

ETH. DISS. NO 21677

Influence of Rotational Energy Transfer on Quantitative O₂ Laser-Induced Fluorescence Measurements in Flames

A dissertation submitted to attain the degree of

**Doctor of Science
(Dr. sc. ETH Zürich)**

presented by

Felix Grygier

Dipl.-Ing. Universität Stuttgart

born 27th of February, 1983

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Alexander Wokaun

Prof. Martin Quack

Dr. Alexey Denisov

2014

Abstract

Laser-induced fluorescence (LIF) is a widely used technique in combustion diagnostics due to its high detection sensitivity and its potential for 2-D and even 3-D applications. Commonly used diagnostic molecules are e.g. the OH radical for flame front detection or the NO radical for concentration or temperature measurements. Their spectroscopic properties and important collisional processes for quantitative LIF interpretation are well investigated. Despite of its predissociative nature, which is beneficial for high-pressure LIF as the signal is less affected by fluorescence quenching, the O₂ molecule is not often used and collisional processes relevant in combustion environments are not investigated to the same detail. One of the possible reasons is that a saturation effect of the LIF signal was observed when employing high energy lasers, which is not quantitatively understood. This saturation is the result of the competition of laser excitation and ground state rotational energy transfer (RET).

In this work, I introduce an experimental setup including a data acquisition routine and propose a kinetic model to investigate the saturation of O₂ LIF. Concerning the modeling, I show that a relatively simple three-level model provides the best agreement with experimental data. A comparison of this model to others, including a more detailed description of RET population exchange indicates why the three-level model better represents the experimental data. Quantitative analysis with the three-level model at different pressures and for different flame gas compositions indicates that the saturation of the O₂ LIF signal decreases with increasing pressure, although the dependence is not linear. In addition I found that the saturation depends on the flame gas composition, but not on the ro-vibronic transition in the investigated range. I show that the common O₂ simulation tools can be expanded to predict the saturation effect.

With respect to practical application of O₂ LIF, I propose the use of 2-D O₂ LIF to locate flame fronts in rich flames. The accuracy of this method is experimentally compared to traditionally used OH LIF and found to be identical. For quantitative spectral analysis I show that a non-negative matrix factorization method can successfully decompose an O₂ spectrum into its different vibronic contributions. From this decomposition, I can estimate an upper bound of the quenching cross section of excited B-state O₂ and show that quenching can be neglected for quantitative LIF investigations up to at least 10 bar.

Zusammenfassung

Die Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) ist eine weit verbreitete Diagnosetechnik in der Verbrennungsforschung. Ihre hohe Empfindlichkeit erlaubt bildgebende Verfahren bis hin zur dreidimensionalen Erfassung von Konzentrationsfeldern. Häufig wird in der LIF Diagnostik das OH-Radikal zur Visualisierung der Flammenfront angeregt. Das NO-Radikal kann mit LIF direkt in der Entstehung dargestellt werden und eignet sich zum Erfassen zweidimensionaler Temperaturfelder. Die spektroskopischen Eigenschaften beider Moleküle und die für quantitative LIF Messungen relevanten Stossprozesse sind eingehend untersucht und weitgehend bekannt. Obwohl das stark prädissoziierende O_2 Molekül sehr gut für quantitative LIF bei hohen Drücken geeignet wäre, da das LIF Signal nur wenig von Stosslöschung beeinflusst ist, wird es selten in der Flammendiagnostik genutzt. Die unter Flammenbedingungen auftretenden Stossprozesse sind weit weniger gut untersucht. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass ein Sättigungsprozess bei der Anregung mit starken Lasern beobachtet wurde, der bisher nur qualitativ beschrieben wurde. Diese Sättigung ist das Ergebnis aus dem Zusammenspiel von Laseranregung und Rotationsenergie Transfer (RET) im Grundzustand.

In dieser Arbeit beschreibe ich sowohl einen Versuchstand mit der dazugehörigen Messtechnik als auch ein kinetisches Modell um die Sättigung von O_2 LIF zu untersuchen. Bezüglich der Modellierung zeige ich, dass ein recht einfaches drei-Niveau-Modell die beste Übereinstimmung mit experimentell gewonnenen Daten aufweist. Ein Vergleich mit anderen Modellen, in denen auch der RET Populationsaustausch präziser beschrieben ist, liefert Erklärungen warum das drei Level Model die beste Übereinstimmung aufweist. Die quantitative Datenauswertung mithilfe des drei-Niveau-Modells zeigt, dass die Sättigung erwartungsgemäss mit steigendem Druck abnimmt. Unerwartet war, dass dieser Zusammenhang nicht linear ist. Erweiterte Messungen zeigen, dass die Sättigung von der Zusammensetzung des brennbaren Gasgemischs abhängt, aber innerhalb der untersuchten Bedingungen nicht von dem ro-vibronischen Übergang. Diese Ergebnisse nutze ich um ein gängiges Simulationsprogramm zu erweitern, das dann den Sättigungseffekt korrekt abbildet.

In einer praktischen Anwendung beschreibe ich die Möglichkeit 2-D O_2 LIF zur Lokalisierung von Flammenfronten unter fetten Verbrennungsbedingungen zu nutzen. Die

Genauigkeit dieser Methode erweist sich in Experimenten als gleichwertig verglichen mit traditioneller OH LIF.

Mithilfe einer nicht-negativen Matrix Faktorisierung zeige ich, dass ein O_2 Spektrum in seine vibratorischen Komponenten zerlegt werden kann. Diese Zerlegung ermöglicht es eine obere Grenze für den Querschnitt Stosslöschung des angeregten O_2 Zustands abzuschätzen. Es zeigt sich, dass Stosslöschung für Drücke bis mindestens 10 bar vernachlässigt werden kann.