# **INAUGURAL – DISSERTATION**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von Diplom-Chemiker Joachim Gronki aus Lübeck Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2003

# Quantitative Visualisierung der Gemischbildung, Verbrennung und Schadstoffbildung eines Dieselsprays in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Zelle durch multiple mehrdimensionale Laserdiagnostik

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wolfrum

Prof. Dr. Jochen Schirmer

# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Quantenmechanische Grundlagen der Laserdiagnostik	5
2.1.1 Laserinduzierte Fluoreszenz	5
2.1.2 Rayleigh-, Raman- und Mie-Streuung	12
2.1.3 Laserinduzierte Inkandeszenz	15
2.2 Kamera- und Lasersysteme	18
2.3 Der Dieselmotor und die dieselmotorische Verbrennung	23
2.4 Modellierung der Sprayverdampfung und Sprayverbrennung	
2.5 Datengetriebene Optimierung und Data Mining	34
2.5.1 Allgemeines	34
2.5.2 Entscheidungsbäume	
2.5.3 Neuronale Netze	
2.5.4 Assoziationsanalyse	40
3 Experimentelle Arbeiten	42
3.1 Ziele und Überblick	
3.2 Voruntersuchungen	46
3.3 Die Hochdruck-Hochtemperatur-Dieselsprayzelle	
3.4 Simultanmessung von Ruß-, Treibstoff- und NO-Konzentration	54
3.4.1 Allgemeines	54
3.4.2 NO-LIF	57
3.4.3 Rayleigh-Streuung und LII	58
3.5 Simultanmessung von Treibstoff-, Formaldehyd- und PAH-Konzentration	
3.6 Validierung durch Spektrometermessungen	67

3.7 Experimentelle Automatisierung und zeitliche Ablaufsteuerung	69
3.8 Quantifizierung	
3.9 Experimentelle Parameter	74
<ul><li>3.10 Weiterführende Experimente</li><li>3.10.1 Charakterisierung des UV-Absorptionsquerschnittes organischer Spezies</li></ul>	
motortypischen Temperaturbedingungen in Stoßwellenexperimenten	76
3.10.2 Charakterisierung der Fluoreszenzquantenausbeute organischer Spezies i	in einem
Verbrennungsmotor	78
4 Bildverarbeitung und Auswertung	80
4.1 Überblick	80
4.2 Elementare Bildkorrekturen	80
4.3 Korrektur von Absorptionseffekten	83
4.3.1 Messung der Absorption durch Photodioden	83
4.3.2 Bidirektionaler Ansatz	86
4.3.3 Iterative Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Ruß unter Ausnut	zung der
Spraysymmetrie	87
4.4 Korrektur von Beam Steering-Effekten	90
4.4.1 Einleitung	90
4.4.2 Algorithmus	91
4.4.3 Parameterschätzung und Leistungsfähigkeit der Streifenkorrektur	93
4.5 Temperatureinfluss	97
4.6 Auswertestrategien der Einzelexperimente und Fehlerabschätzungen	100
5 Ergebnisse	104
5.1 Überblick	104
5.2 Spektrale Emissionscharakteristik des Dieselsprays	105
5.2.1 Spektrale Untersuchungen in Sprayflammen aus reinem <i>n</i> -Decan	
5.2.2 Spektrale Untersuchungen in Sprayflammen aus dotiertem Kraftstoff	112

5.3 Kraftstoffverteilung	
5.3.1 Messung der Kraftstoffdichte durch Rayleigh-Streuung	
5.3.2 Messung der Kraftstoffkonzentration durch Tracer-LIF	
5.4 Rußbildung im Dieselspray	
5.5 Zündprozesse	
5.6 NO-Konzentration	142
5.7 Abhängigkeiten von experimentellen Parametern	145
5.8 Numerische Simulation und Modellvalidierung	149
5.9 Datengetriebene Modellierung und Assoziationsanalyse	
6 Zusammenfassung	
Literaturverzeichnis	
Publikationsliste	
Forschungsreisen	
Danksagungen	
	1=0
Anhang A: Software-Dokumentation	
Anhang A: Software-Dokumentation   A1: Synchronisierte Multi-Kamerasteuerung	179 179

## 1 Einleitung

Kein Segment des Pkw-Marktes wächst in Europa so schnell wie die Selbstzünderfraktion. Vor fünf Jahren entschieden sich lediglich 15 Prozent aller Neuwagenkäufer in Deutschland für einen Diesel, 2001 waren es bereits 35 Prozent, bis 2005 wird ein Marktanteil von 41 Prozent prognostiziert. Die Bundesrepublik liegt dabei im europäischen Mittelfeld. 66 Prozent der österreichischen und deutlich mehr als die Hälfte der belgischen, französischen und spanischen Pkw-Neuzulassungen waren 2001 Diesel-Fahrzeuge. Wichtigster Grund für diese Entwicklung scheint eine Veränderung des Diesel-Images zu sein. Galten die früher meist rauen, lauten und lahmen Selbstzünder-Motoren noch bis Mitte der achtziger Jahre als Antriebsquelle für Ackerschlepper oder Lkw, wird der Dieselantrieb heute als prestigeträchtiges Hightech-Produkt vermarktet, das Ökonomie und Kraftentfaltung verbindet. Der Trend wird angeschoben durch neue Direkteinspritzungstechnologien. Der Dieselmotor – wegen seiner Effizienz schon seit Jahrzehnten bevorzugtes Antriebssystem für kommerzielle Bodentransporte – gilt heute als *die* kurzfristige Lösung zur Verbrauchsenkung.

Der moderne, direkteinspritzende Dieselmotor zeichnet sich im Vergleich zum Benzinmotor durch eine bis zu 30% höhere Verbrauchseffizienz und einen dadurch verminderten CO<sub>2</sub>-Ausstoß aus. Dieselmotoren weisen aber eine erhöhte Emission an Ruß und Stickoxiden auf. In den letzten Jahren wurden verschiedene Strategien diskutiert, diesen Schadstoffausstoß zu reduzieren. Zum einen kommen sekundäre Maßnahmen in Betracht, wie Rußfilter und Oxidationskatalysatoren. Ihre flächendeckende Einführung ist augenblicklich Gegenstand öffentlicher Debatten. Zum anderen sind primäre Maßnahmen gefragt, welche die Schadstoffentstehung schon im Brennraum reduzieren. Diese umfassen sowohl die Auswahl günstiger Betriebsparameter, als auch konstruktive Maßnahmen wie z.B. Einspritztechnik und eine Optimierung des Brennraumdesigns. Dazu ist ein tieferes Verständnis der dem dieselmotorischen Verbrennungsprozess zugrundeliegenden mikroskopischen Vorgänge der Kraftstoffverteilung, des Kraftstoffabbrands und der Schadstoffentstehung notwendig. Voraussetzung hierfür ist die zuverlässige, experimentelle Beobachtung dieser Vorgänge vor und während des Verbrennungsvorgangs. Die Rußbildung in mit Kohlenwasserstoffen betriebenen Motoren, insbesondere Dieselmotoren, ist ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung. Die schwarzen Rußwolken der Dieselmotoren der achtziger Jahre sind zwar passé. Aber gerade die verbleibenden, unsichtbaren Feinpartikel (Durchmesser unter 2,5 µm) sind nach Überzeugung der Toxikologen ein Problem. Sie können bis zu hundert mal kleiner sein als rote Blutkörperchen und dringen leicht in nahezu alle Gewebe ein. Dieselmotoren gelten neben Hausheizungen und Industrie mit als die wichtigsten Emittenten solcher Feinstäube, die Atemwegs- und Herz-Kreislauf-Erkrankungen, aber auch Lungenkrebs zur Folge haben können. Der Bund Umwelt und Naturschutz (BUND) macht Dieselruß für jährlich 8000 Lungenkrebsfälle in Deutschland verantwortlich. Auch die Weltgesundheitsorganisation (WHO) bestätigt, dass städtische Partikelemissionen etwa 5 Prozent der Krebserkrankungen der oberen Atemwege ausmachen. [1-4]

Die Verbrennung des selbstzündenden Dieselsprays umfasst die turbulente Spray-Bildung (Aufbrechen der Flüssigkeit), die Tröpfchen-Verdampfung, die Zündung und die Verbrennung des gebildeten Dampfes. Die Analyse und Optimierung dieser Prozesse ermöglicht die Erfüllung strenger Emissionsbestimmungen, ohne dafür Motorleistung zu opfern. Die Aufklärung der komplexen Wechselwirkungen von turbulenter Strömung und Chemie ist eine besondere Herausforderung für Experiment und Modellierung. Ohne ihr detailliertes Verständnis ist die Durchführung hochoptimierter Verbrennungsprozesse in zukünftigen Dieselmotoren nicht denkbar. Für die *in-situ* Beobachtung der Mischungs- und Verbrennungsprozesse haben sich 2-dimensional abbildende laserdiagnostische Verfahren wie laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), elastische Lichtstreuung (Mie und Rayleigh) und laserinduzierte Inkandeszenz (LII) als leistungsfähige Werkzeuge erwiesen. Sie dienen der berührungsfreien, orts- und zeitaufgelösten Visualisierung und Quantifizierung von Treibstoff, Intermediaten des Verbrennungsprozesses und Schadstoffen wie Stickoxid und Ruß im Brennraum. Weitere Beobachtungsinstrumente sind Abgasuntersuchungen, Verbrauchs- und Leistungsanalysen.

Neben dem Experiment sind numerische Modelle und Hochleistungscomputer wichtige Entwicklungs- und Optimierungswerkzeuge. Die wesentlichen Schwierigkeiten in der Modellierung der dieselmotorischen Verbrennung bilden dabei die Verdampfung des Dieselsprays, die Vermischung von Luft und Treibstoff und die Wechselwirkung von turbulenten und chemischen Prozessen. Eine direkte Simulation des Gesamtprozesses unter Einschluss aller strömungsmechanischen, physikalischen und chemischen Details ist aufgrund der Vielzahl von Einflussgrößen, Skalen und freien Parametern noch nicht möglich. Heutige Modellansätze schließen eine zunehmende Zahl von Submodellen ein, die jeweils von den Grundlagen her entwickelt und durch das Experiment sorgfältig validiert sein müssen.

Einen grundlegenden anderen Modellierungsansatz stellt die datengetriebene Optimierung dar. Als Motivation für diesen auf experimentellen Daten statt auf physikalisch-chemischen Modellen basierenden Ansatz dient der hohe praktische Nutzen eines rein phänomenologischen Problemzugangs. Zwar erweitert dieser die physikalische Einsicht in die Detailvorgänge des Gesamtsystems Motor nur begrenzt. Doch der einzusetzende Aufwand an Arbeits- und Rechenzeit ist vergleichsweise gering. Als Stärke der datengetriebenen Optimierung kann dabei angesehen werden, dass ein Vergrößerung der Zahl der Parameter hilft, verborgene, bisher unbekannte Korrelationen aufzudecken, und somit ohne detaillierte Systemkenntnisse im Rahmen einer "Black-Box-Optimierung" das globale Optimum einer gewählten Zielgröße zu lokalisieren.

Die vorliegende Arbeit verfolgte mehrere Ziele. Der Zugang zu einer weltweit neuartigen Hochdruck- und Hochtemperatur-Zelle eröffnete die Möglichkeit, durch eine Vielzahl von laserdiagnostischen Experimenten Ausbreitung, Verdampfung und Verbrennung eines in den Brennraum injizierten Dieselsprays unter motortypischen Bedingungen zu untersuchen. Ein insgesamt sechsmonatiger Forschungsaufenthalt an der Göteborger Chalmers University of Technology (Schweden) erlaubte umfangreiche Messungen an diesem Versuchsträger. Treibstoffdampfverteilung, Rußkonzentration, Rußpartikelgröße sowie die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid (NO), polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und Formaldehyd (HCHO) in gezündeten und ungezündeten Dieselsprays konnten orts- und zeitaufgelöst vermessen werden. Zur zweidimensionalen Abbildung dieser Messgrößen kamen planare Rayleigh-Streuung, laserinduzierte Inkandeszenz (LII) und laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) an den Spezies NO, PAH und HCHO und erstmalig auch an der Markierungssubstanz 5-Nonanon in Betracht. Die experimentellen Anordnungen an der Sprayzelle wurden so ausgelegt, dass erstmalig eine simultane Messung von Rußvolumenbruch, Treibstoffdampfdichte, relativer NO-Konzentration und der Rußpartikelgröße  $D_{63}$  gelingen konnte. Die gleichzeitige Abbildung der beiden antagonistischen Spezies NO und Ruß ist dabei von großem Interesse für die technische Anwendung. Ein weiteres Forschungsziel war die ebenfalls simultane Abbildung der relativen Konzentrationen von HCHO, PAH und Treibstoff.

HCHO gilt als guter Indikator für das Vorliegen von sogenannten *kalten* Verbrennungsprozessen. PAHs sind bekannt als Grundbausteine und Vorläufer von Rußpartikeln. Die Rayleigh- und LII-Messungen zur Bestimmung der Treibstoffdampfdichte bzw. der Rußkonzentration wurden als quantitative Messungen ausgelegt. Die Konstruktion des Versuchsträgers und der experimentelle Aufbau ermöglichten es, alle Messungen an mehreren Positionen im Brennraum zeit- und ortsaufgelöst unter Variation verschiedener experimenteller Parameter durchzuführen, wie Umgebungsdruck, Temperatur, Injektionsdruck, zeitlicher Ablauf der Injektion, Typ der Einspritzdüse und Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungskammer. Neben zweidimensionalen *in-situ* Abbildungen eines Querschnitts des Dieselsprays sollten zudem spektral aufgelöste Messungen am brennenden Dieselspray verwirklicht werden.

Zur Identifizierung einer fluoreszierenden und für Dieselkraftstoff geeigneten organischen Markierungssubstanz wurden Vorabversuche in den Laboratorien des Physikalisch-Chemischen Instituts Heidelberg geplant. Für weitere Experimente zur Validierung der Göteborger Messungen und zur Quantifizierung der gemessenen Signalintensitäten standen Versuchsanlagen an der Stanford University (USA) und an der University of Michigan (USA) im Rahmen mehrmonatiger Austauschprogramme zur Verfügung.

Neben der Planung, Adaption und Durchführung dieser Experimente war es ein weiteres Ziel dieser Arbeit, Auswertestrategien für experimentelle Massendaten zu entwickeln. Die Befunde der laserdiagnostischen Messungen mussten durch neue, automatisierte Verarbeitungsroutinen raffiniert, ausgewertet und statistisch analysiert werden. Eine Kooperation mit dem Heidelberger Zentrum für interdisziplinäres wissenschaftliches Rechnen (IWR) bot darüber hinaus die Möglichkeit, neue Algorithmen der elektronischen Bildverarbeitung zu entwickeln.

Schließlich war auch die Modellierung der experimentellen Befunde Ziel der vorliegenden Arbeit. Eine Datenbank der umfangreichen Messergebnisse sollte erstellt und mit numerischen Simulationen europäischer Projektpartner verglichen werden. Unabhängig von dieser physikalischen Modellierung wurde im Rahmen des Heidelberger Graduiertenkollegs "Komplexe Prozesse: Modellierung, Simulation und Optimierung" eine datengetriebene Modellierung der Messdaten initiiert. Dafür wurden Data Mining-Techniken wie Entscheidungsbäume und Neuronale Netze vorgesehen.

## 2 Theoretische Grundlagen

#### 2.1 Quantenmechanische Grundlagen der Laserdiagnostik

Laserbasierte Diagnostik ist ideal geeignet, um schnelle Prozesse und flüchtige Spezies in Verbrennungsvorgängen berührungsfrei und unter hoher Orts- und Zeitauflösung zu untersuchen. Zur zweidimensionalen Abbildung von Schadstoffen und Intermediaten der Verbrennung von Dieselkraftstoff wurden in dieser Arbeit unter Hochtemperatur- und Hochdruckbedingungen planare Rayleigh-Lichtstreuung, planare laserinduzierte Inkandeszenz (LII) und planare laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) eingesetzt. Die Grundlagen dieser laserdiagnostischen Verfahren und die Spektroskopie einiger für diese Arbeit relevanter Moleküle sollen im folgenden beschrieben werden. Einen guten Überblick der Laserspektroskopie in Verbrennungsprozessen geben [5-8].

#### 2.1.1 Laserinduzierte Fluoreszenz

In der Verbrennungsdiagnostik findet die *laserinduzierte Fluoreszenz* (LIF) aufgrund ihrer hohen Sensitivität und der Möglichkeit zur selektiven Detektion von Minoritäten-Spezies in reaktiven Umgebungen häufig Anwendung. Die hohe Selektivität der LIF-Techniken lässt sich durch die gezielte Anregung bestimmter Moleküle mit abstimmbaren, schmalbandigen Laserlichtquellen und durch die Diskriminierung des emittierten Fluoreszenzlichts mit einer leistungsfähigen Detektions-Filtertechnik erreichen. Kurze Laser-Pulsdauern gewährleisten eine hohe zeitliche Auflösung, welche auch für schnelle, turbulente Untersuchungsobjekte "eingefrorene" Momentaufnahmen ermöglichen. Die Anwendung der LIF-Technik für die Untersuchung von reaktiven Systemen hat sich vor allem für sichtbare und ultraviolette Anregungswellenlängen bewährt [6,9,10]. Das einfachste Modell der laserinduzierten Fluoreszenz und für ein grundlegendes Verständnis dieses Prozesses ausreichendes Bild ist das sogenannte Zwei-Niveau-Schema (Abbildung 2.1).



**Abbildung 2.1**: Zwei-Niveau-Modell mit Absorption  $B_{12}$ , stimulierter Emission  $B_{21}$ , spontaner Emission  $A_{21}$ , Stoßlöschung  $Q_{21}$ , Prädissoziation P und Photoionisation W.

Das Zwei-Niveau-Modell beschreibt die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung durch Atome oder Moleküle mit Hilfe von lediglich zwei Quantenzuständen, einem energetisch tieferen *Grundzustand* und einem energetisch höheren, *angeregten Zustand*. Durch Anregung, beispielsweise durch die Photonen eines Lasers geeigneter Energie, geht das System vom Grundzustand in den angeregten Zustand über. Diesen Prozess nennt man induzierte Absorption, er wird durch die Energieaustauschrate  $b_{12}$  beschrieben.

Das System kann nach der Anregung seine Energie auf verschiedenen Wegen wieder abgeben. Die zwischen den beiden Niveaus möglichen Übergänge und die dazugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten sind in der Abbildung eingezeichnet.  $b_{21}$  entspricht der *induzierten Emission* und  $A_{21}$  der Geschwindigkeitskonstanten der *spontanen Emission* eines Photons. Diese spontane Emission eines Photons ist die sog. *Fluoreszenz*. Konkurrierend zur Fluoreszenz ist der Übergang in einen Triplett-Zustand (*intersystem crossing*) und anschließende *Phosphoreszenz*. Im Zwei-Niveau-Modell wird dieser Prozess jedoch nicht berücksichtigt.  $Q_{21}$  ist die Geschwindigkeitskonstante eines strahlungslosen Depopulationsprozesses des angeregten Zustands, der als *Stoßlöschung* (engl. *collisional quenching*) bezeichnet wird. Diese ist von der Art und Konzentration der umgebenden Teilchen abhängig. Weitere, strahlungslose Depopulationsvorgänge des angeregten Zustands sind die *Prädissoziation P* und die *Photoionisation W*, die den Zerfall eines angeregten Moleküls bzw. die Ionisation des Systems beschreiben.

Während  $A_{21}$  eine reine, teilchenspezifische Konstante ist, sind die Ratenkonstanten der induzierten Übergänge von der spektralen Intensität  $I_{\nu}$  des wechselwirkenden Strahlungsfeldes abhängig. Sie sind gegeben durch:

$$b_{12} = \frac{B_{12}I_{\nu}}{c}$$
$$b_{21} = \frac{B_{21}I_{\nu}}{c}$$

 $B_{12}$  bzw.  $B_{21}$  heißen *Einsteinkoeffizienten* der induzierten Absorption bzw. Emission und stellen, wie der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission  $A_{21}$ , eine intrinsische Eigenschaft der Teilchen und deren betrachteten Übergänge dar. *c* ist die Lichtgeschwindigkeit.

Das Zwei-Niveau-Modell ist für ein grundlegendes Verständnis der laserinduzierten Fluoreszenz gut geeignet. Zur Beschreibung der Fluoreszenzeigenschaften realer Systeme, insbesondere von Molekülen mit vielen Atomen, sind jedoch im allgemeinen mehr als zwei Quantenzustände relevant. Im folgenden sollen die Fluoreszenzeigenschaften der Spezies diskutiert werden, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Die Spektroskopie des NO-Moleküls ist sehr gut untersucht [11-22]. In Abbildung 2.2 ist das Potentialdiagramm des NO-Moleküls gezeigt. Die Bezeichnung der elektronischen Zustände folgt der üblichen Term-Notation [6,17], wobei die historisch bedingte Bezeichnung der Zustände in energetisch aufsteigender Reihenfolge (X entspricht dem Grundzustand, A dem ersten angeregten Zustand etc.) den Termsymbolen vorangestellt sind. Weiterhin werden die Zustände (Vibrations- und Rotationsquantenzahlen), im Rahmen der Namenskonvention, in der Art bezeichnet, dass die Quantenzahlen des elektronisch angeregten Zustands mit einem Strich, die des Grundzustands mit einem Doppelstrich gekennzeichnet werden. Für die Bezeichnung von Übergängen wird unabhängig von der Richtung des Übergangs (Absorption oder Emission) der angeregte Zustand vorangestellt, z.B. (v', v''). Die in der Abbildung eingezeichneten Pfeile kennzeichnen die Übergänge der etablierten NO-LIF Anregungsschemata NO D-X(0,1), A-X(0,0) und A-X(0,2).



**Abbildung 2.2**: Potentialdiagramm des NO [23]. Die Pfeile kennzeichnen die Übergänge der etablierten NO-LIF Anregungsschemata.

Bei 248 nm wird NO im  $O_{12}$ -Bandenkopf des A-X(0,2)-Bandes bei 247,94 nm angeregt (siehe Abbildung 2.3). Dabei werden mehrere Rotationslinien gleichzeitig erfasst. Die Komplexität, welche man bei gleichzeitiger Anregung mehrerer Übergänge erwarten würde, wird dadurch relativiert, dass die im Bandenkopf liegenden Rotationslinien sehr dicht beieinanderliegende Grundzustandsenergien ( $J^{\prime\prime} = 8.5 - 11.5$ ) aufweisen und innerhalb desselben Zweiges ( $O_{12}$ ) liegen.

Zur Detektion des emittierten Fluoreszenzsignals stehen zwei unterschiedliche Möglichkeiten zur Auswahl. Zum einen die Detektion der langwelligen Fluoreszenz-Emissionen [24] des A-X(0,3), (0,4) und (0,5)-Bandes, oder die kurzwelligen Emissionen des A-X(0,0) und (0,1)-Bandes. Die Detektion der kurzwelligen Fluoreszenz-Emissionen für NO-Messungen in direkteinspritzenden Motorsystemen weitaus besser geeignet, wie in [25] gezeigt wurde.



**Abbildung 2.3**: Fluoreszenzanregungsspektrum am NO A-X(0,2) Bandenkopf einer NOdotierten Bunsenflamme (1 bar, Anregung mittels frequenzverdoppeltem Farbstofflaser), aus [26].

Auch das Formaldehyd-Molekül ist spektroskopisch bereits gut untersucht [17,27], insbesondere der elektronische Übergang  $\tilde{A}^1A_2 - \tilde{X}^1A_1$ . Zu Details der Nomenklaturen mehratomiger Moleküle sei verwiesen auf [17]. Dort finden sich auch sowohl eine Beschreibung der sechs Normalschwingungen von HCHO, als auch Werte für eine Reihe bekannter Rotationskonstanten.

Die Lebensdauern der Schwingungszustände des elektronisch angeregten A-Zustands nehmen bei zunehmender Anregungsenergie aufgrund von Prädissoziation ab. Das Schwingungsband  $\tilde{A}^1A_2 - \tilde{X}^1A_1 4_0^1$  ist besonders gut geeignet für LIF Anwendungen. Es erstreckt sich von 352 nm bis 357 nm, sein Ursprung (Bandenkopf) liegt bei 353,20 nm. Formaldehyd-LIF in turbulenten Verbrennungsvorgängen wurde u. a. in [28,29] durch Anregung mit einem XeF-Lasersystem (vgl. Kapitel 2.2) am Bandenkopf durchgeführt. In dieser Arbeit wurde jedoch eine Nebenlinie des HCHO-Anregungsspektrums genutzt [30-32], die sich mit einem Nd:YAG-Laser anregen ließ. Ein Emissionsspektrum von HCHO nach Anregung bei 355 nm zeigt Abbildung 2.4. Einzelne Rotationslinien sind in diesem Fluoreszenzspektrum nur schwach aufgelöst. Zu erkennen sind mehrere Schwingungsübergänge.



**Abbildung 2.4**: Emissionsspektrum von HCHO nach Anregung des Übergangs bei 355 nm mit einem Nd:YAG-Laser in einer Methan-Luft-Diffusionsflamme aus [27]. Mehrere Schwingungsübergänge sind identifizierbar, die Rotationsfeinstruktur ist schwach zu erkennen. Es liegen Interferenzen von Raman-Streuung an unverbranntem Brennstoff vor.

Die Anregung organischer Molekülen durch Lichtabsorption im UV-Bereich geschieht durch Anhebung eines Elektrons in ein energetisch höher gelegenes Orbital. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses wird durch den wellenlängenabhängigen molekularen Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda)$  beschrieben und kann im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet werden. Den Anteil des Fluoreszenzprozesses an der Depopulation des angeregten Zustandes bezeichnet man als *Fluoreszenzquantenausbeute*. Übergänge werden nach den beteiligten Molekülorbitalen klassifiziert. Bei organischen Molekülen lassen sich die Orbitale durch Linearkombination von s- und p-Atomorbitalen beschreiben. Diese zerfallen dann in drei Hauptgruppen, die bindenden  $\sigma$  und  $\pi$  Orbitale, die antibindenden  $\sigma^*$  und  $\pi^*$  und die neutralen (nichtbindenden) *n* Orbitale. Die meisten organischen Moleküle haben abgeschlossene Schalen, wobei die höchsten besetzten Orbitale (*highest occupied molecular orbitals*, HOMO) bindende  $\sigma$ ,  $\pi$  oder neutrale Orbitale sind. Die niedrigsten unbesetzten Orbitale (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) sind gewöhnlich antibindende  $\pi^*$  oder  $\sigma^*$  Orbitale. Daraus ergeben sich folgende, typischerweise bei organischen Molekülen anzutreffende Übergänge [33]:

- $\pi \rightarrow \pi^*$ , z. B. bei Alkenen, Aromaten
- $n \rightarrow \pi^*$ , z. B. bei Substanzen mit Carbonylgruppen (Ketone, Aldehyde), Azo- oder Thiocarbonylgruppen
- $n \rightarrow \sigma^*$ , z. B. bei Aminen, Alkoholen
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , z. B. bei Alkanen.

Die laserinduzierte Fluoreszenz organischer Spezies kann in der Verbrennungsdiagnostik gezielt genutzt werden. Ketone und Aromaten werden bereits seit langem erfolgreich eingesetzt, um als Markierungssubstanz (engl. *tracer*) motorischen Kraftstoff im Laserlicht sichtbar zu machen. Als LIF-Marker kommen beispielsweise 3-Pentanon und Toluol infrage, die im Benzin-Modellkraftstoff *iso*-Octan verwendet werden [34-36]. Ketone zeigen nach Anregung im UV eine Fluoreszenz zwischen 300 und 550 nm. Diese Fluoreszenz geht auf den n- $\pi^*$  Übergang der Carbonylgruppe zurück. Das Fluoreszenzsignal der aromatischen Markerverbindung geht auf den  $\pi$ - $\pi^*$  Übergang der delokalisierten  $\pi$ - Elektronen zurück und liegt zwischen 250 bis 360 nm. Dieses Signal wird jedoch stark durch Stöße mit Sauerstoff gelöscht [33].

#### 2.1.2 Rayleigh-, Raman- und Mie-Streuung

Licht kann von Molekülen absorbiert oder emittiert werden, wenn die Resonanzbedingung  $\Delta E = \hbar \omega$  erfüllt ist. Licht aller Wellenlängen kann aber auch an Molekülen gestreut werden. Bei dieser sogenannten nichtresonanten Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie unterscheidet man zwischen Rayleigh- und Raman-Streuprozessen [37,38].

Die klassische Theorie zur Erklärung der Raman- und Rayleigh-Streuung basiert auf dem Ansatz, daß eine einfallende Lichtwelle  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$  in einem Molekül mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$  ein oszillierendes Dipolmoment  $\vec{p}_{ind} = \alpha \cdot \vec{E}$  induziert. Dieses überlagert sich mit einem permanenten Dipolmoment  $\vec{\mu}_0$  zu folgendem Gesamtdipolmoment:

$$\vec{p} = \vec{\mu}_0 + \alpha \cdot \vec{E}$$

Das zeitlich veränderliche Dipolmoment  $\vec{p}$  stellt wiederum eine Quelle für elektromagnetische Strahlung der Frequenz  $\omega_0$  dar. Man kann diesen Prozess also als Abstrahlung eines Hertz'schen Dipols auffassen, der durch das oszillierende elektrische Feld der einlaufenden Lichtwelle zur Schwingung angeregt wird. Dieser Prozess wird für kleine Streuzentren  $(d \ll \lambda)$  als Rayleigh-Streuung und für große Streuzentren  $(d > \lambda)$  als Mie-Streuung bezeichnet (siehe unten).

Im allgemeinen ist die Polarisierbarkeit  $\alpha$  zeitlich veränderlich:

$$\alpha = \alpha_0 + \cos(\omega_i t)$$

Zusätzlich zu elastisch gestreutem Licht (Rayleigh-Streuung) können frequenzverschobene Streulichtkomponenten auftreten. Man beobachtet Frequenz-Verschiebungen zu kleineren Energien (Stokes-Linien) und solche zu größeren Energien (Antistokes-Linien). Die Frequenz-Verschiebung ist dabei unabhängig von der Frequenz des eingestrahlten Laserlichts. Das abgestrahlte Licht unterscheidet sich vom eingestrahlten Licht durch die Energiequanten molekülinterner Schwingungs- und Rotationsübergänge. Dieser Prozess wird als Raman-Streuung bezeichnet. Abbildung 2.5 vergleicht diese beiden Streuprozesse schematisch.



Abstand zwischen den Kernen

Abbildung 2.5: Energieniveauschema der Rayleigh- und Raman-Streuprozesse.

Rayleigh-Streuung findet als elastische Streuung von Photonen an punktförmigen Streuzentren statt, wie zum Beispiel Molekülen, deren Ausdehnung *d* wesentlich kleiner ist als die Anregungswellenlänge:

$$d \ll \lambda$$

Für die Intensität  $I_{Ray}$  des Rayleigh-gestreuten Lichts in einen Raumwinkel  $\Omega$  gilt die folgende Gleichung:

$$I_{Rav} = I_{\lambda} \cdot n \cdot \Omega \cdot V \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{Rav}$$

Dabei ist  $I_{\lambda}$  die Intensität des einfallenden Lichts, *n* die Teilchendichte im Streuvolumen *V* und  $\sigma_{Ray}$  ein stoffabhängiger Rayleigh-Streuquerschnitt.  $\varepsilon$  stellt die Nachweiseffizienz des Detektionssystems dar. Aufgrund des elastischen Charakters des Streuprozesses (kein Energietransfer während der Streuung) liefert die Rayleigh-Streuung im spektroskopischen Sinn keine stoffspezifischen Informationen. Die Rayleigh-Streuung kann aber unter Verwendung des effektiven Streuquerschnitts für die vorliegende Gasmischung zur Messung der Gesamtdichte n = N/V aller Moleküle N in einem der Streuung ausgesetzten Volumenelement V verwendet werden. Ist die Gaszusammensetzung bekannt und der Druck konstant, kann mit Hilfe der Rayleigh-Streuung über das ideale Gasgesetz direkt die Temperatur bestimmt werden.

Der effektive Rayleigh-Streuquerschnitt  $\sigma_{Ray}$  eines Mehrkomponentensystems – wie es auch in dieser Arbeit vorlag – ist gegeben als Summe der molenbruchgewichteten Rayleigh-Streuquerschnitte  $\sigma_i$  der Spezies *i*, welche sich aus den optischen Brechungsindizes  $n_i$  bei Standardbedingungen berechnen lassen:

$$\sigma_{Ray} = \sum_{i} \chi_{i} \cdot \frac{4\pi (n_{i} - 1)^{2}}{N_{L}^{2} \cdot \lambda^{4}}$$

 $N_L$  ist die Avogadro-Konstante und  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Durch die  $\lambda^{-4}$ -Abhängigkeit der Rayleigh-Streuquerschnitte nimmt die Effizienz der Rayleigh-Streuung im UV-Bereich sehr stark zu.

Neben der Rayleigh-Streuung existiert ein weiterer elastischer Streuprozess, die Mie-Streuung. Mie-Streuung tritt an makroskopischen Streuzentren wie Aerosolen (Staubkörnchen oder Tröpfchen) auf, deren Ausdehnungen *d* in der Größenordnung der Anregungswellenlänge und darüber liegen:

$$d \ge \lambda$$

Sie kann als kohärente Anregung einer großen Zahl von Elementarstrahlern veranschaulicht werden. Die Streuleistung ist hier sehr viel größer als bei der Rayleigh-Streuung.

Spontane Raman-Streuung kann als inelastische (also frequenz-verschobene) Streuung an punktförmigen Streuzentren (z.B. Molekülen mit  $d \ll \lambda$ ) angesehen werden. Aufgrund ihrer Inelastizität liefert sie stoffspezifische Informationen, da jede Spezies, an der gestreut wird, eine signifikante Frequenzverschiebung bezüglich der Anregungswellenlänge besitzt. Spektral aufgelöst (beispielsweise durch einen Spektrometer) lassen sich Spezies identifizieren und Rückschlüsse auf ihre Konzentrationen ziehen. Für die Signalstärke des Raman-gestreuten Lichts  $I_{Raman}$  einer Spezies *i* in einen Raumwinkel  $\Omega$  gilt:

$$I_{Raman,i} = I_{\lambda} \cdot n_i \cdot \Omega \cdot V \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{Raman,i}$$

Dabei ist  $I_{\lambda}$  die Intensität des einfallenden Lichts,  $n_i$  die Teilchendichte der Spezies *i* im Streuvolumen *V* und  $\sigma_{Raman,i}$  der Raman-Streuquerschnitt der Spezies *i*. Der Raman-Streuquerschnitt ist im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung aufgrund der Boltzmann-Verteilung über die Vibrations- und Rotationsniveaus des streuenden Moleküls temperaturabhängig. Weiterhin ist der Raman-Streuquerschnitt um ca. drei Größenordnungen kleiner als der Rayleigh-Streuquerschnitt. Neben der spontanen Raman-Streuung tritt bei hohen Laserintensitäten stimulierte Raman-Streuung auf, die in dieser Arbeit zur Verschiebung einer Laserwellenlänge genutzt wurde [38,39]. Im stimulierten Raman-Prozess werden die einfallende Laserwelle und die durch die Ramanverschiebung erzeugten Wellen über das schwingende Molekül gekoppelt. Diese Wechselwirkung resultiert in der Emission intensiver, kohärenter Strahlung.

#### 2.1.3 Laserinduzierte Inkandeszenz

Die laserinduzierte Inkandeszenz (LII) beruht auf der Aufheizung von Rußpartikeln mit Hilfe eines hochenergetischen Lasers und der Detektion der von den glühenden Rußpartikeln emittierten thermischen Strahlung. 1984 schlug Melton vor, dieses Prinzip zur Rußdiagnostik zu verwenden und entwickelte ein Modell, welches den Zusammenhang zwischen dem Rußvolumenbruch und der emittierten Strahlung des Laser-aufgeheizten Rußes beschreibt [40].

LII hat sich zu einem verbreiteten Verfahren entwickelt, um Ruß in Verbrennungssystemen vom wohldefinierten Laborbrenner bis zu praktischen Anwendungen wie Dieselmotoren zu untersuchen [41-50]. Die einzigartigen Eigenschaften dieses Diagnostikverfahrens sind seine konzeptionelle Einfachheit und hervorragende Empfindlichkeit. Das detektierte LII-Signal ist etwa proportional zum lokalen Rußvolumenbruch [40]. Zunehmendes Interesse gewannen in den letzten Jahren Veröffentlichungen zur Bestimmung von Partikelgrößen mittels zeitaufgelöster LII (engl. *time resolved laser-induced incandescence*, TIRE-LII) [48,51,52]. Speziell Vander Wal beschäftigte sich mit Strukturänderungen der Rußpartikel während des LII-Prozesses [53,54].

Die emittierte Strahlung der aufgeheizten Rußteilchen kann in erster Näherung als Funktion der Temperatur durch die Planck'sche Schwarzkörperstrahlung ( $e_{\lambda,Planck}$ ) beschrieben werden.

$$e_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} e_{\lambda, Planck} = \varepsilon_{\lambda} \cdot \frac{8\pi hc}{\lambda^{5}} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

Dabei ist  $\varepsilon_{\lambda}$  die stoffspezifische Emissivität von Ruß. Das Strahlungsmaximum hängt von der Temperatur ab, wobei sich das Maximum mit steigender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Bei einer normalen rußenden Flamme werden Temperaturen von etwa 1500 – 2000 K erreicht. Das Emissionsmaximum liegt hier allerdings weit im Infraroten ( $\lambda_{max} \approx 1660$  nm), so dass der sichtbare Teil, das gelbe Leuchten, nur einen Bruchteil der eigentlich emittierten Strahlung ausmacht. Durch einen intensiven Laserpuls werden Rußpartikel auf ihre Verdampfungstemperatur um 4000 K erhitzt. Das Emissionsmaximum verschieb sich dadurch nach ca. 700 nm (Abbildung 2.6). Zudem nimmt die Gesamtemission aufgrund des Stefan-Boltzmann-Gesetzes ( $e_{\lambda,Planck,gesamt} \propto T^4$ ) um mehrere Größenordnungen zu.



**Abbildung 2.6**: Temperaturabhängigkeit der Planck'schen Schwarzkörperstrahlung. Abbildung entnommen aus [55].

Die exakte Modellierung der laserinduzierten Inkandeszenz ist jedoch weitaus komplexer, der Prozess ist bis heute nicht vollständig verstanden. Die Energiebilanz eines LII-angeregten Rußpartikels setzt sich aus Beiträgen der eingestrahlten Laserenergie, der inneren Energie, der Verdampfung, der abgestrahlten Energie und der Wärmeleitung zusammen [55-57]. Aufheizund Abkühlraten und die unter Laseranregung erreichte Maximaltemperatur hängen wesentlich von der Größe der Rußpartikel ab. Bei verschiedenen Detektionszeiten und Detektionswellenlängen leisten daher Rußpartikel unterschiedlicher Größe verschieden starke Beiträge zum messbaren LII-Signal. Der LII-Prozess weist nach [58,59] zudem Druckabhängigkeiten auf. Insbesondere unter den Hochdruckbedingungen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, ist die Abkühlrate der LII-angeregten Rußpartikel vergleichsweise hoch, was eine prompte Detektion unmittelbar im Anschluss an die Anregung erforderlich machte.

Das emittierte LII-Signal steigt mit wachsender Laserleistung zunächst an. Bei einer bestimmten Laserenergiedichte erreichen das LII-Signal und die Temperatur der Rußpartikel ein Maximum (ca. 4000 K). An dieser Stelle herrscht ein Gleichgewicht zwischen absorbierter Laserstrahlung und Verdampfung des Rußes. Man bezeichnet diesen Bereich maximaler LII-Intensität als *Plateauzone*.

#### 2.2 Kamera- und Lasersysteme

Excimerlaser gehören zur Klasse der Gaslaser. Laseraktives Medium sind Edelgashalogenide, die als sogenannte Excimere nur im elektronisch angeregten Zustand existieren. Diese werden direkt im Laser aus einer Edelgas/Halogen-Mischung durch Hochspannungsgasentladungen erzeugt [60]. Aufgrund der hohen Leistungen, welche für die Gasentladungen benötigt werden, können Excimerlaser nur gepulst betrieben werden. Die typischen Pulsdauern liegen um 20 ns. Mit den unterschiedlichen Excimeren werden verschiedene Wellenlängenbereiche zugänglich. In kommerziellen Systemen werden vorwiegend ArF (193 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm) und XeF (351 nm) eingesetzt. Abbildung 2.7 zeigt das schematische Potentialdiagramm des KrF. Der angeregte Zustand ist stark bindend, der elektronische Grundzustand ist nichtbindend. KrF im Grundzustand zerfällt innerhalb von 10<sup>-12</sup> s. Dieser schnelle Zerfall garantiert die für den Laserprozess wesentliche *Besetzungsinversion*.



Abbildung 2.7: Schematisches Potentialdiagramm eines KrF-Excimerlasers.

Der in dieser Arbeit verwendete Excimerlaser besteht aus zwei Laserröhren (Abbildung 2.8). Zunächst wird im *Oszillator* mit Hilfe eines Gitters ein schmalbandiger, aber niederenergetischer Laserstrahl erzeugt. Dieser wird in eine zweite Laserröhre, den *Verstärker*, geleitet. Durch dieses *injection locking* werden dem Verstärker die schmalbandigen Eigenschaften des Oszillatorstrahls aufgezwungen (*locking*). Gewöhnlich wird dabei der Verstärker mit einer instabilen Resonatoroptik (*Cassegrain-Optik*) betrieben, wodurch der injizierte Oszillatorstrahl innerhalb dreier Umläufe verstärkt und das gesamte aktive Volumen zur Verstärkung genutzt wird. Auf diese Weise lassen sich schmalbandige Laserpulse mit einer Energie von 250 mJ/Puls oder mehr (je nach Lasertyp) erreichen. Durch Änderung des Einfallswinkels am Gitter des Oszillators lässt sich die Wellenlänge des Excimerlasers abstimmen. Im Falle von KrF beschränkt sich der Abstimmbereich auf Wellenlängen von ca. 248–248,8 nm. Der Abstimmbereich muss für die Anregung von Stickoxid im NO A-X(0,2) O<sub>12</sub>-Bandenkopf bei 247,94 nm durch Entfernen der Resonatoroptik erweitert werden [26].



Abbildung 2.8: Aufbau eines zweistufigen, abstimmbaren Excimerlasers.

Nd:YAG-Laser haben sich im Bereich der Festkörperlaser als Standardwerkzeuge der Laserspektroskopie etabliert. Das Lasermedium ist hierbei ein mit Neodym dotierter Yttrium-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stab bestimmter Kristallisationsform ("Aluminiumgranat"), bei dem etwa 1% der Yttriumionen durch Neodymionen ersetzt sind. Als Pumpquelle dienen in der Regel Blitzlampen. Der energiereichste Übergang des Lasers emittiert im infraroten Spektralbereich bei einer Wellenlänge von 1064 nm [61]. Beim Nd:YAG-Laser handelt es sich um einen 4-NiveauLaser (Abbildung 2.9). Die Repetitionsrate solcher Lasersysteme ist bauartbedingt auf einige Hertz limitiert (optimale Leistung und Stabilität typischerweise bei 10 Hz). Um die Energie des Pulses zu verstärken, verfügt der Laser über eine Güteschaltung (engl. *Q-switch*), die durch eine Pockelszelle realisiert ist. Der Pockelseffekt bewirkt beim Anlegen einer Spannung an einen geeigneten Kristall eine Änderung von dessen Doppelbrechungseigenschaften, wodurch die Polarisation des Laserstrahls gedreht wird. So kann der Laserresonator wechselweise auf niedrige oder hohe Güte geschaltet werden, indem ein polarisationsselektiver Spiegel den Strahl im ersten Fall in eine Strahlfalle, im zweiten Fall auf den Auskoppelspiegel lenkt. Solange der Resonator auf niedrige Güte gestellt ist, kann sich im Resonator eine immer höhere Besetzungsinversion aufbauen. Wird die Güte hoch geschaltet, läuft der Laserstrahl im Resonator rundum, durch einen halbdurchlässigen Spiegel wird jedoch ein Teil der Laserintensität aus dem Resonator ausgekoppelt. So kann sich ein Puls mit einer Länge von bis zu etwa 10 ns ausbilden.



Abbildung 2.9: 4-Niveau-Schema des Nd<sup>3+</sup>-Ions im Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Gitter.

Mit Hilfe von optisch einachsigen, doppelbrechenden Kristallen (beispielsweise BBO, Beta-Bariumborat) können aus der Fundamentalen bei 1064 nm höhere Harmonische erzeugt werden [38]. Zunächst kann die Fundamentale in einem SHG-Kristall (second harmonic generation) verdoppelt und der hierdurch entstehende grüne Strahl (532 nm) durch weitere Mischung mit der Fundamentalen in einem THG-Kristall (third harmonic generation) ins Ultraviolette (355 nm) konvertiert werden.

Bildverstärkte Kameras (engl. *image intensified charge coupled device*, ICCD) ermöglichen eine zweidimensional aufgelöste Detektion sehr geringer Signalintensitäten, bis hinab zur

Einzelphotonendetektion vom ultravioletten bis zum nah-infraroten Spektralbereich (200– 800 nm). In Verbindung mit einem Spektrometer lassen sich eindimensional aufgelöste Emissionsspektren erfassen. Die hohe Signalsensitivität wird durch den in den Kameras integrierten Bildverstärker ermöglicht (Abbildung 2.10). Er besteht aus einer Photokathode zur Umwandlung der auftreffenden Signalphotonen in Photoelektronen. Diese werden in einer Mikrokanalplatte (engl. *micro channel plate*, MCP) nach dem Prinzip eines Sekundärelektronenvervielfachers verstärkt. Die austretenden Sekundärelektronen werden auf eine Phosphorschicht beschleunigt und verursachen dort Phosphoreszenz im grünen Spektralbereich. Die Gesamtverstärkung beträgt über 10<sup>4</sup> bei einer Photonen-Detektionswahrscheinlichkeit von ca. 0,1 bei 250 nm.

Das Phosphoreszenzlicht wird durch ein Faserbündel (engl. *taper*) auf einen CCD-Chip abgebildet. Er besteht aus einer Matrix lichtempfindlicher Halbleiterelemente, in denen die einfallenden Photonen einen Ladungstransport verursachen. Am Ende der Bildaufnahme werden die Ladungen zeilenweise ausgelesen und mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers in Bildinformationen umgesetzt.

Auf dem CCD-Chip sammeln sich auch ohne auftreffende Photonen Ladungen an. Dies erzeugt einen gewissen thermischen Untergrund der Bilder. Er kann durch Kühlen des Chips verringert werden. Zu diesem Zweck ist in der Kamera ein Peeltier-Element integriert, mit dem der Chip auf 5 bis 10°C abgekühlt werden kann.



Abbildung 2.10: Aufbau eines Bildverstärkers.

#### 2.3 Der Dieselmotor und die dieselmotorische Verbrennung

Durch die Entwicklung des ersten Verbrennungsmotors, der von E. Lenoir um 1860 konzipierten atmosphärischen Gasmaschine, wurde zum ersten Mal die Kraft der Verbrennung direkt zur Gewinnung von mechanischer Arbeit genutzt. Sie hatte einen Wirkungsgrad von 5%. N. A. Otto steigerte den thermischen Wirkungsgrad und senkte Gewicht und Volumen des Verbrennungsmotors durch die Einführung des Viertaktprinzips 1876. Der Viertakt- oder Ottomotor setzt ein Kraftstoff-Luft-Gemisch in vier Betriebsphasen um, dem Ansaugtakt, Kompressionstakt, Arbeitstakt und Auslasstakt. Der Ottomotor verhalf dem Verbrennungsmotor zum Durchbruch und stellt bis heute den größten Anteil der verwendeten Verbrennungsmotoren [62]. In den 1880er Jahren wurde von D. Clerk, J. Robson und K. Benz der Zweitaktmotor entwickelt, in dem die Auslass- und Ansaugprozesse gegen Ende des Arbeitstaktes bzw. zu Beginn des Kompressionstaktes integriert wurden. G. Daimler, W. Maybach und K. Benz bauten schließlich 1883–86 die ersten benzingetriebenen Fahrzeugmotoren. Rudolf Diesel entwickelte 1892 ein neues Konzept des Verbrennungsmotors, den dieselgetriebenen Kompressionszündungsmotor.

Im Dieselmotor wird flüssiger Kraftstoff in die heiße, komprimierte Verbrennungsluft eingespritzt und entzündet sich anschließend selbständig. Herkömmlicher Dieselkraftstoff besteht aus einer komplexen Mischung von Hunderten Kohlenwasserstoffspezies, von denen viele mehr als 10–15 Kohlenstoffatome besitzen. Dieselkraftstoff besitzt demzufolge keinen definierten Siedepunkt sondern einen Siedbereich zwischen 180 und 360 °C. Die Zündwilligkeit des Dieselkraftstoffs wird durch die sogenannte Cetan-Nummer (CN) angegeben. Je höher die Cetan-Nummer, desto einfacher erfolgt Selbstzündung des Kraftstoffs. Cetan (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) besitzt sehr gute Selbstzündungseigenschaften, ihm wird als Referenzwert eine Cetan-Nummer von 100 zugeordnet. Dagegen besitzt Methyl-Naphthalin eine Cetan-Nummer von 0. DIN 51601 spezifiziert eine minimale Cetan-Nummer von 45 für Dieselkraftstoffe.

Pkw-Diesel arbeiten zumeist als Viertaktmotoren. Reine Luft wird angesaugt. Für eine sichere Verbrennung ist ein Verdichtungsverhältnis von 17–23 erforderlich, nach der Zündung werden im Brennraum Drücke von 40–70 bar und Temperaturen von 700–950 K erreicht. Das hohe Kompressionsverhältnis ist wesentlich dafür verantwortlich, dass Dieselmotoren etwa 30% verbrauchseffizienter arbeiten als Benzinmotoren. Der Kraftstoff wird bei der Direkteinspritzung unter 1000–2000 bar in die hocherhitzte Luft injiziert. Der Treibstoffdruck wird

durch mechanische Hochdruckpumpen erzeugt und gelangt über Einspritzdüsen (Injektoren) direkt in den Brennraum. Bei der sogenannten Common Rail-Einspritzung werden mehrere Injektoren an einen gemeinsamen Druckbehälter (engl. *common rail*) gekoppelt. Die Einspritzdüsen können zudem elektronisch abgeriegelt werden, was eine zeitliche Steuerung und Partitionierung (z. B. Pilot-Injektionen) des Einspritzvorganges ermöglicht. Luft ist im Gegensatz zum Benzinmotor bei allen Betriebsbedingungen im Überschuss vorhanden (im globalen Mittel über den gesamten Brennraum). Deshalb und wegen der lokal sehr hohen Verbrennungstemperaturen entstehen bei der Dieselverbrennung vermehrt Stickoxide. Die kürzere Zeit der Gemischbildung (partiell vorgemischte, lokal sehr fette Flamme) und der ca. 13% höhere Kohlenstoffgehalt des Dieselkraftstoffs gegenüber Benzin erhöht auch den Ausstoß von Ruß.

Die Bildung von Rußpartikeln ist komplex [62-65]. Ruß im Brennraum eines Motors besteht aus Agglomeraten von bis zu einigen Hundert Nanometern Durchmesser, die eine Feinstruktur aus sphärischen Primärpartikeln von typischerweise etwa 20 nm Durchmesser aufweisen [48]. Die Rußbildung beginnt mit der Pyrolyse des Kraftstoffs und der Ausbildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs), die wiederum hauptsächlich aus dem einfacheren Baustein Ethin ( $C_2H_2$ ) hervorgehen. Die aromatischen Zwischenstufen kondensieren in der Ebene und lagern sich schließlich zu sphärischen Partikeln um, die an der Oberfläche weiter wachsen. Abbildung 2.11 stellt diesen Prozess schematisch dar und zeigt typische Partikelgrößen. Ein Großteil des in der dieselmotorischen Verbrennung gebildeten Rußes wird noch im Brennraum oxidativ abgebaut, doch ein signifikanter Restanteil entweicht mit den Verbrennungsabgasen in die Umwelt. Auf ihrer Oberfläche können andere Verbrennungsrückstände, hauptsächlich PAHs adsorbiert werden, die Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten.



**Abbildung 2.11**: Entstehung und Abbau von Ruß in der motorischen Verbrennung. Abbildung entnommen aus [66].

Die Mechanismen der Bildung von Stickoxiden in der motorischen Verbrennung wurden in der Vergangenheit detailliert untersucht [11,12,14-16,25,62,63,67-70]. Dieselkraftstoff enthält nur sehr wenig Stickstoff, Stickoxide gehen in der dieselmotorischen Verbrennung daher auf die Oxidation von Luftstickstoff zurück. Man kann drei Entstehungsmechanismen unterteilen, welche bei hohen Temperaturen (*thermisches NO*) bzw. bei niederen Temperaturen (*Promptes NO* und *NO aus Distickstoffoxid*) einsetzen. Die hohen Temperaturen der dieselmotorischen Diffusionsflamme (vgl. Kapitel 2.4) begünstigen vor allem die thermische NO-Bildung nach dem Zeldovich-Mechanismus [71]. Thermisches NO wird durch die Reaktion von molekularem Stickstoff mit atomaren Sauerstoff nach folgenden Elementarreaktionen gebildet.

$O + N_2 \rightarrow NO + N$	(R1)
------------------------------	------

$$N + O_2 \rightarrow NO + O$$
 (R2)

 $N + OH \rightarrow NO + H$  (R3)

Aufgrund der hohen Stabilität der Dreifachbindung des N<sub>2</sub>-Moleküls besitzt Reaktion (R1) eine außerordentlich hohe Aktivierungsenergie von 318 kJ/mol, was diese zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt macht [63]. Daher läuft die NO-Bildung erst bei sehr hohen Temperaturen (> 1700 K) ab, und verdankt diesem Umstand die Bezeichnung als *thermisches NO*. Entscheidende Faktoren für die Bildung von thermischem NO sind die Temperatur, das Brennstoff/Luft-Verhältnis und die Verweilzeit des Reaktionsgemisches unter hohen Temperaturen. Eine Reduzierung des über den thermischen Mechanismus gebildeten NO ist durch Temperatursenkung und/oder durch niedrige Konzentrationen eines der Reaktionspartner (z. B. Verwendung von reinem Sauerstoff statt Luft) möglich.

Der moderne, direkteinspritzende Dieselmotor zeichnet sich im Vergleich zum Benzinmotor durch eine bis zu 30% höhere Verbrauchseffizienz und einen dadurch verminderten CO2-Ausstoß aus. Dieselmotoren erreichen einen thermischen Wirkungsgrad von etwa 45%. Diesel-Motoren emittieren jedoch Ruß und es ist darüber hinaus nicht möglich, den Ausstoß von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) durch übliche Katalysatoren zu reduzieren. Der Brennverlauf im Dieselmotor lässt es nicht zu, durch konventionelle Maßnahmen Ruß- und Stickoxidemissionen gleichzeitig zu senken. Durch die Einspritzung flüssigen Dieselkraftstoffs wird im Brennraum Turbulenz erzeugt, die für die Durchmischung von verdampftem Kraftstoff und der umgebenden Luft verantwortlich ist. Das so aufbereitete brennbare Gemisch zündet entweder nahezu gleichzeitig oder verbrennt nach der Zündung sehr schnell unter vorgemischten Bedingungen. Es kommt daher kurzzeitig zu einer sehr starken Wärmefreisetzung. Die Verbrennung läuft danach im wesentlichen unter diffusiven Bedingungen (siehe Kapitel 2.4). Da thermische NO-Bildung eine sehr hohe Aktivierungstemperatur von etwa  $T_{NO} = 66900$  K [72] besitzt, nimmt sie bei hohen Temperaturen stark zu. Ruß wird dagegen vor allem in Gebieten fetter, sauerstoffarmer Mischung gebildet. Im späteren Verbrennungsverlauf unter magereren Umgebungsbedingungen, d. h. bei Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der Kraftstoff-Luft-Mischung, wird Ruß oxidativ abgebaut. Dadurch erscheinen die Ruß- und NO-Bildung zunächst entkoppelt. Dennoch ist es technisch schwierig, die Bildung beider Schadstoffe gleichzeitig einzuschränken. Eine Veränderung der Einspritzbedingungen führt beispielsweise zu einer Erhöhung des Turbulenzniveaus, einer besseren Durchmischung und begünstigt somit die Oxidation von Ruß. Gleichzeit steigt aber der Anteil der vorgemischten Verbrennung und im Brennraum werden höhere Maximaltemperaturen erreicht, was die Bildung von NO begünstigt. Andererseits kann durch die Rückführung von Abgas in den Brennraum die Maximaltemperatur der Verbrennung und damit die NO-Bildung gesenkt werden. Die Rußoxidation wird jedoch durch die Temperatursenkung zum Mageren hin verschoben und kann erst später erfolgen. Die gleichzeitige Verringerung der Emissionen von Ruß und Stickoxiden ist daher eine besondere Herausforderung bei der Entwicklung von Diesel-Motoren. Das vollständige Verständnis dieser komplizierten Vorgänge kann nur durch das Zusammenwirken von experimentellen und numerischen Methoden erreicht werden [73].

Neben NO, Ruß und PAH ist Formaldehyd (HCHO) eine bedeutsame Spezies, die bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen intermediär auftritt. Formaldehyd wird bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 400–800 K schon kurz nach der Einspritzung des Dieselsprays gebildet und ist an den ersten, einleitenden Verbrennungsschritten beteiligt. HCHO kann durch Oxidation von Methyl-Radikalen (CH<sub>3</sub>) oder durch Spaltung von Methoxy- (CH<sub>3</sub>O) oder Hydroxy-Methyl-Radikalen (CH<sub>2</sub>OH) gebildet werden. Bei Temperaturen oberhalb 1200 K wird HCHO sehr schnell in radikalischen Kettenreaktionen abgebaut [74,75], unter 1000 K ist es vergleichsweise stabil [76].

#### 2.4 Modellierung der Sprayverdampfung und Sprayverbrennung

Die Spray-Verbrennung umfasst zahlreiche Teilprozesse, die miteinander wechselwirken und deshalb meist nicht getrennt betrachtet werden können. Hierzu zählen die Spray-Bildung (Aufbrechen der Flüssigkeit), die Bewegung der Tröpfchen, die Tröpfchen-Verdampfung, die Zündung und die Verbrennung des gebildeten Dampfes [63]. Die Verbrennung eines Dieselsprays ist sehr komplex. Die Aufklärung der beteiligten interagierenden Teilprozesse ist eine Herausforderung für Experiment und Modellierung. Bevor laserbasierte abbildende Diagnostik die Anfertigung berührungsfreier Momentaufnahmen eines Querschnitts des brennenden Dieselsprays erlaubte, wurden verschiedene konzeptionelle Modelle zur Beschreibung des Verbrennungsvorganges in Dieselmotoren vorgeschlagen. Ein frühes Beispiel zeigt Abbildung 2.12. Dieses Modell ist typisch für verschiedene Modelle, die in den 1970er Jahren diskutiert wurden, als begrenzte Rechnerkapazitäten die Komplexität handhabbarer Modelle wesentlich stärker als heute limitierten. Es zeigt einen fetten Spraykern umgeben von schrittweise magerer werdenden Treibstoff/Luft-Mischungen, die durch Vermischung mit der Umgebungsluft entstehen.



**Abbildung 2.12**: Frühes Modell eines reaktiven Dieselsprays (Abbildung entnommen aus [77]).

Die Selbstzündung und Verbrennung des Dieselsprays ist heute als Zweischritt-Prozess erkannt [62,78-82]. In einer ersten, kalten Zündstufe werden Alkane des Dieselkraftstoffs in verzweigenden Radikalkettenreaktionen abgebaut [83,84]. Dabei werden insbesondere Alkyl-

Radikale mit Sauerstoff über Peroxi- und Ketoperoxi-Readikale zu Carbonyl- und OH-Radikalen umgesetzt. Steigt die Temperatur auf 750-900 K an, werden Vorläufer der Kettenverzweigung instabil. Das chemische Gleichgewicht wird auf die Seite der Edukte verschoben, wodurch der Kettenverzweigung die Grundlage entzogen wird [63]. In diesem Temperaturbereich gewinnen zudem Seitenreaktionen von Peroxi-Radikalen zu Olefinen oder Epoxiden an Bedeutung, welche die Radikalkettenreaktion zusätzlich inhibieren [83]. Der Stoffmengenumsatz und die Wärmefreisetzung während der ersten, kalten Verbrennungsphase sind insgesamt begrenzt. Mit der kalten Verbrennung gehen Chemilumineszenz-Emissionen von Formaldehyd und CH-Radikalen einher, die schon früh nach der Einspritzung beobachtet werden können [85]. Die zweite, heiße Zündung findet statt, wenn die Temperatur schließlich etwa 900 K überschreitet. Hier wird der Kraftstoff rasch durch Spaltung von Alkyl-Radikalen in β-Position zu kürzerkettigen Olefinen und weiteren Radikalspezies abgebaut. Die Kettenverzweigung wird hauptsächlich durch die Reaktionsfolge Kraftstoff +  $\cdot HO_2 \rightarrow \cdot R + H_2O_2$ und  $H_2O_2 \rightarrow OH + OH$  erwirkt, bei noch höheren Temperaturen schließlich durch die Reaktion  $\cdot H + O_2 \rightarrow \cdot O + \cdot OH$ . Die heiße Verbrennung des Dieselsprays setzt explosionsartig Wärme frei. Dadurch kommt es zu einem deutlichen Druckanstieg im Brennraum. Sie geht zudem mit Rußbildung und sichtbaren Flammenerscheinungen einher.

Die Kombination und Interaktion von Laserdiagnostik und numerischer Simulation der chemischen Reaktionskinetik erwirkte ein besseres Verständnis der Dieselverbrennung. Abbildung 2.13 zeigt ein konzeptionelles Spraymodell nach Dec [79]. Die Zeitachse ist in dieser Abbildung als Grad Kurbelwinkel nach Injektionsbeginn (° ASI, engl. *after start of injection*) eines Dieselmotors gegeben. 1° entspricht 139 µs. Nach der Injektion des flüssigen Kraftstoffstrahls vermischen sich Kraftstoff und Luft, gleichzeitig beginnt die Verdampfung des Kraftstoffs. Bei 3° erreicht der flüssige Spraykern seine maximale Eindringtiefe. Ungefähr zu dieser Zeit setz die kalte Verbrennung ein, die durch Chemilumineszenz-Emission beobachtet werden kann. Etwa bei 5-6° nimmt die Kraftstoffkonzentration rasch ab, die heiße Zündung findet statt. PAHs und schließlich Ruß werden gebildet. Eine quasi-stationäre Flamme bildet sich, deren Größe sich zwar weiterhin ändert, deren chemische und thermische Strukturen allerdings etwa konstant bleiben. An der Peripherie des Sprays bildet sich eine Diffusionsflammenfront aus. Hohe Rußkonzentrationen treten im führenden Teil des Spray-

kopfes auf. Rußpartikel in der Peripherie des Sprays sind größer als im Zentrum. Rußkonzentration und Partikelgröße nehmen zudem mit der Zeit zu.



**Abbildung 2.13**: Schematische Zeitsequenz eines Dieselsprays nach dem konzeptionellen Spraymodell von Dec [79] von 0,14 ms bis 1,4 ms nach Beginn der Einspritzung (1° Kurbelwinkel =  $139 \ \mu s$ ). Details siehe Text.

Abbildung 2.14 gibt einen Überblick der chemischen und thermischen Variationen in der quasi-stationären Verbrennungsphase nach [79]. Der Abstand zwischen Spritzloch der Injektionsdüse und der nächsten beobachtbaren Flammenerscheinung ist als sogenannte Abhebehöhe definiert. Der kalte Treibstoffstrahl vermischt sich mit heißer Umgebungsluft. In einer

fetten, vorgemischten Verbrennungszone wird diese Treibstoff/Luft-Mischung auf ca. 825 K aufgeheizt und chemische Reaktionen werden initiiert, die den gesamten lokal verfügbaren Sauerstoff aufbrauchen und ca. 15% der gesamten Verbrennungswärme freisetzen. Die Reaktionsprodukte dieser vorgemischten Verbrennung sind hauptsächlich CO und teiloxidierte Fragmente von Kohlenwasserstoffen. Zusammen mit unverbrannten Kraftstoffresten strömen die Produkte dieser ersten Teilverbrennung ins Innere des Spraypilzes und gelten dort als die Grundbausteine von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und damit von Rußpartikeln [64,65,86]. Der Spraypilz wird umgeben von einer Diffusionsflammenfront. Sobald Kraftstoff und bisherige Verbrennungsintermediate diese Zone erreichen, werden sie vollständig oxidiert und zu CO2 und Wasserdampf umgesetzt, den endgültigen Produkten der Sprayverbrennung. An der sauerstoff- und stickstoffreichen Diffusionsflammenfront herrschen hohe Temperaturen, die eine thermische NO-Bildung begünstigen. Hohe NO-Konzentrationen können nach diesem Modell also nur an der Peripherie des Kraftstoffsprays auf der mageren Seite der Diffusionsflamme erwartet werden. Die thermische NO-Bildung ist jedoch ein vergleichsweise langsamer Prozess, so dass signifikante NO-Konzentrationen möglicherweise erst spät in den heißen Restgasen nach Beendigung der Sprayverbrennung detektierbar sind [79]. Die Temperaturbedingungen und Spezieskonzentrationen im Inneren des Spraypilzes scheinen dagegen den Aufbau von Rußagglomeraten zu begünstigen. In der Diffusionsflamme wird Ruß anschließend wieder oxidativ abgebaut, insbesondere durch Reaktion mit OH-Radikalen [87].



**Abbildung 2.14**: Quasi-stationäre Verbrennungsphase nach dem konzeptionellen Spraymodell von Dec [79]. Details siehe Text.

Neben einem komplexen chemischen Geschehen ist die dieselmotorische Verbrennung durch Turbulenz gekennzeichnet. In technischen Verbrennungsprozessen wie der Dieselverbrennung liegt nahezu immer Turbulenz vor [88]. Zum einen beschleunigt Turbulenz den Mischungsprozess und somit die Verbrennung. Zum anderen setzen Verbrennungsvorgänge Wärme frei, die durch die thermische Expansion der Brenngase Turbulenz induzieren.

Eine detaillierte numerische Untersuchung von Strömungs- und Verbrennungsprozessen kann prinzipiell durch direkte numerische Simulationen (DNS) erfolgen, bei denen die Erhaltungsgleichungen, welche die Strömung beschreiben, mit hoher zeitlicher und räumlicher Auflösung diskretisiert gelöst werden. Im Fall der Verbrennung kommen darüber hinaus detaillierte Modelle für die chemische Reaktionskinetik sowie den molekularen Transport hinzu. Für die korrekte Beschreibung der Interaktion zwischen Flüssigkeit und Gasphase müssen Austauschprozesse wie Massen-, Impuls- und Energietransfer modelliert werden [89]. Sie werden durch einen Satz nichtlinearer gekoppelter partieller Differentialgleichungen höherer Ordnung (Navier-Stokes-Gleichungen) beschrieben [63]. Eine direkte Simulation des Gesamtprozesses der dieselmotorischen Verbrennung unter Einschluss aller strömungsmechanischen, physikalischen und chemischen Details ist jedoch aufgrund der Vielzahl von Einflussgrößen und freien Parametern noch nicht möglich. Heutige Modellansätze schließen eine zunehmende Zahl von Submodellen ein, die jeweils von den Grundlagen her entwickelt und durch das Experiment sorgfältig validiert sein müssen. Die wesentlichen Schwierigkeiten in der Modellierung der dieselmotorischen Verbrennung bilden dabei die Verdampfung des Dieselsprays, die Vermischung von Luft und Treibstoff und die Wechselwirkung von turbulenten und chemischen Prozessen.

Als ein physikalisch fundiertes Modell für die Simulation direkteinspritzender Dieselmotoren hat sich das Representative Interactive Flamelet-Modell (RIF-Modell) bewährt, das in dieser Arbeit in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Peters (RWTH Aachen) eingesetzt wurde. Der Grundgedanke des Flamelet-Modells ist die Trennung der numerischen Behandlung der Strömungsdynamik und der Beschreibung der chemischen Reaktionskinetik. Dabei wird angenommen, dass die chemischen Zeit- und Längenskalen viel kleiner sind als die entsprechenden turbulenten Skalen und die laminare Struktur der chemischen Reaktionszone von turbulenten Wirbeln nicht gestört wird. Diese kann durch die turbulente Bewegung lediglich ausgelenkt und gestreckt werden. Das RIF-Modell beinhaltet alle Phasen der in Dieselmotoren auftretenden Verbrennungsprozesse, die Selbstzündung, welche in den Ausbrand der partiell-vorgemischten Phase übergeht, die nachfolgende diffusionskontrollierte Verbrennung sowie die Bildung von Schadstoffen. Es können detaillierte Reaktionsmechanismen mit mehreren hundert Spezies und Reaktionen eingesetzt werden. In einer Vielzahl von Studien [90-96] konnte das Modell erfolgreich angewendet werden.

#### 2.5 Datengetriebene Optimierung und Data Mining

#### 2.5.1 Allgemeines

In den letzten zwei Jahrzehnten haben sich die Möglichkeiten, umfangreiche Daten jeder Art zu generieren und zu sammeln explosionsartig weiterentwickelt. Die technischen Neuerungen des sogenannten Informationszeitalters führten auch in der Wissenschaft zur Entstehung großer Datenbanken, wie beispielsweise zentraler elektronischer Kataloge chemischer Substanzen und Reaktionen, Datenbanken astronomischer Beobachtungen oder der Datensammlung des *Human Genome Database Project*. In der Laserdiagnostik haben die zunehmenden Kapazitäten von Massenspeichermedien, zweidimensionale, digitale Bildgebungsverfahren und die modernen Möglichkeiten einer rechnergesteuerten (halb-)automatisierten Versuchsführung zur exponentiellen Steigerung der zu analysierenden Datenvolumina geführt. In dieser Arbeit wurden Data Mining-Techniken eingesetzt, welche die Fähigkeit besitzen, den Forscher durch intelligente und automatische Routinen bei der Auswertung von Massendaten zu unterstützen.

*Data Mining* ist der nichttriviale Prozess der Identifikation gültiger, neuer, potentiell nützlicher und verständlicher Muster in (großen) Datenbeständen [97]. Data Mining-Werkzeuge wurden zur automatisierten Analyse großer Datenbestände entwickelt und erlauben das Erkennen von Mustern und Zusammenhängen, also das Gewinnen verwertbarer Informationen in Massendaten. Sie erzeugen aus Daten Vermutungen, sogenannte *Regeln*.

Nach [98] sollen hier folgende Grundbegriffe der Datenanalyse eingeführt werden. Eine *Datengesamtheit* beschreibt den vorliegenden Datenbestand oder die Lernmenge. Ein *Datenelement* ist ein Individuum dieser Menge, also ein Satz, eine Zeile, ein Tupel, Beispiel oder eine Einzelbeobachtung. Eine *Variable* ist ein Attribut, Merkmal, Feld oder eine Spalte eines Datenelements. Man unterscheidet *unabhängige* Variablen der Lernmenge und *abhängige* (vorherzusagende) Variablen.

Data Mining-Verfahren sind meist *datengetrieben*. Datengetriebene oder *datenorientierte* Verfahren leiten aus großen Datenmengen Modellparameter ab, welche sich auf die Analyse anderer Daten verallgemeinern lassen. Die datengetriebene Analyse beschreibt und verallgemeinert die Muster einer Datengesamtheit. Die *modellgetriebene* Datenanalyse geht hingegen von Hypothesen aus, die von einem einschränkenden Modell der Wirklichkeit abgeleitet

worden sind und konzentriert sich darauf, diese Hypothesen an einer Stichprobe zu prüfen. Modellorientierte Verfahren sind rechnerisch weniger aufwändig und erfordern weniger Daten als datengetrieben Verfahren. Sie setzen aber die Gültigkeit einschränkender Modellbedingungen voraus.



Abbildung 2.15: Aufgaben und Methoden des Data Mining (übernommen aus [99]).

Abbildung 2.15 unterscheidet vier verbreitete Anwendungen des Data Mining. Die *Segmentierung* bildet innerhalb einer vorliegenden Datengesamtheit Gruppen aufgrund von Ähnlichkeiten zwischen Datenelementen. Die *Klassifikation* ordnet Datenelemente der Datengesamtheit vorgegebenen Klassen zu. Die *Vorhersage* unterscheidet sich von der Klassifikation durch den Typ der vorherzusagenden Variable. Die Vorhersage liefert eine kontinuierliche (stetige) Variable, während Klassenvariablen diskret sind. Die *Assoziationsanalyse* schließlich entdeckt und quantifiziert Abhängigkeiten. Die wohl bekannteste Data Mining Anwendung ist eine Assoziationsanalyse, die sogenannte Warenkorbanalyse. Die Data Mining-Methoden (Abbildung rechts) werden unten im Detail vorgestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl modellgetriebene Verfahren (vgl. Kapitel 5.8) als auch datengetriebene Verfahren (vgl. Kapitel 5.9) eingesetzt, um den umfangreichen Datenbestand aus den durchgeführten laserdiagnostischen Messungen zu modellieren. Direkteinspritzende motorische Vorgänge, wie die Dieselsprayverbrennung, verfügen über eine große Zahl von Einflussgrößen und freien Parametern, von denen globale Eigenschaften wie Motor-

leistung, Energieeffizienz und Schadstoffbildung in komplizierter, nicht-linear gekoppelter Weise abhängen. Eine direkte Simulation des Gesamtprozesses unter Einschluss aller Parameter ist daher noch nicht möglich. Modellgetriebene Ansätze schließen eine zunehmende Zahl von Submodellen ein, die jeweils von den Grundlagen her entwickelt und sorgfältig experimentell validiert sein müssen. Die datengetriebene Optimierung bedient sich eines grundlegend anderen Ansatzes. Als Motivation für diesen auf experimentellen Daten statt auf physikalisch-chemischen Modellen basierenden Ansatz dient der hohe praktische Nutzen eines rein phänomenologischen Problemzugangs. Zwar erweitert dieser die physikalische Einsicht in die Detailvorgänge des Gesamtsystems Motor nur begrenzt. Doch der einzusetzende Aufwand an Arbeits- und Rechenzeit ist vergleichsweise gering. Dieser Aufwand ist beträchtlich, will man ein solch komplexes Problem der Sprayverdampfung und Sprayverbrennung unter Rußbildung in einem instätionären, überkritischen System in modellgestützten Verfahren modellieren. Als Stärke der datengetriebenen Optimierung wird dabei angesehen, dass ein Vergrößerung der Zahl der Parameter hilft, verborgene, bisher unbekannte Korrelationen aufzudecken und somit ohne detaillierten Systemkenntnisse im Rahmen einer "Black-Box-Optimierung" das globale Optimum einer gewählten Zielgröße zu lokalisieren. Zudem lassen sich sowohl Ansatz als auch Implementierung datengetriebener Verfahren vergleichsweise leicht auf andere experimentelle Gegebenheiten übertragen.

Vertiefende Informationen zu Anwendungen und Techniken datengetriebener Verfahren finden sich in [97,98,100-102].

#### 2.5.2 Entscheidungsbäume

Ein verbreitetes und anwendungsfreundliches Data Mining-Verfahren ist die *Regelinduktion*. Sie induziert aus einer Datengesamtheit *Entscheidungsbäume*. Ein Entscheidungsbaum ist eine Menge von hierarchisch verknüpften Regeln, deren schrittweise Abarbeitung eine Ausgangsfrage beantwortet. Die grafische Darstellung eines solchen Baums findet sich in Abbildung 2.16.



**Abbildung 2.16**: Beispiel einer Regelinduktion und Entscheidungsbaum aus [99]. Links sind die Datengesamtheit und deren zwei Variablen dargestellt. Rechts befindet sich der Entscheidungsbaum. Jeder Verzweigung liegt eine Regel zugrunde. Mit jeder Verzweigung wird die Datengesamtheit weiter klassifiziert, die Entropie in den Blattknoten nimmt ab, solange bis sich in jedem Knoten nur noch Vertreter jeweils einer der drei Zielklassen befinden.

Ziel bei der Erstellung eines Entscheidungsbaums ist es, die Reihenfolge und Klassifikationswerte der unabhängigen Variablen so festzulegen, dass der Baum auf möglichst wenigen Verzweigungsebenen alle Elemente der Datengesamtheit vorgegebenen Klassen zuordnet. Es gilt Kriterien zu finden, nach denen sich die Datengesamtheit sukzessive partitionieren lässt. Das Induktionsverfahren wählt auf allen Verzweigungsstufen jeweils jene unabhängigen Variablen als Verzweigungskriterien, die am meisten zur Klassifikation beitragen, solange bis die Blattknoten des Baums eine gewünschte Homogenität erreichen, d. h. möglichst nur noch Elemente einer Klasse enthalten.

Das Induktionsverfahren kann einen Entscheidungsbaum auf zwei verschiedene Arten generieren. Der *enumerative* Ansatz erzeugt alle möglichen Bäume und wählt dann den Baum mit den wenigsten Fragen (den "kürzesten" Baum). Dieser Ansatz findet zwar den kürzesten Baum, ist aber ineffizient. Der *heuristische* Ansatz generiert zunächst nur eine erste Baumebene und wählt dann die Verzweigungskriterien und –werte des nächsten Teilbaums. Schließlich fährt er rekursiv fort, bis die Blattknoten die gewünschte Homogenität aufweisen. Dieser Ansatz ist zwar effizient, findet aber nicht immer den bestklassifizierenden Baum. Als Gütekriterium für die auf jeder Verzweigungsebene erreichte Klassifikation kann die *Entropie* der Datenelemente in den einzelnen Blattknoten dienen. Sie nimmt mit zunehmender Klassifikation, d. h. mit zunehmender Verzweigung des Baums ab. Der *Klassifikationsgewinn* einer jeden Verzweigung berechnet sich aus der Differenz der Entropie des Blattknotens vor der Verzweigung und dem mit der Elementanzahl gewichteten Mittel der Entropien der Blattknoten nach der Verzweigung.

#### 2.5.3 Neuronale Netze

Neuronale Netze lernen an historischen Daten und wenden das Gelernte auf neue Daten an. Die Lernmethode orientiert sich an den Prinzipien biologischer Nervensysteme. Das Grundprinzip neuronaler Netze ist das Lernen aus Fehlern und die Verallgemeinerung des Gelernten auf neue Stichproben. Die kleinste Lerneinheit ist dabei eine idealtypische Nervenzelle, das *Neuron*.

Abbildung 2.17 zeigt das vereinfachte Bild einer biologischen Nervenzelle (oben links). Eine Nervenzelle ist eine Verarbeitungseinheit, die dem bekannten EVA-Schema eines Prozessors folgt (*E*ingabe, *V*erarbeitung, *A*usgabe). Ein Neuron ist eine lernfähige Verarbeitungseinheit, die Eingaben aus anderen Neuronen oder der Umwelt verarbeitet und an weitere Neuronen oder die Umwelt ausgibt. Ein *neuronales Netz* verbindet Neuronen numerisch, indem jedes Neuron aus mehreren Eingaben eine einzige Ausgabe an mehrere andere Neuronen oder die Umwelt berechnet. Der Aufbau künstlicher neuronaler Netze ist dabei wesentlich einfacher als jene biologischer Netze mit Millionen von Nervenzellen. Aufgabe des neuronalen Netzes ist es, die Werte der Eingabeneuronen solange modifiziert weiter zu geben, bis die Werte der Ausgabeneuronen einem gewünschten Kriterium entsprechen.



**Abbildung 2.17**: Neuronale Netze: Biologische Nervenzelle (oben links), allgemeines Modell eines einfachen neuronalen Netzes (oben rechts) und einstufige Architektur mit Gewichtungsfaktoren *g* (unten). Abbildungen entnommen aus [101].

Ein neuronales Modell besteht aus drei Komponenten: Die *Architektur* definiert die Zahl und die Verbindungen der Neuronen. Die *Transferfunktion* ordnet den gewichteten Eingaben eines Neurons genau eine Ausgabe zu. Der *Lernalgorithmus* passt anhand einer Lernmenge die Gewichte der Eingaben eines jeden Neurons iterativ an. Die Wahl dieser drei Komponenten wird vor allem von der Anwendung des neuronalen Modells, dem Datentyp der Eingabevariablen und der gewünschten Lerngeschwindigkeit bestimmt.

Ziel des Lernalgorithmus ist es, den Weg von den Eingaben (den unabhängigen Variablen) durch das neuronale Netz bis zur Ausgabe (zur abhängigen Variable) so zu wählen, dass jedes Individuum der Lernmenge optimal klassifiziert werden kann. Typische neuronale Netze bestehen aus einer Schicht von Eingabeneuronen, einer oder mehreren Schichten sogenannter verborgener Neuronen und einer weiteren Schicht von Ausgabeneuronen. Die Eingabeneuronen nehmen die Werte der unabhängigen Variablen auf. Diese werden durch *Gewichte* zuerst auf die verborgenen und dann auf die Ausgabeneuronen verteilt. Der Lernalgorithmus passt diese Gewichte solange an, bis die Differenz zwischen berechneten und tatsächlichen Werten der Lernmenge minimal wird.

Hauptvorteil des neuronalen Lernens ist seine Universalität. Neuronale Netze lassen sich auf fast alle Data Mining-Probleme anwenden (siehe Abbildung 2.15). Entscheidungsbaum-Verfahren zeichnen sich dagegen in Klassifikations- und Prognoseanwendungen durch ihre Plausibilität aus. Entscheidungsbäume können vom Anwender einfach nachvollzogen und sogar editiert werden. Im Gegensatz dazu sind weder die Methoden noch die Ergebnisse neuronaler Modelle für den Endbenutzer leicht einsehbar. Die mangelnde Nachvollziehbarkeit und Überprüfbarkeit durch den Anwender ist der Hauptnachteil in der praktischen Anwendung neuronaler Netze. Beide Verfahren sind grundsätzlich auf eine repräsentative, möglichst umfangreiche Lernmenge angewiesen. Da die datengetriebene Modellierung der Lernmengen im Gegensatz zu modellgestützten Verfahren nicht die Gültigkeit einschränkender Annahmen voraussetzt, können Data Mining-Techniken wie Entscheidungsbaum-Verfahren und neuronale Netze vergleichsweise leicht auf andere Lernmengen übertragen werden. Insbesondere können die in dieser Arbeit eingesetzten Techniken auch bei anderen (laser-)diagnostischen Experimente verwendet werden.

#### 2.5.4 Assoziationsanalyse

Assoziations-Verfahren identifizieren und quantifizieren Abhängigkeiten der Variablen innerhalb der Datengesamtheit. Basierend auf der Zählung von Häufigkeiten, mit denen Variablenwerte alleine oder in Kombination mit anderen Werten auftreten, generiert die Assoziations-Analyse Aussagen nach dem Muster "Wenn X Teil eines Ereignisses ist, dann ist auch Y Teil des Ereignisses in p Prozent der Fälle." Ein typisches Beispiel einer Assoziations-Analyse ist die Warenkorbanalyse. Sie untersucht Abhängigkeiten zwischen Produkten, die Kunden im Handel einkaufen. Ein Beispielergebnis wäre: "10% aller Kunden die Schuhe kaufen, haben auch Socken im Einkaufskorb". Dabei ist das *Ereignis* der Kauf eines Produktes. X und Y sind Produkte, die zusammen gekauft werden. In Analogie dazu kann im Datenbestand eines laserdiagnostischen Experiments beispielsweise eine hohe Rußbildung im brennenden Spray als zu untersuchendes Ereignis definiert werden. X und Y sind dann expe-

rimentelle Parameter, wie Umgebungsdruck oder Temperatur, die beim Auftreten einer starken Rußbildung gemeinsam wirksam waren.

Die Stärke einer Assoziation ist definiert als *Konfidenzfaktor*, der als relative Häufigkeit definiert ist, mit der *Y* auftritt unter der Voraussetzung, dass *X* bereits vorliegt. Der *Unterstützungsgrad* ist die Häufigkeit, mit der diese Kombination von *X* und *Y* in der Datengesamtheit vorkommt. Liegt beispielsweise eine Warenkorbanalyse vor mit einer Datengesamtheit aus 1.000.000 Kauf-Transaktionen, wobei 200.000 mal Schuhe und 20.000 mal Schuhe und Socken gekauft wurden, so hat die Regel "10% aller Kunden die Schuhe kaufen, haben auch Socken im Einkaufskorb" einen Konfidenzfaktor von 20.000/200.000 = 10% und einen Unterstützungsgrad von 20.000/1.000.000 = 2%. Eine verlässliche Assoziationsregel besitzt einen hohen Konfidenzfaktor und einen großen Unterstützungsgrad. Regeln mit hohem Konfidenzfaktor aber kleinem Unterstützungsgrad müssen dagegen mit Vorsicht interpretiert werden.

## **3 Experimentelle Arbeiten**

#### 3.1 Ziele und Überblick

Um die Ausbreitung, Verdampfung und Verbrennung eines Dieselsprays und die damit einhergehende Schadstoffbildung zu charakterisieren, wurden an einer Hochdruck- und Hochtemperatur-Zelle laserdiagnostische Techniken eingesetzt, die eine örtlich und zeitlich aufgelöste quantitative Messung der Treibstoffdampfverteilung und Rußkonzentration sowie der Rußpartikelgrößen und der relativen Konzentrationen von NO, PAH und Formaldehyd in gezündeten und ungezündeten Dieselsprays ermöglichten.

Bei diesen laseroptischen Verfahren handelte es sich um 2-dimensional abbildende *in-situ* Lichtschnitttechniken, die mit jedem Laserschuss eine Momentaufnahme aus einem Querschnitt des Dieselsprays lieferten. In vorliegenden Arbeit wurden planare Laser Rayleigh-Spektroskopie (Rayleigh-Streuung), planare laserinduzierte Inkandeszenz (LII) und planare laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) eingesetzt (vgl. Kapitel 2.1). Diese Techniken wurden an eine Hochdruck-Hochtemperatur-Dieselsprayzelle (vgl. Kapitel 3.3) an der Chalmers University of Technology in Göteborg (Schweden) adaptiert. Dabei konnten folgende Forschungsziele realisiert werden:

- Entwicklung eines Verfahrens zur zeitaufgelösten 2-dimensionalen Simultanmessung von Ruß-, Treibstoff- und NO-Konzentrationen und der Rußpartikelgröße *D*<sub>63</sub> am gezündeten und ungezündeten Dieselspray in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Common-Rail-Dieselspraysimulator unter motortypischen Bedingungen basierend auf LII, Rayleigh und NO-LIF-Techniken. Die Messungen von Ruß- und Treibstoffdampf-Konzentrationen erfolgte quantitativ. Siehe dazu Kapitel 3.4.
- Identifizierung von 5-Nonanon als neuartigen Fluoreszenz-Marker für Dieselkraftstoff und Einsatz dieses Markers am Dieselspray simultan mit zeitaufgelösten 2-dimensionalen Messungen der Konzentration von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und von Formaldehyd (Kapitel 3.5).

Erkenntnisse aus Voruntersuchungen in den Laboratorien des Physikalisch-Chemischen Instituts Heidelberg (Kapitel 3.2) und aus spektral aufgelösten Messungen am Dieselspray in Göteborg (Kapitel 3.6) konnten zur Auswahl und Prüfung der experimentellen Vorgehensweise herangezogen werden.

Alle Messungen wurden unter Variation verschiedener experimenteller Parameter durchgeführt, wie Druck, Temperatur, Injektionsdruck, zeitliche Injektionssteuerung, Typ der Einspritzdüse und Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungskammer. Eine Übersicht dazu findet sich in Kapitel 3.9.

Ergänzende Experimente zur Validierung der obigen Messungen und zur Quantifizierung der gemessenen Signalintensitäten wurden an der Stanford University (USA) und an der University of Michigan (USA) durchgeführt (Kapitel 3.10). Dabei wurden zusätzlich folgende Forschungsziele erreicht:

- Charakterisierung der temperatur- und druckabhängigen UV-Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften organischer Treibstoffmarker, insbesondere von 5-Nonanon, in Stoßwellenexperimenten und im Motor.
- Entwicklung einer LIF-basierten Technik zur quantitativen Abbildung des lokalen Treibstoff/Sauerstoff-Äquivalenzverhältnisses im Motor. Auf dieses Forschungsergebnis soll hier nicht weiter eingegangen werden. Es sei auf folgende Publikation verwiesen: [36].

In der Göteborger Dieselsprayzelle kamen zwei verschiedene Techniken zum Einsatz, um die lokale Treibstoffkonzentration im führenden Teil des Treibstoffstrahls zu messen, in dem der Treibstoff vollständig verdampft ist und der die Hauptverbrennungszone ausmacht. Das eine Verfahren basiert auf Rayleigh-Streuung des Laserlichts am Kraftstoffdampf, das andere auf LIF an einem mit einem Fluoreszenzmarker dotierten Kraftstoff.

2-dimensional aufgelöste Rayleigh-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 2.1.2) wurde bereits früher erfolgreich zum Studium von Verbrennungsvorgängen eingesetzt [103]. Rayleigh-Streuung wurde hauptsächlich verwendet, um Verteilungen von Temperatur oder Stoffmengendichte abzubilden, bevorzugt in Systemen, die einen örtlich invarianten effektiven Rayleigh-Streuquerschnitt aufweisen. Die elastische Lichtstreuung kann gut zur Messung von Speziesdichten genutzt werden, die einen im Vergleich zur Umgebung wesentlich größeren Streuquerschnitt besitzen, so dass der Beitrag der Umgebung am detektierten Streulicht vernachlässigt werden kann. Das gemessene Rayleigh-Signal ist dann proportional zur lokalen Dichte dieser Spezies. Die Kalibration des gemessenen Rayleigh-Signals wird durch vergleichende Messungen an der das Spray umgebenden Luft ermöglicht (Kapitel 3.8).

Organische Ketone werden bereits seit langem erfolgreich in der lasergestützten Diagnostik der motorischen Verbrennung eingesetzt (vgl. Abschnitt 2.1.1). Eine geeignete organische Markierungssubstanz (engl. tracer) kann über seine Fluoreszenzeigenschaften den motorischen Kraftstoff im Laserlicht sichtbar machen. Voraussetzung für die Quantifizierung dieses Fluoreszenzsignals ist die genaue Kenntnis der Temperatur- und Druckabhängigkeiten des Fluoreszenzsignals. Die Fluoreszenzeigenschaften einer organischen Spezies hängen dabei sowohl vom Absorptionsquerschnitt bei der Anregungswellenlänge als auch von der Fluoreszenzquantenausbeute ab. Als LIF-Marker wurden beispielsweise erfolgreich 3-Pentanon und Toluol im Benzin-Modellkraftstoff iso-Octan eingesetzt [34-36]. Das detektierte LIF-Signal ist proportional zur lokalen Markerkonzentration. Es wird vorausgesetzt, dass Treibstoff und Marker vergleichbare Verdampfungseigenschaften besitzen. Im Gegensatz zu aromatischen Markern (vgl. [104]) oder Exciplex Systemen (vgl. [105-107]) weisen ketonische Marker eine wesentliche geringere Empfindlichkeit gegenüber Stoßlöschung durch molekularen Sauerstoff auf. Bislang konzentrierte sich die Forschung auf LIF-Marker in niedrigen Siedebereichen, im wesentlichen zur Anwendung in Benzinmotoren. In der vorliegenden Arbeit wurde dagegen der hochsiedende ketonische Marker 5-Nonanon zum Einsatz im Diesel-Modelltreibstoff n-Decan gewählt (Kapitel 3.2). Die Quantifizierung des gemessenen LIF-Signals ist nur möglich, wenn die photophysikalischen Eigenschaften des LIF-Markers modelliert werden können. Um die Temperatur- und Druckabhängigkeiten des 5-Nonanon LIF-Signals abschätzen zu können, wurden ergänzende Messungen durchgeführt (Kapitel 3.6 und 3.10).

Die laserinduzierte Fluoreszenz von angeregtem NO (vgl. Abschnitt 2.1.1) wurde bereits erfolgreich in Benzin- und Dieselmotoren abgebildet [11-16]. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse zur günstigen Wahl von Anregungs- und Detektionswellenlänge flossen in diese Arbeit ein. Neu war allerdings das hier durchgeführte Experiment, NO und Ruß simultan abzubilden. Diese beiden Verbrennungsprodukte verhalten sich meist antagonistisch (vgl. Kapitel 2.1.1).

Formaldehyd-LIF (vgl. Abschnitt 2.1.1) in turbulenten Verbrennungsvorgängen wurde u. a. in [28,29] durch Anregung mit einem XeF Lasersystem durchgeführt. In dieser Arbeit wurde

jedoch eine Nebenlinie des HCHO Anregungsspektrums genutzt [30-32], die sich mit dem zur Verfügung stehenden Nd:YAG-Laser anregen ließ.

Laserinduzierte Inkandeszenz (LII, vgl. Abschnitt 2.1.3) hat sich zu einem verbreiteten Verfahren entwickelt, um Ruß in Verbrennungssystemen vom wohldefinierten Laborbrenner bis zu praktischen Anwendungen wie Dieselmotoren zu untersuchen [41-50]. Die einzigartigen Eigenschaften dieses Diagnostikverfahrens sind seine konzeptionelle Einfachheit und hervorragende Empfindlichkeit. Das detektierte LII-Signal ist etwa proportional zum lokalen Rußvolumenbruch [40]. Die Quantifizierung des gemessenen LII-Signals wurde durch vergleichende Messungen an einer statischen Brennerflamme ermöglicht (Kapitel 3.8). Die simultane Messung von Rayleigh-Streuung und LII ermöglicht die Bestimmung des lokalen gemittelten Rußpartikelgrößenparameters  $D_{63}$ .

#### 3.2 Voruntersuchungen

Vor Beginn der Dieselspray-Experimente an der Göteborger Hochtemperatur-Hochdruckzelle waren zwei Untersuchungen durchzuführen:

- Untersuchung des Diesel-Modellkraftstoffs *n*-Decan auf mit LIF-Messungen interferierende Emissionen, möglicherweise verursacht durch Verunreinigungen.
- Identifikation eines geeigneten LIF-Markers im Siedebereich von Dieselkraftstoff.

Zur Klärung dieser Fragestellungen eignete sich eine am PCI Heidelberg bereits früher entwickelte statische Druck-Temperatur-Zelle (Abbildung 3.1). An dem aus Stahl gefertigten Zellgehäuse sind vier seitliche Quarzfenster (d = 30 mm) angebracht. Durch einen mit einem Septum verschlossenen Zugang konnten Proben in den zylindrischen Innenraum gespritzt werden, wobei schnelles Verdampfen und Vermischen gewährleistet ist. Über einen weiteren Zugang konnten verschiedene Gasatmosphären zwischen 20 mbar und 1 bar bereitgestellt werden, die über eine regelbare elektrische Heizwendel am Zellgehäuse bis auf 475 K temperiert werden konnten. Eine Deuteriumlampe sowie Excimer- und YAG-Laserquellen ermöglichten im Verbund mit einem Imaging-Spektrometer die Untersuchung von Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren unter Anregung bei 248, 266, 276, 308, 312, 355, 532 oder 1064 nm. Weitere Details über Entwicklung und Einsatz der PCI Zelle finden sich bei [108] und bei [109].

Untersucht wurde zunächst der in Göteborg eingesetzte Diesel-Modellkraftstoff *n*-Decan (*VWR International, n*-Decan zur Synthese, Reinheit >95%). Ein LIF-Emissionsspektrum an *n*-Decan zeigte bei Anregung im UV (266 nm) keine Fluoreszenzaktivität (Abbildung 3.2). Die wegen ihrer besonders rußenden Verbrennung zunächst ebenfalls diskutierte Kraftstoffmischung aus 70% *n*-Decan und 30%  $\alpha$ -Methyl-Naphthalin wurde verworfen, da die Gasphasenspektren eine starke Absorption des UV Lasers, eine mit einem möglichen Fluoreszenzmarker überlappende LIF-Emission zwischen 300 und 400 nm und eine starke Empfindlichkeit der LIF-Emissionen gegenüber der Anwesenheit von Sauerstoff (Stoßlöschung) zeigten (Abbildung 3.3).



Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau an der statischen Druck-Temperatur-Zelle des PCI Heidelberg

Zur Identifikation eines geeigneten LIF-Markers für Dieselkraftstoffe wurde eine Reihe möglicher Kandidaten getestet. Als Auswahlkriterien dienten eine chemisch-strukturelle Ähnlichkeit zu den bewährten LIF-Markern für Benzinkraftstoffe, ein Siedepunkt im Siedebereich von Dieselkraftstoff (180–360 °C), die kommerzielle Verfügbarkeit im Litermaßstab und geeignete spektroskopische Eigenschaften. Folgende aliphatische Ketone und Aromaten wurden in der statischen PCI Zelle untersucht: 4-Propylcyclohexanon, 4-Ethylcyclohexanon, 2-Decanon, 5-Nonanon, 2-Undecanon, Cyclohexandion, Naphthalin, Anthracen und ortho-Terphenyl (alle Firma *Merck*, Reinheitsgrad zur Synthese).



**Abbildung 3.2:** Fluoreszenzspektrum Gasphase *n*-Decan, Anregung bei 266 nm bei 200 °C in 1 bar Stickstoff. Das Signal bei 266 nm ist elastisch gestreutes Laserlicht. Es sind keine LIF-Signale zu beobachten, weder vom *n*-Decan Dampf (chemische Reinheit >95%), noch von möglichen thermischen Zersetzungsprodukten (Zeitserie von 4 bis 10 min nach Injektion in die Kammer).

Zur Untersuchung der Absorptions- und LIF-Emissionscharakteristika dieser Substanzen eignete sich eine Zelltemperatur von 200 °C. Es wurde eine ggf. nötige Verdünnung der Proben in *n*-Decan und ein geeignetes Injektionsvolumen ermittelt. Die Zeitspannen bis zur vollständigen Verdampfung der injizierten Proben wurden individuell bestimmt. 5-Nonanon und 2-Decanon wiesen unter vergleichbaren Umgebungsbedingungen und bei gleicher Konzentration die stärksten LIF-Emissionen auf. Abbildung 3.4 gibt die Absorptions- und Fluoreszenzbanden dieser beiden Spezies wieder. 5-Nonanon wurde als aussichtsreichster Kandidat für LIF-Marker-Messungen an der Göteborger Hochdruck-Hochtemperatur-Zelle ausgewählt.



Abbildung 3.3: Fluoreszenzspektrum Gasphase  $\alpha$ -Methyl-Naphthalin in *n*-Decan (1:100), Anregung bei 266 nm bei 200 °C in 1 bar Stickstoff (links) und in Gegenwart von Sauerstoff (rechts, Gesamtdruck konstant 1 bar). Es ist eine starke LIF-Bande des Aromaten zwischen 300 und 400 nm zu beobachten. Die LIF-Signalstärke nimmt mit steigender Sauerstoffkonzentration durch Stoßlöschung ab. Die Intensitätsskalen der LIF-Spektren links und rechts sind nicht vergleichbar.



**Abbildung 3.4:** Fluoreszenzspektren Dieselmarker Gasphase, Anregung bei 276 nm bei 200 °C in 1 bar Stickstoff (links) und zugehörige Absorptionsspektren (rechts, aus [109]). Das Maximum der LIF-Banden liegt um 320 nm, das der Absorptionsbanden um 265 nm.

#### 3.3 Die Hochdruck-Hochtemperatur-Dieselsprayzelle

Die in den folgenden Kapiteln 3.4 bis 3.9 beschriebenen Experimente wurden an einem Dieselspray unter motortypischen Bedingungen in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Zelle an der Chalmers University of Technology Göteborg (Schweden) durchgeführt. In der Göteborger Versuchszelle wurden Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen durch Heizen von komprimierter Luft erzeugt. Die Druckzelle war zylindrisch, der Innendurchmesser der Strömungsführung betrug 107 mm. Abbildung 3.5 zeigt zwei Aufrisse der Zelle. Vier große ovale Quarzfenster (10,0 cm hoch, 4,2 cm breit) dienten als optische Zugänge für Laser und Kameras. In der Außenwand der Zelle saßen 30,0 mm dicke Quarzglasfenster (*Quarz Europa*, Geestecht, mit Vitonringen gegen Stahlgehäuse der Zelle abgedichtet). Deckungsgleich mit diesen saßen im Messingmantel der inneren Strömungsführung 2,0 mm dünne Suprasil-I-Fenster (*Scientific-Lab. Glass*, Löberöd, Schweden).



**Abbildung 3.5:** Schema der Hochdruck-Hochtemperatur-Zelle zur Simulation dieselmotorischer Bedingungen. Der laseroptische Versuchsaufbau ist lediglich vereinfacht angedeutet und wird weiter unten im Detail beschrieben.