf gemessene Verläufe der Strahlungstemperatur (oben) und auf resultierende Größenverteilungen von Eisenoxid-Teilchen (unten)

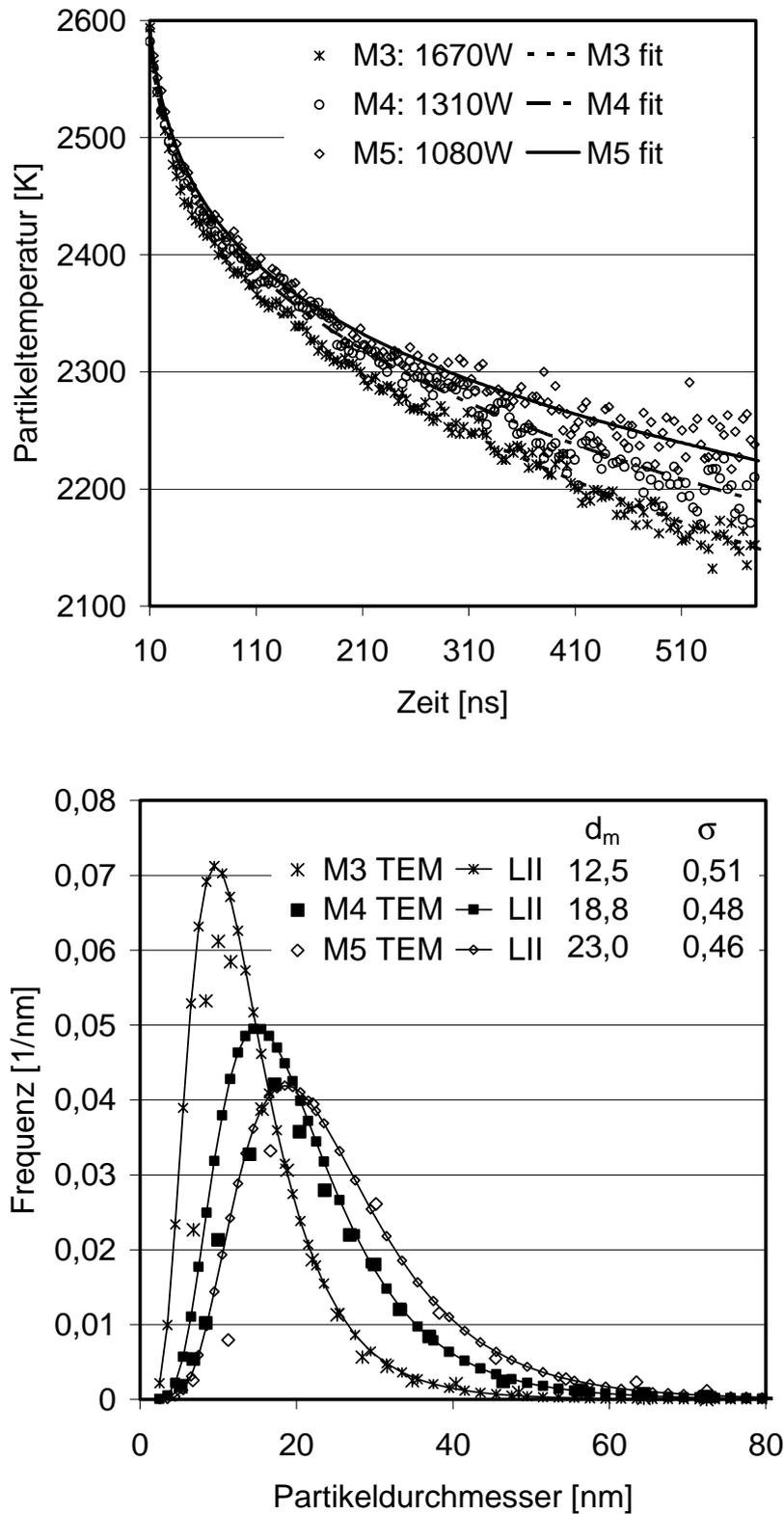


Abbildung 6-11: Einfluss der Leistung des Verdampfungslasers auf gemessene Verläufe der Strahlungstemperatur (oben) und auf resultierende Größenverteilungen von Manganoxid-Teilchen (unten)

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird eine neuartige Zwei-Farben LII-Messtechnik für in-situ Messungen von Größenverteilungen nanoskaliger Teilchen beschrieben. Die Messtechnik basiert auf der simultanen Detektion zeitlich aufgelöster LII-Signale bei zwei verschiedenen Wellenlängen mit hoher örtlicher Auflösung. Aus dem Verhältnis der beiden LII-Signalverläufe können zeitliche Verläufe der Strahlungstemperatur der Laser - aufgeheizten Teilchenkollektive bestimmt werden. Gemessene Verläufe der Strahlungstemperatur werden auf der Grundlage eines detaillierten Abkühlmodells für Teilchenkollektive numerisch simuliert. Größenverteilungen der Teilchen im Messvolumen werden auf der Grundlage eines mehrdimensionalen nichtlinearen Fits der Simulation an die Messdaten erhalten. Die wichtigsten Resultate und Schlussfolgerungen der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

- (1) Mithilfe einer neu entwickelten Optik und unter Verwendung einer Streak-Kamera können zeitliche LII-Signalverläufe mit hoher eindimensionaler örtlicher Auflösung simultan bei zwei verschiedenen Wellenlängen detektiert werden. Die Messtechnik ist somit in instationären und turbulenten Systemen einsetzbar, da aus einem einzigen kurzen Messzyklus ($\sim 1\mu\text{s}$) hoch ortsauflösend ($\sim 30\mu\text{m}$) Größenverteilungen bestimmt werden können.
- (2) Der entwickelte Messaufbau erlaubt mobile Messkampagnen auch in komplexen Technikums-Reaktoren.
- (3) Ein wesentlicher Vorteil der Zwei-Farben LII-Methode ist, dass die Temperatur der Teilchen nach dem Laserpuls experimentell bestimmt werden kann. Im Gegensatz zur Ein-Farben LII-Methode können bei der Bestimmung von Größenverteilungen Fehler, die aus der Modellierung der Laser-Absorption herrühren, damit effektiv eliminiert werden.
- (4) Als verlässlichste dynamische LII-Methodik zur Bestimmung von Größenverteilungen in Aerosolen werden Zwei-Farben LII-Messungen mit möglichst geringer Laser-Energiedichte identifiziert. Die Sensitivität der Messung gegenüber der Breite der Verteilung steigt zunächst mit zunehmender Dauer der Aufzeichnung des LII-Signalverlaufs. Eine effektive Kollektion des Signals und ein Detektor mit hoher Dynamik (1:10000) sind somit essentiell für eine quantitative Bestimmung von Größenverteilungen aus Zwei-Farben LII-Messungen.

- (5) Zwei-Farben LII-Methoden können in Systemen mit bekannter lokaler Größenverteilung und Gastemperatur eindeutig kalibriert werden. In dieser Arbeit wird ein konsistenter Satz kinetischer Parameter ermittelt, mit dessen Hilfe es möglich ist, die Abkühlkinetik von Teilchen verschiedener Größe für verschiedene Drücke und Gastemperaturen als Funktion der Partikeltemperatur im Einklang mit Experimenten numerisch zu simulieren.
- (6) Mit Zwei-Farben LII-Methoden können Teilchengrößen unabhängig von den optischen Eigenschaften des Teilchenmaterials gemessen werden, sofern $E(m)$ im blauen und roten Wellenlängenbereich keine Funktion der Wellenlänge ist. Damit sind diese Methoden leicht an vielfältige Stoff- und Reaktorsysteme adaptierbar. Die entwickelte Messmethode kann im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich in Russaerosolen und erstmals in metall-oxidischen Aerosolen eingesetzt werden.
- (7) Es wird ein analytischer Ausdruck abgeleitet, der es erlaubt aus Experimenten mit niedriger Laser-Energiedichte aus der gemessenen Teilchentemperatur während des Laserpulses auf die Gastemperatur zu schließen, falls die optischen Eigenschaften des untersuchten Materials bekannt sind.
- (8) Die Bestimmung von Größenverteilungen aus Zwei-Farben LII-Messungen bedingt die Annahme einer einfachen funktionellen Form der Größenverteilung. In dieser Arbeit wird eine log-normale Form der Verteilung angenommen und die Parameter Median und Breite der Verteilung bestimmt. Diese Einschränkung ist nicht sehr schwerwiegend, da in den allermeisten Fällen die Größenverteilungen in Aerosolen gut durch log-normale Verteilungen beschrieben werden können.
- (9) Die dargestellten Anwendungen der Messtechnik belegen ihre Nützlichkeit bei der Identifizierung dominierender Mechanismen des Partikelwachstums in reaktiven Gas-Partikel Systemen. Der Einfluss von Prozessparametern auf die Größenverteilung kann schnell untersucht werden. Eine Charakterisierung der örtlichen Struktur von Aerosolen mit lokal stark unterschiedlichen Größenverteilungen ist möglich.

8 Ausblick

Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand kann die Zwei-Farben LII-Messtechnik in Aerosolen verschiedener Teilchenmaterialien (Ruß, Eisenoxid, Manganoxid) unter Normaldruck und in Unterdrucksystemen eingesetzt werden. Die Anwendung in Systemen mit erhöhtem Druck ist bis jetzt nicht erprobt, wäre jedoch z.B. für Studien der Partikelbildung bei der motorischen Verbrennung interessant. Prinzipiell eignet sich das Messprinzip auch zur Anwendung unter erhöhtem Druck. Es verhält sich zwar die Abkühlzeit eines Teilchens etwa umgekehrt proportional zum Umgebungsdruck und somit verkürzt sich die Halbwertszeit des LII-Signals mit ansteigendem Druck. Allerdings bleibt die Proportionalität der Abkühlzeit zum Partikelradius im Knudsen Bereich erhalten, während die Abkühlzeit im Kontinuumsbereich sogar proportional zu r^2 ist. Die maximalen Temperaturunterschiede zwischen verschieden großen Teilchen während eines Messzyklus sind also im Knudsen Bereich unabhängig vom Druck und werden im Kontinuumsbereich sogar mit zunehmendem Druck größer. Es verkürzt sich lediglich die Zeitspanne nachdem dieser maximale Temperaturunterschied beobachtet wird. Da die maximale zeitliche Auflösung einer Streak-Kamera im Femto-Sekunden Bereich liegt, ergibt sich hieraus keine Einschränkung der Anwendbarkeit der Messtechnik.

Dennoch erfordert die Übertragung der Messtechnik auf höhere Drücke noch intensive zukünftige Entwicklungstätigkeit. Bislang wird bei der Auswertung verwendet, dass die Abkühlung während des Laserpulses vernachlässigbar ist. Damit diese Voraussetzung unter erhöhtem Druck weiterhin gegeben ist, müssen die Aufheizraten z.B. durch Verwendung entsprechend kürzerer Laserpulse erhöht werden. In reaktiven Aerosolen steigt mit zunehmendem Druck die Volumenkonzentration der Teilchen und damit die optische Dichte des Aerosols sehr stark an. Alle quantitativen Zusammenhänge, die zur Auswertung von optischen Signalen (Streuung, LII, Extinktion, LIF, PIV....) verwendet werden, basieren implizit auf der Annahme optisch dünner Schichten. Selbst bei Verwendung stark fokussierter Laserstrahlen ergibt sich hieraus eine maximal zulässige Teilchenkonzentration bzw. ein maximal zulässiger Umgebungsdruck. Ungeklärt ist weiterhin wie die spektral selektive Absorption eines vom Messvolumen emittierten Signals beim Durchlaufen einer Aerosolschicht zwischen Messvolumen und Detektor korrigiert bzw. verhindert werden kann. Unter erhöhtem Druck ist diese Fehlerquelle nicht vernachlässigbar.

Die Vorgänge während der Aufheizphase der Teilchen sind bislang vor allem für hohe Laser-Energiedichten nicht vollständig geklärt. Um den Zusammenhang zwischen

Umgebungstemperatur und maximaler Partikeltemperatur während des Laserpulses genauer zu untersuchen, erscheinen LII-Experimente in einem Ofen, der ein Aerosol definierter Größenverteilung enthält und dessen Gastemperatur einstellbar ist, sinnvoll.

Literaturverzeichnis

- [1] J.P. Longwell, *Soot in Combustion Systems and its Toxic Properties*, Lahaye und Prado Ed., Plenum Press, New York (1983)
- [2] A. Peters, H. E. Wichmann, Th. Tuch, J. Heinrich, J. Heyder, "Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles", *Am J. Respir Crit Care Med* 155: 1376-1383 (1997)
- [3] A. Nemmar, P.H.M. Hoet, B. Vanquickenborne, D. Dinsdale, M. Thomeer, M.F. Hoylaerts, H. Vanbilloen, L. Mortelmans, B. Nemery "Passage of Inhaled Particles Into the Blood Circulation in Humans" *Circulation*, 105: 411-414 (2002)
- [4] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Elektromagnetic Radiation*, Academic Press, New York (1969)
- [5] Berkovsky, B.M.; *Magnetic fluids and application handbook*, Begell house, New York (1996)
- [6] R.W. Siegel, "Synthesis, Characterization and Properties of Nanophase TiO₂", *J. Mater. Res.* 3: 1372-1376 (1988)
- [7] V. Hlavacek, J.A. Puszynski, "Chemical engineering Aspects of Advanced Ceramic Materials", *Ind. Eng. Chem. Res* 35:349-377 (1996)
- [8] L. A. Melton, "Soot diagnostics based on laser heating", *Appl. Optics* 23: 2201-2208 (1984)
- [9] A. D'Alessio, A. Di Lorenzo, A. Borghese, F. Beretta, S. Masi, *Proc. Combust. Inst.* 16, p.695 (1977)
- [10] N. P Tait, and D.A. Greenhalgh, "PLIF Imaging of Fuel Fraction in Practical Devices and LII Imaging of Soot", *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 97, 1619-1625 (1993)
- [11] B. Quay, T.-W .Lee, T. Ni, and R. J. Santoro, "Spatially Resolved Measurements of Soot Volume Fraction Using Laser-Induced Incandescence", *Comb. Flame* 97, 384-392 (1994)
- [12] A. Lamprecht, W. Eimer, K. Kohse-Höinghaus, "Dynamic Light Scattering in Sooting Premixed Atmospheric-Pressure Methane-, Propane-, Ethene-, and Propene-Oxygen Flames", *Combust. Flame* 118: 140-15 (1999)

- [13] D. L. Hofeldt, "Real-Time Soot Concentration Measurement Technique for Engine Exhaust Streams", SAE Technical Paper Series No. 930079, pp. 45-57, Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA (1993)
- [14] B. Mewes, and J. M. Seitzman, "Soot volume fraction and particle size measurements with laser-induced incandescence", *Appl. Optics* **36**, 709-717 (1997)
- [15] S. Will, S. Schraml, K. Bader, A. Leipertz, "Performance characteristics of soot primary size particle measurements by time-resolved laser induced incandescence", *Appl. Optics* **37**, 5647-5658 (1998)
- [16] H. Geitlinger, Th. Streibel, R. Suntz, H. Bockhorn, "Two-Dimensional Imaging of Soot Volume Fractions, Number Densities and Particle Radii in Laminar and Turbulent Diffusion Flames", 27th Symp. (Int.) on Combust., pp. 1613-1621, The Combustion Institute, Pittsburgh (1998)
- [17] A.V. Filippov, M.W. Markus, and P. Roth, "In-situ characterization of ultrafine particles by laser-induced incandescence: sizing and particle structure determination", *J. Aerosol Sci.* 30:71- 87 (1999)
- [18] T. Lehre, B. Jungfleisch, R. Suntz, and H. Bockhorn, "Size distributions of nanoscaled particles and gas temperatures from time-resolved laser-induced-incandescence" *Applied Optics*, 42: 2021-2030 (2003)
- [19] R.J. Dowding, J.J. Stiglich, T.S. Sudarshan, "Synthesis and Consolidation of Nanoparticles" *Advances in powder metallurgy & particulate mater.*, v.-5-specialty mater.& composites, 45-48, (1994)
- [20] V. Hlavacek, J.A. Puszynski, "Chemical Engineering Aspects of Advanced Ceramic Materials", *Ind. Eng. Chem. Res.* 35:349-377 (1996)
- [21] J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble, *Verbrennung*, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1997)
- [22] I. Glassman, *Combustion*, Academic press, New York/London (1996)
- [23] M. Frenklach, H. Wang, in: *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, H. Bockhorn Ed., Springer Verlag, Berlin, pp. 165 (1994)
- [24] R.P. Lindstedt, T. Skevis, *Combust. Sci. Tech.* 125:73 (1997)
- [25] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, "Kinetic modelling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C2 hydrocarbons", *Combust. Flame*, 121:122-136 (2000)
- [26] G.M. Hidy, J. R. Brock: *The Dynamics of Aerocolloidal Systems*, Vol 1, Pergamon Press, Oxford (1970)

- [27] M. Frenklach, H. Wang, Proc. Combust. Inst. 18:1559 (1990)
- [28] H. Bockhorn, T. Schäfer in: : *Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models*, H. Bockhorn Ed., Springer Verlag, Berlin, pp. 253 (1994)
- [29] G. Michel, G. Staupendahl, G. Eberhardt, W. Vogelsberger, “*Ultrafine Ceramic Powder by Laser Evaporation and Nanosized Ceramic Particles by Laser Evaporation and Recondensation*”, Fine Solid Particles, 127-135 (1997)
- [30] E. Müller, Ch. Oestreich, M. Loogk, G. Staupendahl, K. Schindler, H.-D. Kurland, “*Mechanisms of the formation of ceramic nanoparticles by laser ablation*“ Proceedings PARTEC 2001, Contribution 9/17, pp.1-6 (2001)
- [31] G. Mie: *Annalen der Physik*, **25** (1908)
- [32] H.C. van de Hulst: *Light Scattering by small particles*, Wiley and Sons, New York (1957)
- [33] T. P. Jenkins, R. K. Hanson, “Soot Pyrometry by Using Mae”, Combust. Flame 126, 1669-1679 (2001)
- [34] T. Lehre, H. Bockhorn, B. Jungfleisch, R. Suntz, “Development of a Measuring Technique for Simultaneous In-Situ Detection of Nanoscaled Particle Size Distributions and Gas Temperatures”, Chemosphere **51**, 1055-1061 (2003)
- [35] D. R. Snelling, G. I. Smallwood, I. G. Campbell, J. E. Medlock, and Ö. L. Gülder, “Development and application of laser induced incandescence (LII) as a diagnostic for soot particulate measurements”, in *Proceedings of Advanced Non-Intrusive Instrumentation for Propulsion Engines* (AGARD, Neuilly, France, 1997) CP-598, pp. 23-21 to 23-29
- [36] C. Dasch, Opt. Letters, **9(6)**, 214 (1984)
- [37] G. J. Smallwood, D. R. Snelling, F. Liu, Ö.L. Gülder, “Clouds over Soot Evaporation: Errors in Modeling Laser-Induced Incandescence of Soot” J. Heat Transfer **123**:814-818 (2001).
- [38] D. R. Snelling, F. Liu, G. J. Smallwood, and Ö. L. Gülder, “Evaluation of the Nanoscale Heat and Mass Transfer Model of LII: Predication of the Excitation Intensity”, in *Proceedings of 34th National Heat Transfer Conference* (American Society of Mechanical Engineers, New York, NY, 2000), NHTC2000-12132, pp. 79-87
- [39] S. Schraml, S. Dankers, K. Bader, S. Will, and A. Leipertz, “Soot Temperature Measurements and Implications for Time-Resolved Laser-Induced Incandescence (Tire-LII)” Comb. Flame **120**, 439-450 (2000)

- [40] E. H. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*, Mc Graw-Hill, New York (1938)
- [41] J. R. Burke, D. J. Hollenbach, "The Gas-Grain Interaction in the Interstellar Medium: Thermal Accommodation and Trapping" *Astrophys. J.* **265**, 223-234 (1982)
- [42] B.J. McCoy, and C.Y. Cha, "Transport Phenomena in the rarefied gas transition regime", *Chem. Eng. Sci.* **29**, 381-388 (1974)
- [43] N. A. Fuchs, 1964. *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press, Oxford (Dover Publications, New York, 1989)
- [44] M. Hoffmann, W.G. Bessler, C. Schulz, H. Jander, "LII for soot diagnostics at high pressure", *Applied Optics* 42:2052-2062 (2003)
- [45] Landolt-Börnstein, 6th Edition, II5b, p. 238, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1968)
- [46] R. J. Thorn and G. H. Winslow, "Vaporization Coefficient of Graphite and composition of the Equilibrium Vapor", *J. Chem. Physics* **26**(1): 186-196 (1957)
- [47] H. R. Leider, O. H. Krikorian, D. A. Young, "Thermodynamic Properties of Carbon up to the Critical Point", *Carbon* **11**:555-563 (1973)
- [48] Landolt-Börnstein, 6th Edition, II2a, pp. 1 - 30, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1960)
- [49] B. J. Stagg, T. T. Charalampopoulos, "Refractive Indices of Pyrolytic Graphite, Amorphous Carbon, and Flame Soot in the Temperature Range 25° to 600°C", *Comb. Flame* **94**(4):381-396 (1993)
- [50] S. C. Lee, C. L. Tien, "Optical Constants of Soot in Hydrocarbon Flames". 18th Symp. (Int.) on Combustion, 1159-1166, The Combustion Institute, Pittsburgh (1981)
- [51] W. H. Dalzell, A. F. Sarofim, "Optical Constants of Soot and Their Application to Heat-Flux Calculations", *J. Heat transfer* **91**:161-169 (1969)
- [52] R. L. Vander Wal, M. Y. Choi, "Pulsed laser heating of soot: morphological changes", *Carbon*, 37:231-239 (1999)
- [53] B. Jungfleisch, „Bestimmung der Teilcheneigenschaften von Russpartikeln“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2002, ISBN 3-89820-494-4
- [54] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1986)

- [55] D. Pallaschke und S. Rolewicz: *Foundations of Mathematical Optimization - Convex Analysis without Linearity*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London (1997)
- [56] D.W. Marquardt, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11**:431-441 (1963)
- [57] J. A. Nelder, R. Mead, *Computer Journal*, **7**:308-313 (1965)
- [58] S. K. Friedlander, *Smoke, Dust, and Haze*, Oxford University Press (2000)
- [59] C. R. Shaddix, J.E. Harrington, K.C. Smyth, "Qualitative Measurements of Enhanced Soot Production in a Flickering Methane/Air Diffusion Flame", *Combust. Flame* **99**:723-732 (1994)
- [60] R.I. Vander Wal, K.J. Weiland, "Laser-induced Incandescence: Development and characterization towards a measurement of soot volume fraction", *Appl. Phys. B* **59**:445-452 (1994)
- [61] P.-E. Bengtsson, M. Alden, "Soot visualization strategies using laser techniques", *Appl. Phys. B* **60**:51-59 (1995)
- [62] J. Appel, B. Jungfleisch, M. Marquardt, R. Suntz, H. Bockhorn, "Assessment of Soot Volume Fractions from Laser-Induced Incandescence", *Proc. Comb. Instit.* **26**:2387-2369 (1996)
- [63] M. E. Case, D.L. Hofeldt, "Soot Mass Concentration Measurements in Diesel Engine Exhaust using LII", *Aerosol Sci. Tech.* **25**:46-60 (1996)
- [64] R. L. Vander Wal, Z. Zhou, M.Y. Choi, "Laser-Induced Incandescence Calibration via Gravimetric Sampling", *Combust. Flame* **105**:462-470 (1996)
- [65] Th. Klos, Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998)
- [66] Hamamatsu Instruction manual for streak camera C7770.
- [67] H. Bockhorn, F. Fetting, G. Wannemacher, H.W. Wenz, "Optical Studies of Soot Particle Growth in Hydrocarbon Oxygen Flames", 19th Symp. (Int.) on Combust., 1413-1420, The Combustion Institute (1982)
- [68] H. Bockhorn, F. Fetting, A. Heddrich, U. Meyer, and G. Wannemacher, "Particle Sizing of Soot in Flat Premixed Hydrocarbon Oxygen Flames by Light Scattering", *J. Aerosol Sci.* **19**, 591-602 (1988)
- [69] U. Wieschnowsky, H. Bockhorn, and F. Fetting, "Some New Observations Concerning the Mass Growth of Soot in Premixed Hydrocarbon Oxygen Flames", 22th Symp. (Int.) on Combust., 343-352, The Combustion Institute (1988)

- [70] F. Mauss, T. Schäfer, and H. Bockhorn, "Inception and Growth of Soot Particles in Dependence on the Surrounding Gas Phase", *Combust. Flame* **99**,697-705 (1994)
- [71] A. Heddrich, Dissertation, Universität Darmstadt (1986)
- [72] R. Suntz, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe (2000)
- [73] K.H. Homan, E. Ströfer, *Soot in Combustion Systems and its Toxic Properties*, (J. Lahaye and G. Prado, Eds.), p. 217, Plenum Press, New York (1983)
- [74] M. Hofmann, W. Bessler, C. Schulz, H. Jander, "Laser-Induced Incandescence for Soot Diagnostics at High Pressures", *Appl. Optics* **42**: 2052-262 (2003)
- [75] *Landolt-Börnstein*. 6th Edition, IV/4a, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967, pp. 878 – 882
- [76] K. P. Schug, Y. Mannheimer-Timnat, P. Yaccarino, I. Glassman, *Combust. Sci. Tech.* **22**:235 (1980)
- [77] Th. Streibel, Dissertation, Universität Karlsruhe (2003)
- [78] H. Bockhorn, H. Geitlinger, B. Jungfleisch, T. Lehre, A. Schön, Th. Streibel, R. Suntz, *PCCP* **15**: 3780-3794 (2002)
- [79] M. Hermle, Diploamarbeit, Universität Karlsruhe (2003)
- [80] J.E. McDonald, *J. Appl. Meteor.* **1**, pp.391 (1962).
- [81] S.S Krishnan, K.C. Lin, G.M. Faeth, "Optical Properties in the Visible of Overfire Soot in Large Buoyant Turbulent Diffusion Flames", *J. Heat Transfer* **122**: 517-524 (2000)
- [82] J. Winkler, B. Proft, „Vor UV schützen und selektiv blaues Licht streuen“, *Farbe & Lack* 107. Jahrgang **2**:28-33 (2001)
- [83] B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison- Wesley Publishing Company, Reading, MA, USA (1972)
- [84] C. Janzen, J. Knipping, B. Rellinghaus, P Roth, "Formation of silica-embedded iron-oxide nanoparticles in low-pressure flames", *J. Nanoparticle Research* **5**: 589–596 (2003).
- [85] M. Planck, „Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum“, *Annalen d. Physik* **4**:564-566 (1901)

Anhang

Herleitung der Antwortfunktion der thermischen Strahlung

In der LII Literatur finden sich widersprüchliche Angaben der Antwortfunktion der thermischen Strahlung nach Gl. (2-42). Die erste Formulierung dieser Funktion im Zusammenhang mit LII Experimenten geht auf Melton [8] zurück. Er gibt die Funktion mit

$$R(\lambda, t, r, T_g) = \pi^2 r^2 Q_{abs} \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp[hc / \lambda k_B T(t, r, T_g)] - 1} \quad (1)$$

an. Bei Filipov et. al. [17] findet sich hingegen:

$$R(\lambda, t, r, T_g) = 4\pi r^2 Q_{abs} \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp[hc / \lambda k_B T(t, r, T_g)] - 1} \quad (2)$$

Snelling et. al. [35] geben im Einklang mit Gleichung (2-42) in dieser Arbeit

$$R(\lambda, t, r, T_g) = 4\pi^2 r^2 Q_{abs} \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp[hc / \lambda k_B T(t, r, T_g)] - 1} \quad (3)$$

an. Zur Klärung dieser Widersprüche wird im folgenden die Antwortfunktion ausgehend von der Originalarbeit von Planck [85] hergeleitet.

Planck leitet die Energiedichte eines schwarzen Körpers pro Volumen- und Wellenlängeneinheit (Photonendichte) her:

$$\frac{dE}{dV d\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp[hc / \lambda k_B T(t, r, T_g)] - 1} \quad (4)$$

Nach Division von Gl. (4) durch 4π erhält man die Energiedichte pro Volumen-, Raumwinkel-, und Wellenlängeneinheit:

$$u_\lambda = \frac{dE}{dV d\lambda d\Omega} = \frac{2hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp[hc / \lambda k_B T(t, r, T_g)] - 1} \quad (5)$$

Betrachtet man nun einen Zylinder um einen Lichtstrahl in Raumwinkelrichtung $d\Omega$ mit der Länge cdt und dem Volumen $dV = dA c dt$ kann Gl. (5) umgeschrieben werden:

$$u_\lambda = \frac{dE}{cdA_\perp dt d\lambda d\Omega} \quad (6)$$

Die spezifische spektrale Intensität einer Welle pro Einheitsraumwinkel ist definiert durch

$$J^{\Omega} = \frac{dE}{dA_{\perp} dt d\lambda d\Omega} \quad (7)$$

Durch Vergleich von Gl. (7) und Gl. (6) erhält man den einfachen Zusammenhang zwischen u_{λ} und J^{Ω}

$$J^{\Omega} = u_{\lambda} \cdot c \quad (8).$$

Die spezifische spektrale Intensität, die eine infinitesimale Fläche dA im Winkel β zur Flächennormalen abstrahlt, vgl. Abb. 1, ergibt sich durch Multiplikation von J^{Ω} mit der projizierten Fläche $\cos(\beta)dA$.

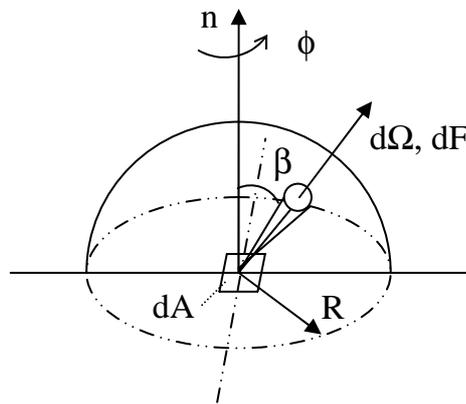


Abb. 1: Geometrie bei der Strahlung eines Flächenelementes

Die insgesamt pro Flächen- und Wellenlängeneinheit abgestrahlte Leistung ergibt sich durch Integration der auf den Raumwinkel bezogenen Intensität über den Halbraum:

$$J = \frac{dE}{dt d\lambda dA} = \int J^{\Omega} \cos(\beta) d\Omega = J^{\Omega} \int_0^{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin(\beta) \cos(\beta) d\beta d\phi = \pi J^{\Omega} \quad (9),$$

wobei

$$d\Omega = \frac{dF}{R^2} = \frac{R d\beta \cdot R \sin(\beta) d\phi}{R^2} = \sin(\beta) d\beta d\phi \quad (10)$$

Die spektrale thermische Strahlungsleistung einer Kugel mit schwarzer Oberfläche kann durch Integration von Gl. (9) über die Kugeloberfläche bestimmt werden:

$$P = \int_S J dA = 4\pi r^2 J = 4\pi^2 r^2 J^\Omega = 4\pi^2 r^2 c u_\lambda \quad (12)$$

Die gesuchte Antwortfunktion für die spektrale thermische Strahlungsleistung einer realen Kugeloberfläche mit $\varepsilon = Q_{\text{abs}}$ ergibt sich damit aus Gl. (12) entsprechend Gl. (3) bzw. Gl. (2-42) in dieser Arbeit. In der Formulierung von Melton nach Gl. (1) fehlt demnach ein Faktor 4 und in Gl. (2) nach Filipov fehlt ein Faktor π .

Lebenslauf

Persönliche Daten

Thilo Lehre
geb. am 19.04.1973 in Pforzheim
ledig

Berufstätigkeit

| | |
|-------------------|---|
| Seit 08/2004 | Robert Bosch GmbH, Feuerbach, Entwicklungsingenieur Produktbereich Abgassensoren |
| 05/2000 – 07/2004 | Universität Karlsruhe (TH), Engler-Bunte-Institut / Bereich Verbrennungstechnik, Wissenschaftlicher Angestellter |
| 03/2000 – 04/2000 | Universität Karlsruhe (TH), Institut für Chemische Technik, Wissenschaftliche Hilfskraft |

Studium

| | |
|-------------------|---|
| 29.02.2000 | Diplom-Ingenieur, Fachrichtung Chemieingenieurwesen |
| 10/1994 – 02/2000 | Universität Karlsruhe (TH), Studium des Chemieingenieur- wesens |
| 06/1999 – 12/1999 | Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Cambridge (USA), Diplomarbeit |

Zivildienst

| | |
|-------------------|--|
| 04/1993 – 07/1994 | Internationale Kindergruppe Ost, Stuttgart |
|-------------------|--|

Schule

| | |
|-------------|---|
| 26.05.1992 | Abitur am Theodor-Heuss-Gymnasium Mühlacker |
| 1983 – 1992 | Theodor-Heuss Gymnasium Mühlacker |
| 1979 – 1983 | Schiller Grundschule Mühlacker |