

Experimentelle und theoretische Untersuchung
gepulster Mikrowellenplasmen zur
Abgasreinigung
in Gemischen aus Stickstoff, Sauerstoff
und Stickstoffmonoxid

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktor-Grades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt

von

Andres Pott

aus

Heiligenhaus

Düsseldorf 2002

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. J. Uhlenbusch

Koreferent: Prof. Dr. D. Reiter

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 05. 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufbau der Plasmaquellen	9
2.1	Die gepulsten Mikrowellenentladungen	9
2.1.1	2.46 GHz-Entladung	10
2.1.2	3.0 GHz-Entladung	16
2.1.3	9.5 GHz-Entladung	20
2.1.4	Hybrid-Entladung	20
2.2	Das Gasversorgungssystem	25
2.2.1	Mischung der synthetischen Abgase	27
2.2.2	Strömung in den Entladungsrohren	28
2.2.3	Entsorgung stickoxidhaltiger Abgase	30
2.3	PC-Steuerung und Messwerterfassung	31
3	Diagnostik	33
3.1	Elektrische Messungen	34
3.1.1	Messung der absorbierten Leistung	34
3.1.2	Bestimmung der elektrischen Feldstärke und der Wandverluste	35
3.2	Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung	37
3.2.1	Grundlagen des CARS-Prozesses	38
3.2.2	Polarisation 3. Ordnung $\mathbf{P}^{(3)}$	39
3.2.3	Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$	42

3.2.4	Spektrales Verhalten der CARS-Signale	43
3.2.5	Sättigung von CARS-Signalen	45
3.2.6	Polarisations-CARS	47
3.2.7	Berechnung von CARS-Spektren für verschiedene Gase	48
3.2.8	Auswertung von CARS-Spektren durch Anpassung eines Theoriespektrums an das Messspektrum	54
3.2.9	Beschreibung des CARS- und PolCARS-Experiments	57
3.2.10	Justage und Kalibrierung des CARS-Experiments .	61
3.3	FTIR-Spektroskopie	62
3.3.1	Aufbau der Messvorrichtung	63
3.3.2	Auswertung der Messspektren	64
3.4	Messung der Elektronendichte in der DBE	64
3.5	Intensivierte Kurzzeit-CCD-Kamera	67
4	Modellierung	69
4.1	Modellierung der plasmachemischen Vorgänge	70
4.1.1	Kinetik der Elektronen	72
4.1.2	Vibrationskinetik	76
4.1.3	Kinetik der elektronisch angeregten Zustände und der chemischen Reaktionen	81
4.2	Zündvorgang in der 3.0 GHz-Entladung	82
4.2.1	Beschreibung des Zündmodells	85
4.2.2	Der Poisson-Solver	88
4.2.3	Monte-Carlo Simulation der Elektronenbewegung . .	94
4.2.4	Berechnung der Elektronendichteverteilung	102
4.2.5	Berechnung der Ionenbewegung	104
4.2.6	Überprüfung des Modells	106
5	Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit der Model- lierung	107
5.1	2.46 GHz-Entladung	108
5.1.1	Vorversuche	108
5.1.2	Frequenzstabilisierung durch Injection-Locking . . .	110

5.1.3	Plasmen in reinem Stickstoff	111
5.1.4	Plasmen in N ₂ /O ₂ /NO–Gasgemischen	116
5.2	3.0 GHz–Entladung	129
5.2.1	Zündvorgang	130
5.2.2	Optische Beobachtung der Plasmaentwicklung	135
5.2.3	Temperaturen und Dichten in der 3.0 GHz–Entladung	151
5.2.4	Stickoxidreduktion	161
5.3	9.5 GHz–Entladung	167
5.3.1	Stickoxidreduktion	168
5.4	Hybrid–Entladung	169
5.4.1	Betriebsparameter und Zündung der DBE	170
5.4.2	Stickoxidreduktion	175
5.5	Vergleich der Quellen	177
5.6	Vergleich mit anderen Arbeiten	179
5.6.1	Mikrowellenentladungen	179
5.6.2	Barrierenentladungen	180
5.6.3	Coronaentladungen	181
6	Optimierung der 3.0 GHz–Mikrowellenentladung mit Hilfe eines plasmachemischen Modells	183
6.1	Einfluss von Pulsdauer und –form	184
6.1.1	Auswirkung des Restpulses	185
6.1.2	Variation der Dauer der Zündphase	187
6.2	Skalierbarkeit der Entladung	190
7	Zusammenfassung	195

Kapitel 1

Einleitung

Plasmaverfahren gewinnen in der industriellen Produktion zunehmend an Bedeutung und sind aus einigen Bereichen der Hochtechnologie heute nicht mehr wegzudenken. Auch im alltäglichen Leben kommen in steigendem Maße Produkte zum Einsatz, deren Herstellung nur mit Plasmaverfahren gelingt oder in denen Plasmen erzeugt werden.

Für die moderne Mikroelektronik stellen auf Plasmen basierende Verfahren eine Schlüsseltechnologie dar. Man schätzt, dass etwa 60 % der Investitionskosten von über 2 Mrd. Euro für eine Fabrik zur Herstellung von Mikrochips der nächsten Generation auf den Erwerb und die Installation von plasmatechnologischen Anlagen entfällt [34]. Das präzise Ätzen heutiger Mikrochips mit Strukturbreiten deutlich unter einem Mikrometer sowie das sich anschließende Aufbringen von Schichten lässt sich mit konventionellen naßchemischen Verfahren nicht mehr bewerkstelligen.

Das Aufbringen funktioneller Schichten auf Werkstoffe (auch PECVD = “plasma enhanced chemical vapour deposition” genannt) reicht jedoch weit über den Bereich der Mikroelektronik hinaus. Solche Schichten können z.B. die Härte von Werkzeugen erhöhen (Nitridierung, Diamantschicht) und Kunststoffoberflächen kratzfest machen. Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet ist auch die Entspiegelung optischer Bauteile, wofür sehr gleichmäßi-

ge Schichten erforderlich sind, deren Dickschwankungen klein gegen die Wellenlänge des verwendeten Lichts sein müssen.

Plasmen bieten nicht nur die Möglichkeit, Schichten auf Oberflächen aufzubringen, sondern können gezielt deren Eigenschaften verändern. Beispielsweise können Stoffe wie z.B. Baumwolle so vorbehandelt werden, dass Farbstoffe besser an ihnen haften oder aber auch so, dass sie Wasser abweisen.

Lichtquellen stellen ein sehr umfangreiches Anwendungsgebiet von Plasmen dar. So werden auf Gasentladungen basierende Laser heute neben der Forschung in zahlreichen industriellen Anwendungen (Laserschneiden, Laserschweißen) und zunehmend in der Medizin (z.B. Korrektur der Sehschärfe) angewendet. Gasentladungslampen haben aufgrund ihres mehrfach höheren Wirkungsgrades konventionelle Glühlampen in vielen Bereichen (z.B. Straßenbeleuchtung) nahezu vollständig verdrängt und bieten durch gezielte Wahl der lichtemittierenden Stoffe die Möglichkeit, das Emissionsspektrum an die jeweiligen Erfordernisse anzupassen. Der auf der Braunschen Röhre basierende Fernsehapparat bekommt zunehmend Konkurrenz von sogenannten Plasmadisplays, in denen jeder Bildpunkt durch drei dielektrische Barrierenentladungen realisiert ist.

Ein weiteres Anwendungsgebiet, dass in den letzten zehn Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat, ist die Beseitigung von Schadstoffen [64]. Neben Stickoxiden und Schwefeloxiden betrifft dies vorwiegend schädliche, teilweise krebserregende Kohlenwasserstoffe (VOC = “volatile organic carbons”). Letztere fallen in der Abluft bei vielen industriellen Prozessen an, z.B. in Lackierereien. Auch die Sterilisation von medizinischen Geräten und die Abtötung von Keimen, z.B. in Krankenhäusern oder in der Lebensmittelindustrie mit Plasmaverfahren, wird untersucht. Die Entfernung von Staub- und Rußpartikeln aus der Flugasche von Kohlekraftwerken sowie von Feinstaub in der Metall-, Papier- und Zementindustrie mittels Coronaentladungen wird bereits seit vielen Jahren erfolgreich praktiziert. Die sogenannten Elektrofilter erreichen Abscheidegrade von bis zu 99.9 % und bewirken einen wesentlich geringeren Druckabfall als vergleichbare Gewebefilter.

Ein weiterer Anwendungsbereich befasst sich mit der Produktion von Stoffen mit besonderen Eigenschaften, z.B. ultrafeinen Pulvern mit Korngrößen im Submikrometerbereich [13], die für die Herstellung von Keramiken mit besonderen Eigenschaften benötigt werden.

Neben weiteren – hier nicht genannten – Bereichen stellt die Realisierung der kontrollierten Kernfusion das wohl ehrgeizigste Ziel einer Plasmatechnologie dar, welche die dauerhafte und von fossilen Brennstoffen unabhängige Energieversorgung der Menschheit sicherstellen soll.

Bei einem Großteil der oben genannten Anwendungen kommen nichtthermische Plasmen zum Einsatz, deren Gastemperatur nahe der Raumtemperatur liegt und die somit auch für die Behandlung wärmeempfindlicher Stoffe (z.B. Kunststoffe) geeignet sind. Die Elektronen besitzen hingegen Temperaturen weit über 10000 K und sorgen so für die Bildung angeregter Spezies, weshalb solche Plasmen trotz ihrer geringen Gastemperatur chemisch sehr aktiv sein können. Für die Plasmaerzeugung kommen vorwiegend induktiv oder kapazitiv gekoppelte Hochfrequenz(HF)–, Barrieren–, Corona– oder Mikrowellenentladungen zum Einsatz. Um Forschungsergebnisse an den weit verbreiteten kapazitiv gekoppelten HF–Entladungen besser vergleichen zu können, wurden Referenzquellen entwickelt [28], mit denen eine Vielzahl von Wissenschaftlern arbeiten.

Mikrowellenanregung bietet einige Vorteile für die Erzeugung von Prozessplasmen. Das Fehlen von Elektroden vermeidet Verunreinigungen des Plasmas durch abgetragenes Elektrodenmaterial, so dass beispielsweise hochreine, defektarme Schichten erzeugt werden können. Die im Vergleich zur Plasmafrequenz der Ionen hohe Mikrowellenfrequenz hilft die bei Oberflächenbehandlungen oftmals unerwünscht hohen Potenziale am Übergang Plasma/Festkörper zu vermeiden, so dass die Ionen mit niedrigen Energien (~ 10 eV) auf die Oberfläche treffen, was für die Erzeugung/Bearbeitung defektempfindlicher Schichten eine notwendige Voraussetzung ist. Andererseits ist die Erzeugung ausgedehnter, homogener “milder” Plasmen ($d > 10$ cm) mit Mikrowellen schwierig. Großflächige Entladungen werden z.B. zur Behandlung von Wafern mit 30 cm Durchmesser benötigt. Eine Verbesserung der Situation bewirkt die resonante Einkopplung der

Mikrowellen unter Verwendung eines Magnetfelds (Elektron–Zyklotron–Resonanz–Entladung). Diese Entladungen erlauben einen Betrieb noch bei sehr kleinen Gasdrücken bis weit unter 1 Pa.

Die Weiterentwicklung und Optimierung auf Plasmen basierender Verfahren ist von hohem wirtschaftlichen Interesse (s.o.) und erfordert ein detailliertes Verständnis der in diesen Plasmen ablaufenden Vorgänge. In der Vergangenheit wurden Plasmaverfahren meistens mit einem “trial and error” Verfahren ohne Kenntnisse der ablaufenden Prozesse verbessert. Die vorliegende Arbeit soll am Beispiel der Stickoxidreduktion mit Mikrowellenentladungen eine systematische experimentelle und theoretische Untersuchung des Plasmazustands vornehmen. Die Reduktion von Stickoxiden gewinnt dabei zunehmend im Zusammenhang mit dem Automobil an Bedeutung, da die aufgrund ihres geringeren Kraftstoffverbrauchs favorisierten direkteinspritzenden Diesel– und Ottomotoren im Gegensatz zu konventionellen Ottomotoren mager, d.h. mit Luftüberschuss betrieben werden. Unter diesen Bedingungen vermögen herkömmliche Drei–Wege–Katalysatoren die im Abgas vorhandenen Stickoxide nicht effizient zu reduzieren. Das Problem besteht darin, dass in einer oxidativen Umgebung selektiv eine Spezies reduziert werden muss. Die Anwendung plasmachemischer Verfahren stellt eine interessante Alternative zur Verwendung von NO_x –Speicherkatalysatoren dar, die auf extrem schwefelarmen Kraftstoff angewiesen sind.

Bei der plasmachemischen Stickoxidreduktion gibt es zwei unterschiedliche Ansätze: Das vorwiegend im Abgas enthaltenen Stickstoffmonoxid (NO) kann im Plasma zu Stickstoffdioxid (NO_2) oxidiert werden, welches dann mittels selektiver katalytischer Reduktion mit z.B. Ammoniak (NH_3) reduziert wird. Auf dielektrischen Barrierenentladungen oder Coronaentladungen basierende Verfahren, die diesen Pfad nutzen, haben annähernd Serienreife erlangt [37]. Ein Problem besteht jedoch darin, dass die benötigten Reduktionsmittel (NH_3 beispielsweise in Form von Harnsäure) bereitgestellt werden müssen. Dieses Problem ließe sich vermeiden, wenn es durch geeignete Wahl der Entladungsparameter gelingt, die Reduktion von NO unmittelbar durch das Plasma herbeizuführen. Diese Zielrichtung wird in

der hier vorliegenden Arbeit verfolgt.

Für die Anwendung zur Abgasreinigung kommen nur Plasmaquellen in Frage, die bei Atmosphärendruck und darüber betrieben werden können, wie beispielsweise dielektrische Barrierenentladungen [37, 44, 80], Mikrowellenentladungen [41, 55, 68, 88], Coronaentladungen [43, 62] oder photogetriggerte elektrische Entladungen [73].

Während es mittlerweile viele Arbeiten auf dem Gebiet der Barrieren- und der Coronaentladungen gibt, nehmen Mikrowellenentladungen mit Zielrichtung Entstickung bisher lediglich einen Randplatz ein. Wie bereits oben erwähnt besteht ein großer Vorteil von Mikrowellenentladungen darin, dass sie im Gegensatz zu den anderen Verfahren ohne Elektroden auskommen. Der fehlende Wandkontakt des Plasmas vermeidet nicht nur unerwünschte chemische Reaktionen, sondern kann auch die Standfestigkeit der Anlage in der chemisch sehr aggressiven Umgebung eines Abgases erhöhen.

Vorangehende Arbeiten zur Abgasreinigung mit Mikrowellen beschränken sich auf stationär betriebene Entladungen. Ein Ansatz besteht darin, Stickstoff in einem heißen und nahezu thermischen Plasma (Kerntemperatur ≥ 6000 K) zu dissoziieren. Wird dieses Plasma rasch abgekühlt und mit dem Abgas gemischt, so kann der noch vorhandene atomare Stickstoff Stickoxide abbauen [41, 57, 68, 72]. Das Problem der Stickoxidbildung in sauerstoffhaltigen Plasmagasen während des Abkühlens ist jedoch noch nicht befriedigend gelöst, so dass das Verfahren lediglich mit reinem Stickstoff als Plasmagas funktioniert, letzterer steht jedoch bei mobilen Anwendungen nicht zur Verfügung.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der gezielten Oxydation von NO zu NO₂ im Mikrowellenplasma, welches durch Reaktion mit Ammoniak (NH₃) in feste Stoffe überführt wird [55, 88]. Aufgrund des zusätzlich benötigten NH₃ und der anfallenden festen Produkte ist ein solches Verfahren jedoch nur für stationäre Anlagen praktikabel.

Der gepulste Betrieb von Mikrowellenentladungen bietet hingegen günstige Voraussetzungen für die erwünschte, NO reduzierende plasmachemische Prozessführung bei Sauerstoffanwesenheit, da sich durch Variation von Pulsdauer und -höhe der Verlauf der elektrischen Feldstärke und so-

mit Elektronendichte und -energie in weiten Bereichen einstellen lassen und somit auch an veränderliche Gaszusammensetzungen angepasst werden können.

Der wesentliche Vorteil des gepulsten Betriebs besteht aber vor allem darin, dass bei Verwendung hinreichend kurzer Pulse ($< 1 \mu\text{s}$) ausgeprägt nicht-thermische Plasmen erhalten werden können. Trotz einer hohen Dichte chemisch aktiver Spezies, insbesondere von Radikalen (typische Radikaldichte $n_{\text{rad}} \sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$), zu deren Bildung hohe Energien ($> 5 \text{ eV}$) erforderlich sind, weisen diese Plasmen niedrige Gastemperaturen ($< 500 \text{ K}$) auf, so dass thermisch bedingte Reaktionen zwischen den Schwerteilchen nicht ablaufen. Eine Schlüsselrolle unter den Radikalen kommt dabei dem atomaren Stickstoff zu, da er unmittelbar NO zersetzen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier gepulste Mikrowellenplasmaquellen entwickelt und untersucht. Die Entladungen unterscheiden sich hinsichtlich Frequenz der anregenden Mikrowelle (2.46, 3.0 und 9.5 GHz), des verwendeten Mikrowellenmodes in der Resonanzstruktur (TE, TM und TEM) und des Zündmechanismus (Zündung durch Feldüberhöhung im Mikrowellenresonator und Zündung durch eine dielektrische Barrierenentladung).

Die Quellen werden mit synthetischen Gasgemischen aus Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Stickstoffmonoxid (NO) betrieben. In einem realen Abgas sind darüber hinaus neben Wasser und Kohlenstoffoxiden noch eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffverbindungen und i.A. Ruß enthalten. Ziel dieser Arbeit soll es aber nicht sein, möglichst reale Abgase zu untersuchen, sondern die grundlegenden Reaktionspfade für den Stickoxidabbau zu studieren. Deshalb wird zu Gunsten eines gezielten Studiums dieser grundlegenden Prozesse auf die weiteren Komponenten eines realen Abgases verzichtet. Dennoch treten bereits in dem hier verwendeten relativ einfachen System über 200 relevante chemische Prozesse auf, die bilanziert werden müssen. In einer der Entladungen wird beispielhaft in einzelnen Versuchen Wasser, Methan oder Ethen als Zusatz verwendet, um die Auswirkungen auf die Reduktionsfähigkeit zu testen.

Die Bestimmung der Abgaszusammensetzung erfolgt mittels FTIR-Spektroskopie. Dem Studium des Zündvorgang kommt in gepulsten Ent-

ladungen hohe Bedeutung zu, da während dieser Phase ein Großteil der Energieeinkopplung in das Entladungsplasma erfolgt. Die daraus resultierenden hohen Elektronendichten und -energien sind für die hohe Radikalenproduktion, aber auch für die starke vibratorische Anregung der in der Entladung vorhandenen Moleküle verantwortlich. Als sehr effektive Moleküldiagnostik wird zur Bestimmung von orts- und zeitaufgelösten Besetzungsdichten rovibratorischer Zustände die kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung (CARS) eingesetzt. Neben der zeitaufgelösten Messung der Feldstärke im Entladungsgefäß mittels Antennen sowie der hin- und rücklaufenden Mikrowellenleistung wird eine intensivierte CCD-Kamera verwendet, um die verschiedenen Phasen des Zündvorgangs zu untersuchen.

Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt mittels einer im Rahmen eines BMBF-Projekts entwickelten nulldimensionalen Modellierung der Spezies N_2 , O_2 und NO , welche Elektronenkinetik, Vibrationskinetik und die auftretenden plasmachemischen Reaktionen umfasst und die zeitliche Entwicklung der Dichten aller betrachteten Spezies und der Vibrationstemperatur berechnet.

Zur Beschreibung des Zündvorgangs wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zweites Modell entwickelt. Es beschränkt sich auf die Kinetik der Elektronen in reinem Stickstoff und beschreibt auf einem zweidimensionalen Gitter (Rotationssymmetrie) die Entstehung filamentartiger Strukturen im Plasma, die während des Zündvorgangs beobachtet werden.

Kapitel 2

Aufbau der Plasmaquellen

2.1 Die gepulsten Mikrowellenentladungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier gepulste Mikrowellenentladungsquellen entwickelt und mit plasmadiagnostischen Verfahren untersucht. Die mit der Entwicklung der verschiedenen Quellen einhergehenden Verbesserungen zielten hauptsächlich auf eine effektive Gasreinigung. Um die für die Zündung bei Atmosphärendruck erforderlichen hohen elektrischen Feldstärken ($\sim 3 - 6 \text{ MV m}^{-1}$) zu erreichen, wird das Plasma innerhalb eines Quarzrohres erzeugt, das sich bei drei der vier Quellen in einem Mikrowellenresonator befindet. Bei der vierten Quelle handelt es sich um eine koaxiale dielektrische Barrierenentladung (DBE), in die zusätzlich Mikrowelle eingekoppelt wird. Die Quellen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anregungsfrequenz (2.46 GHz, 3.0 GHz und 9.5 GHz), des verwendeten Mikrowellenmodes (TM, TE, TEM) und ihres Zündmechanismus.

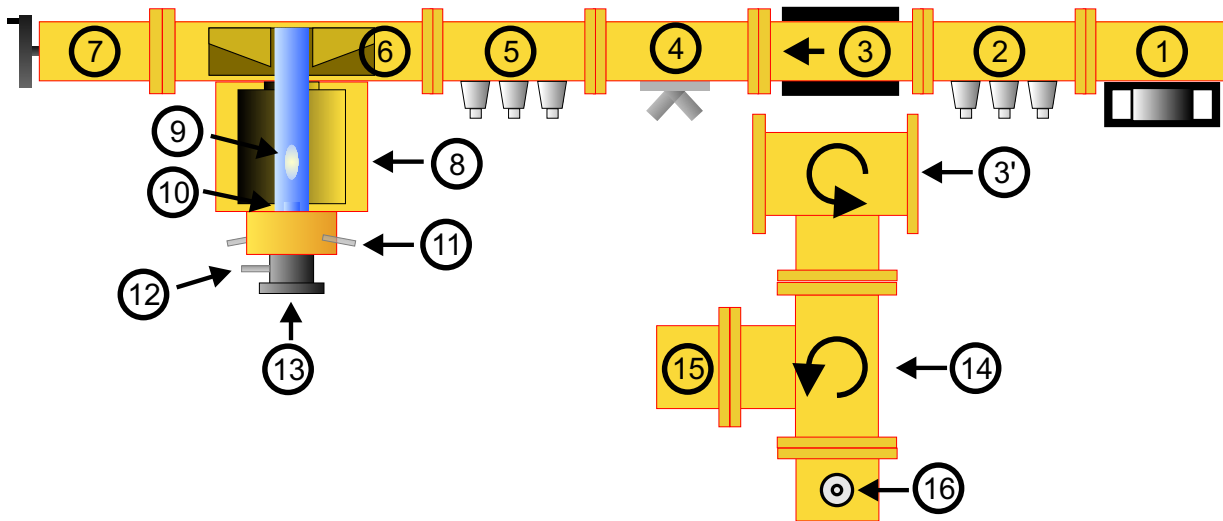


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der 2.46 GHz-Entladung: (1) Magnetron, (2) Schraubentuner, (3) Zirkulator, (4) Richtkoppler, (5) Schraubentuner, (6) Einkoppelement mit Taper, (7) Kurzschlussschieber, (8) Mikrowellenresonator, (9) Quarzrohr mit Plasma, (10) Rückströmungsrohr, (11) Gaseinlass mit Drall, (12) Gasauslass, (13) Fenster für Diagnostik, zur Frequenzstabilisierung Ankopplung eines (14) 2. Zirkulators, (15) Wasserlast, (16) Einkoppelstück (N-Connector) zur Einkopplung einer Festfrequenz.

2.1.1 2.46 GHz-Entladung

Die gepulste 2.46 GHz-Entladung stellt eine Weiterentwicklung einer bei der Firma Dornier entwickelten stationären Mikrowellenplasmaquelle [41] dar. Der schematische Aufbau der Mikrowellenversorgung und der Entladung einschließlich der Komponenten zur Frequenzstabilisierung ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Aufbau der Entladung

Ein zylinderförmiger Mikrowellenresonator (8) ($d = 88.06 \text{ mm}$, $l = 84 \text{ mm}$) ist durch ein Loch ($d = 39.0 \text{ mm}$) in der Stirnseite des Zylinders an einen R26-Mikrowellenhohlleiter gekoppelt. Durch den Resonator verläuft axial

das Entladungsrohr (9) aus Quarzglas ($d_i = 26.8$ mm, $d_a = 30.0$ mm). Das Gas wird mit starkem Drall in das Quarzrohr eingeblasen (11) und verlässt dieses auf derselben Seite durch ein zweites Quarzrohr ($d_i = 7.0$ mm, $d_a = 10.0$ mm), welches konzentrisch in das erste hineinragt (10). Einzelheiten der Gasführung sind Abb. 2.12 in Kap. 2.2.2 zu entnehmen. Um eine effiziente Einkopplung der Mikrowelle in den Resonator zu gewährleisten, müssen die Wellenwiderstände angepasst werden und die Frequenz der vom Magnetron bereitgestellten Mikrowellenpulse auf die exakte Eigenfrequenz des gewählten Resonatormodes abgestimmt werden. Die Anpassung der Wellenwiderstände erfolgt durch einen Kurzschlusschieber (7) und drei Schraubentuner vor der Entladung (5). Ein Taper (6) vor dem Einkopelloch verbessert die Einkopplung ebenfalls. So lässt sich nach erfolgtem Einschwingvorgang des Resonators eine nahezu vollständige Einkopplung der Mikrowelle in diesen erreichen.

Die für die Zündung benötigten hohen elektrischen Felder von einigen MV m^{-1} erfordern neben hohen Mikrowellenpulsleistungen eine Resonatorgüte von der Größenordnung $Q \geq 10000$. Die Güte eines aus Messing gefertigten Resonators erwies sich mit $Q \approx 4000$ als zu gering, weshalb ein neuer Resonator entworfen wurde, der eine Güte von $Q \approx 15000$ erreicht. Diese hohe Güte wurde zum einen durch die Verwendung von Elektrolytkupfer als Material erzielt. Zum anderen wurde die Konstruktion verbessert. Ideal wäre ein Resonator, der aus nur einem Teil besteht. Die Herstellung des Hohlraums ist dann aber äußerst aufwändig und war mit den zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nicht realisierbar, weshalb eine Konstruktion aus zwei Grundplatten und einem Hohlzylinder gewählt wurde. An den Übergangsstellen zwischen den drei Teilen fließen hohe Ströme, so dass Spalte unweigerlich zu hohen Verlusten und einer Reduktion der Güte führen würden. Deshalb wurden die Verbindungen zwischen den drei einzelnen Resonatorteilen durch 0.1 mm hohe und 4 mm breite Stege realisiert. Bei der Montage werden diese fest aufeinander gepresst und ergeben eine gut leitende Verbindung ohne störende Spalte und scharfe Kanten.

Die Netzteil-/Magnetroneinheit

Zum Betrieb des Magnetrons kommt eine am Institut entwickelte gepulste Netzteileneinheit zum Einsatz. Die Pulshöhe beträgt etwa 4000 W, das Tastverhältnis bis zu 0.3. Die sehr kurze Pulsanstiegszeit von etwa 30 ns erlaubt Pulse bis deutlich unter 1 μ s Dauer. Diese Anstiegszeit wird durch Verwendung eines MOSFET-Transistors erreicht, welcher die Spannung am Magnetron (2M137) von 3.5 kV auf 4.6 kV schaltet. Beim hohen Spannungswert schwingt das Magnetron an, jedoch nicht bei der niedrigeren Spannung. Allerdings erwies sich das Magnetron als nicht hinreichend frequenzstabil, um eine einwandfreie Aufladung des Resonators mit einer Güte von 15000 zu gewährleisten. Neben einer Schwankung in einem Bereich von etwa ± 1 MHz auf einer Stundenszeitskala kommt es zu Frequenzschwankungen von einigen 100 kHz von Puls zu Puls, was aufgrund der hohen Resonatorgüte Schwankungen der Resonatoraufladung von mehr als 50 % zur Folge hat. Schwankungen dieser Größenordnung sind nicht tolerierbar, da sie zum einen zu Aussetzern der Plasmazündung führen und zum anderen die verwendete CARS-Diagnostik (s. Kap. 3.2) auf gleichmäßige Betriebsbedingungen über sehr viele Pulse hinweg angewiesen ist. Diese Anforderungen machen eine Frequenzstabilisierung des Magnetrons erforderlich, welche mit Hilfe der Technik des Injection-Lockings realisiert wurde.

Frequenzstabilisierung

Der schematische Aufbau der Frequenzstabilisierung mit Hilfe der sog. Injection-Locking Technik ist in Abb. 2.1 zu erkennen. Hinter dem Magnetron (1) ist ein Hohlleiterelement mit drei Schraubentunern montiert (2), welches der ungefähren Anpassung der mittleren Frequenz des Magnetrons an die Resonatoreigenfrequenz dient. Durch diese Schraubentuner kann gezielt ein kleiner Teil der Mikrowelle in das Magnetron reflektiert werden. Abhängig von dem sich dadurch ergebenden Stehwellenverhältnis lässt sich die Magnetronfrequenz etwa von 2455 – 2470 MHz variieren und der Resonatoreigenfrequenz angleichen. Um ein Verstimmen der Fre-

quenz durch Reflexion folgender Baugruppen zu verhindern, wird der in Abb. 2.1 getrennt gezeichnete Zirkulator (3') in den Kreis eingebaut. Auf diesen Zirkulator ist ein zweiter Zirkulator (14) mit Wasserlast (15) aufgesetzt. Am dritten Flansch dieses Zirkulators ist ein Einkoppelstück mit einem HF-Anschluss (N-Connector) montiert (16), welches das gezielte Einkoppeln von Mikrowellensignalen kleiner Leistung in die Anordnung erlaubt. An diesen ist ein Mikrowellengenerator (HP 8350B) mit einem nachgeschalteten 40 dB-Mikrowellenverstärker angeschlossen. Über dieses System können cw-Mikrowellensignale hoher Frequenzstabilität mit Leistungen bis zu 10 W eingekoppelt werden. Die beiden Zirkulatoren sind so geschaltet, dass dieses Signal direkt in das Magnetron läuft. Wenn eingekoppelte Frequenz und Magnetronfrequenz hinreichend dicht beieinander liegen (ca. ± 2 MHz), so schwingt das Magnetron rund 100 – 200 ns nach Pulsbeginn mit der Frequenz des eingekoppelten Signals.

Elektrische Messvorrichtungen

Ein Richtkoppler (4) mit einer Dämpfung von 40 dB dient zur Messung von hin- und rücklaufender Leistung. Für die Messung werden Dioden vom Typ Hewlett-Packard 423B verwendet, die zuvor kalibriert wurden, s. Kap. 3.1. Eine kleine Antenne, die auf einer Stirnseite in den Resonator ragt, dient zur Messung des Resonatorladevorgangs mittels einer weiteren Mikrowellendiode, s. Kap. 3.1. Die zeitlich aufgelöste Messung aller drei Größen gewährleistet eine genaue Überwachung der elektrischen Parameter und somit eine hohe Reproduzierbarkeit der jeweiligen Plasmabedingungen.

Feldverteilung im Resonator

Für den Betrieb eines einfachen Topfresonators bieten sich die beiden TE_{11} -Moden und der TM_{01} -Mode an, weil diese Moden nur ein Maximum des elektrischen Feldes besitzen, das zudem in der Mitte des Resonators liegt. Die Feldverteilung des TM_{01} -Mode erweist sich jedoch als am günstigsten, da hier der Bereich des höchsten Feldes in axialer Richtung

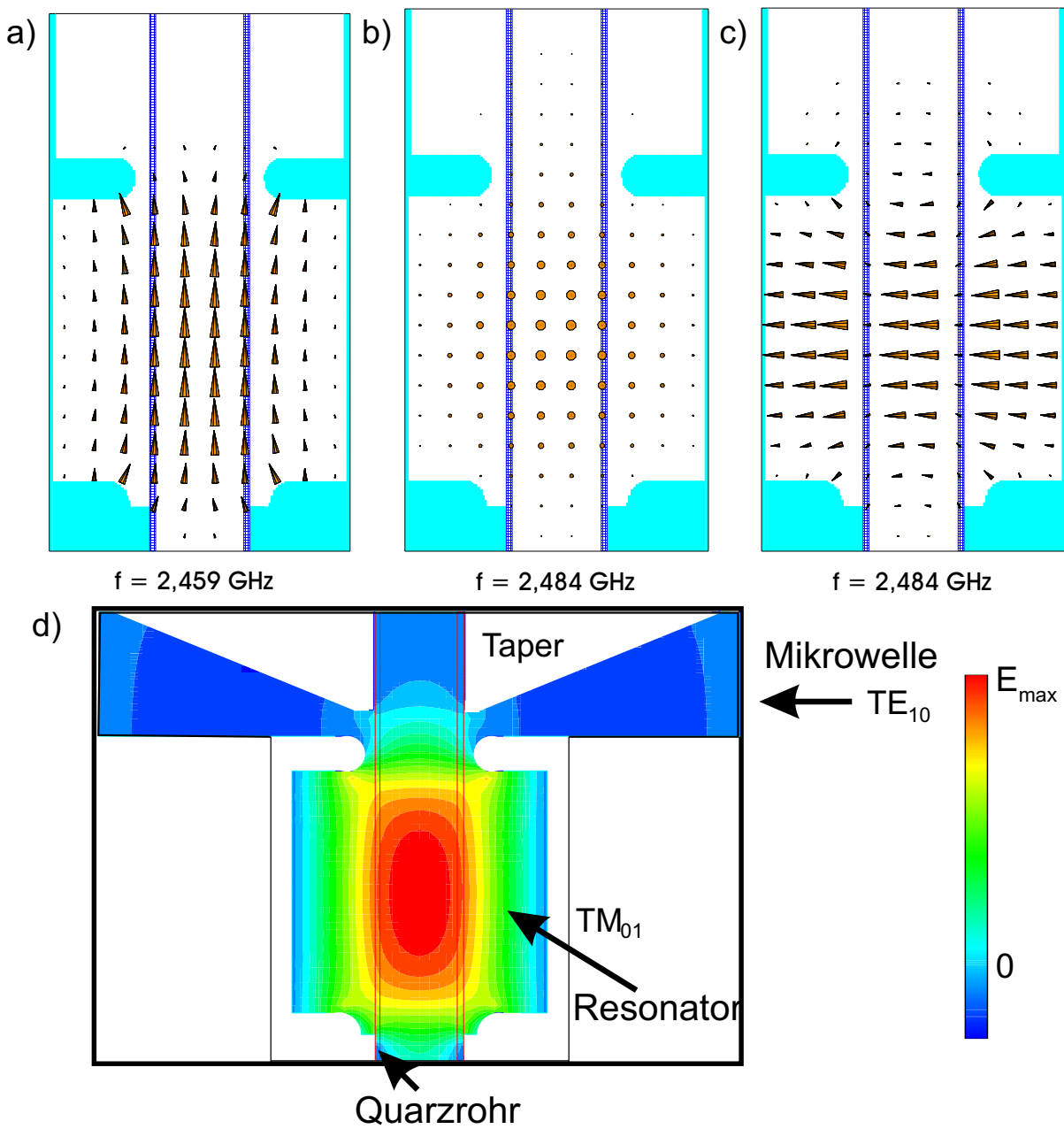


Abbildung 2.2: Mit *MAFIA* [52] berechnete Feldverteilung in der 2.46 GHz-Entladung. a) TM₀₁-Mode, b) und c) TE₁₁-Moden, d) Feldamplitude für den TM₀₁-Mode mit Taper

– also parallel zum Quarzrohr – ausgedehnt ist, bei den beiden anderen Moden hingegen senkrecht dazu, s. Abb. 2.2. Die Verteilung des Feldes wurde mit dem Programm *MAFIA* [52] berechnet. Die Resonanzfrequen-

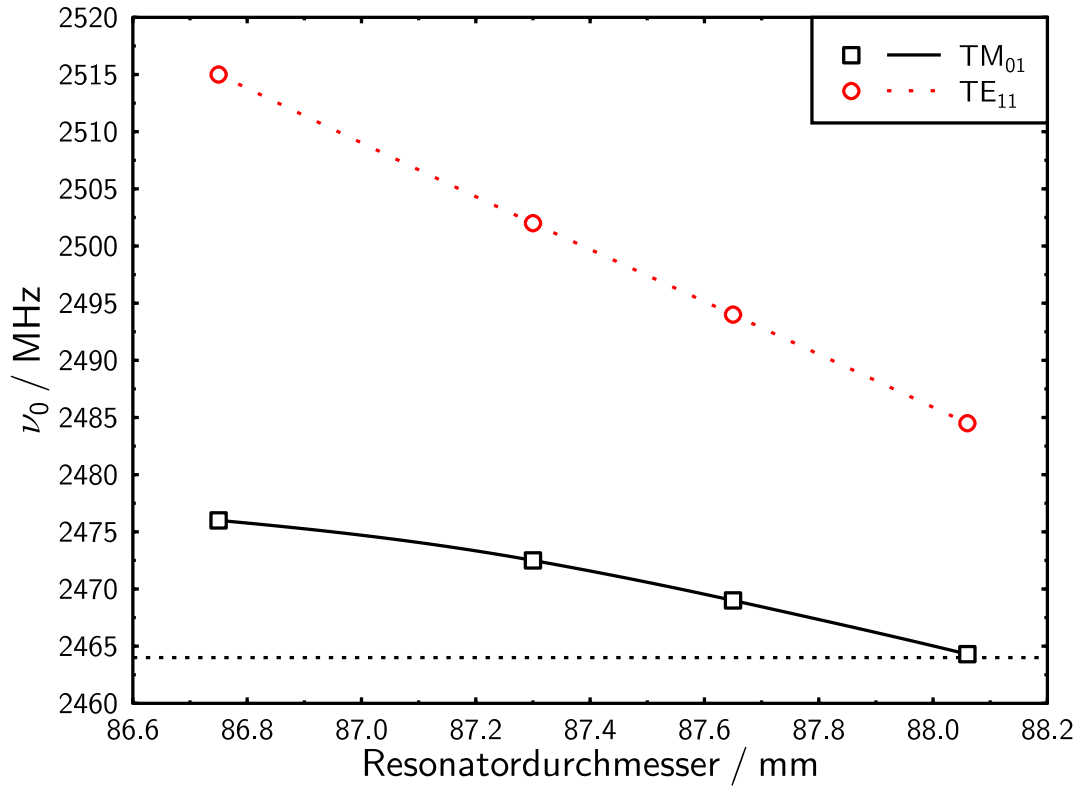


Abbildung 2.3: Gemessene Resonanzfrequenzen für den TM_{01} -Mode und die TE_{11} -Moden im Resonator der 2.46 GHz-Entladung in Abhängigkeit vom Resonatordurchmesser. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Eigenfrequenz des Magnetrons.

zen der Moden liegen nur 25 MHz auseinander und hängen empfindlich vom Durchmesser des Resonators ab. Daher ist eine sehr präzise mechanische Fertigung notwendig, um die erwünschte Modenfrequenz zu treffen. Die Rechnungen vermögen allerdings die Resonanzfrequenz nur etwa auf 1 % genau zu bestimmen, was im Wesentlichen auf dem bei der Projektion auf ein endliches Gitter entstehenden Fehler beruht. Deshalb wurde mit Hilfe eines Netzwerkanalysators (HP 8752A) die Resonanzfrequenz des TM_{01} -Modes experimentell gemessen und durch gezielte mechanische Bearbeitung des Resonators an die Eigenfrequenz des Magnetrons angeglichen (s. Abb. 2.3).

2.1.2 3.0 GHz–Entladung

Die 3.0 GHz–Entladung wurde aufbauend auf den Erfahrungen mit der 2.46 GHz–Entladung mit dem Ziel entwickelt, die Entladung mit kürzeren und leistungstärkeren Mikrowellenpulsen als bei der 2.46 GHz–Quelle zu beaufschlagen. Daher kommt hier eine vom ILT Aachen zur Verfügung gestellte gepulste Netzteil–/Magnetron–Einheit zum Einsatz, die deutlich intensivere Pulse (bis 2.5 MW) kurzer Dauer (3.5 μ s) mit einer Wiederholrate von maximal rund 44 Hz liefert.

Aufbau der Entladung

Der schematische Aufbau der Quelle ist in Abb. 2.4a gezeigt. Die Mikrowellenpulse aus der (hier nicht dargestellten) Netzteil–/Magnetroneinheit werden über einen ähnlichen Wellenleiteraufbau wie in Abb. 2.1 über ein Loch in der Zylinderwand in den Resonator eingekoppelt. Aufgrund der Frequenz 3.0 GHz werden jedoch R32–Hohlleiter verwendet. Bei Resonanzabstimmung bildet sich eine stehende Welle im Resonator aus, s. Abb. 2.4b. Ein dem Einkoppelloch gegenüberliegendes zweites Loch, auf dem ein Hohlleiter mit Kurzschlussschieber montiert ist, ermöglicht bei richtiger Einstellung eine nahezu symmetrische Feldverteilung im Resonator. Das Entladungsrohr aus Quarzglas ($d_a = 21.0$ mm, $d_i = 17.6$ mm) verläuft quer zur Zylinderachse mittig zwischen den Koppellöchern, s. Abb. 2.4a. Die Wellenlänge ergibt sich für den Resonatordurchmesser $d = 76$ mm und $f = 2997$ MHz mit [69]

$$\frac{1}{\lambda^2} = f^2 \epsilon_r \epsilon_0 \mu_r \mu_0 - \left(\frac{p'_{11}}{2\pi r} \right)^2 \quad (2.1)$$

zu $\lambda = 0.1571$ m. Dabei ist $p'_{11} \approx 1.841$ die erste Nullstelle der ersten Ableitung der Besselfunktion $J_1(x)$ und r der Radius des Resonators. Die Resonatorlänge darf zur Erzielung von Resonanzen ein beliebiges Vielfaches von $\lambda/2$ betragen und legt die speicherbare Energie fest. Sie kann beim vorliegenden experimentellen Aufbau maximal den Wert $25 \cdot \lambda/2 = 1.964$ m annehmen, im Experiment erwies sich jedoch $15 \cdot \lambda/2 = 1.178$ m als günstiger Wert. Bei den großen Längen reichte die vom Magnetron bereitgestellte

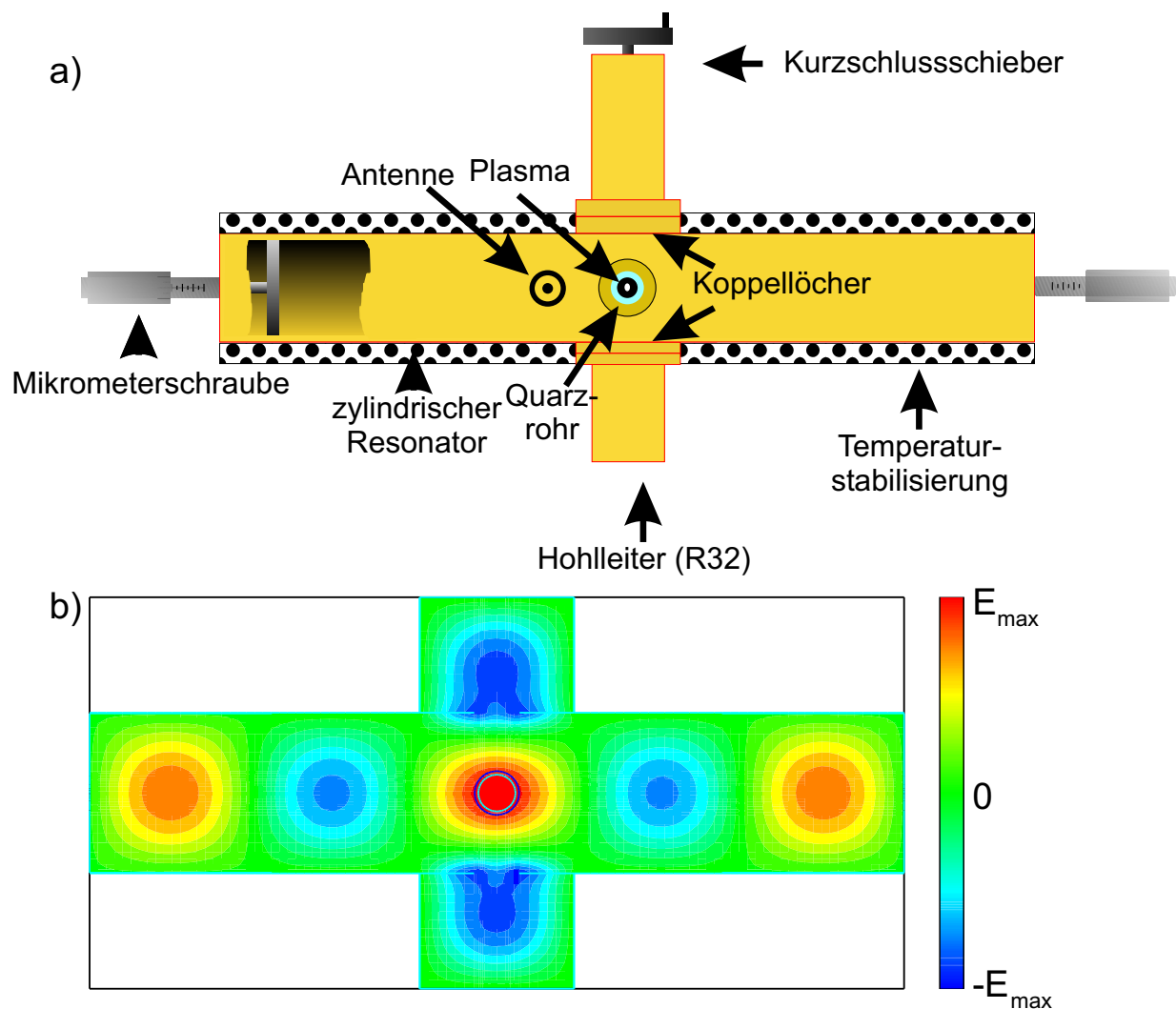


Abbildung 2.4: a) Schematischer Aufbau der 3.0 GHz-Entladung. b) Mit *MAFIA* berechnete Feldverteilung des aufgeladenen Resonators ohne Plasmazündung. Dargestellt ist die z -Komponente (senkrecht zur Ebene der Darstellung) des elektrischen Feldes zum Zeitpunkt des Feldmaximums.

Leistung nicht mehr aus, um den Resonator auf so hohe Feldstärken aufzuladen, dass eine sichere Zündung bei jedem Puls in sauerstoffhaltigen Gemischen gewährleistet ist. In solchen Gemischen variiert die Zündfeldstärke von Puls zu Puls stark, vgl. Kap. 5.2.1. Bei geringen Längen werden aufgrund der verminderten Energieeinkopplung zu wenig aktive Spezies produziert, so dass nur eine geringe Stickoxidreduktion zu beobachten ist.

Der Resonator wird an beiden Enden durch Kurzschlusschieber begrenzt, die sich über eine Mikrometerschraube justieren lassen und so einen exakten Abgleich der Resonatorlänge und somit der Resonanzfrequenz erlauben. Aufgrund der hohen Resonatorgüte von $Q \approx 15000$ muss die Länge auf $\ll 0.2$ mm konstant gehalten werden, da eine Längenänderung von 0.2 mm bereits eine Verschiebung der Resonanzfrequenz von rund 200 kHz bewirkt, was der Resonanzbreite $\Delta f = f/Q$ entspricht. Deshalb wird der Resonator auf $(45 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ thermostatisiert, da sonst seine Erwärmung aufgrund der Ausdehnung zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz um etwa 125 kHz K^{-1} führen würde.

Die Netzteil-/Magnetroneinheit

Das verwendete Magnetron (EEV MG5260) benötigt Hochspannungspulse von 45 kV und einen Strom von 110 A. Zur Erzeugung dieser Pulse wird eine Laufzeitkette aus Kapazitäten und Induktivitäten durch ein HV-Netzteil (Magtron 302L) auf 30 kV aufgeladen. Wird ein Ende der Laufzeitkette über ein Thyatron (EEV CTX 1785A) gegen Masse kurzgeschlossen, so entsteht am anderen Ende ein HV-Puls der halben Spannung. Dieser wird mittels eines Zeilentrafos auf die dreifache Spannung hochtransformiert und speist das Magnetron.

Das erhöhte Leistungsangebot wird dazu benutzt, ein im Vergleich zur 2.46 GHz-Quelle deutlich größeres Resonatorvolumen (~ 5 l statt ~ 0.5 l) aufzuladen und so deutlich mehr Energie pro Puls einzukoppeln. Ferner erfolgt die Einkopplung in wesentlich kürzerer Zeit ($\sim 0.1 \mu\text{s}$ statt $1 - 200 \mu\text{s}$), so dass die Energie effizient für die Erzeugung angeregter Spezies genutzt wird und weniger zur Aufheizung des Gases, s. Kap. 5.2. Aufgrund der reduzierten Wiederholrate liegt der mittlere Energieeintrag mit $50 - 300 \text{ J l}^{-1}$ in derselben Größenordnung wie bei der 2.46 GHz-Entladung.

Elektrische Messvorrichtungen

Ein Richtkoppler erlaubt auch bei dieser Quelle die zeitaufgelöste Messung von hin- und rücklaufender Mikrowellenleistung. Das elektrische Feld im

Resonator lässt sich mit einer in den Resonator hineinragenden Antenne messen. Diese wurde absolut kalibriert, s. Kap. 3.1.

Feldverteilung im Resonator

Die Vergrößerung des Resonatorvolumens lässt sich einfach durch die Verwendung höherer TE_{11p} -Moden verwirklichen, indem die Länge des Zylinders um ein Vielfaches der halben Wellenlänge des Resonators $\lambda_{\text{res}}/2 = 78.5 \text{ mm}$ vergrößert wird. Die in Abb. 2.4b der Übersichtlichkeit halber nur für eine Resonatorlänge von $5\lambda/2$ gezeigte Feldverteilung setzt sich dann periodisch an den Zylinderenden fort und enthält p Maxima im Abstand $\lambda_{\text{res}}/2$. Die Verwendung von TE_{mnp} -Moden mit $m, n > 1$ bietet sich nicht an, da die pro Volumen im Resonator gespeicherte Energie bei gleicher elektrischer Feldstärke geringer ist. TM-Moden zeigen einen entlang der Zylinderachse ausgedehnten Bereich mit hohen Feldstärken (vgl. Abb. 2.2), TE-Moden hingegen einen quer dazu liegenden (vgl. Abb. 2.2 und 2.5). Bei Resonatorlängen von 1 m und mehr erscheint es wenig sinnvoll, das Quarzrohr der Entladung parallel zur Zylinderachse anzuordnen, weshalb in Hinblick auf einen großen Bereich mit annähernd homogenem Feld im Entladungsrohr TM-Moden wenig attraktiv erscheinen.

Das Entladungsrohr aus Quarzglas wird dann senkrecht zur Zylinderachse in ein Feldmaximum (im Experiment das mittlere Maximum) gelegt. Um die unerwünschte Zündung außerhalb des Quarzrohres zu verhindern, ist der Resonator mit Schwefelhexafluorid (SF_6) unter einem Druck von 250 kPa gefüllt. Das Quarzrohr bewirkt aufgrund seiner dielektrischen Eigenschaften ($\epsilon_r \approx 4$) ebenso wie die Einkoppelöcher eine Veränderung der Feldverteilung im mittleren Maximum. So ist das maximale E -Feld im Quarzrohr rund 12 % niedriger als in den restlichen Maxima. Wird kein zweites Einkoppelloch verwendet, so ergibt sich eine asymmetrische Feldverteilung, bei der das Maximum zu der der Mikrowelleneinkopplung gegenüberliegenden Seite hin verschoben ist, siehe auch Abb. 2.5, die für die 9.5 GHz-Entladung eine entsprechende Verteilung zeigt.

2.1.3 9.5 GHz–Entladung

Die 9.5 GHz–Entladung entspricht im Aufbau der 3.0 GHz–Entladung, aufgrund der kürzeren Wellenlänge ergeben sich jedoch kleinere Abmessungen. Damit wird einem Wunsch der Praxis Rechnung getragen. So beträgt der Durchmesser des ebenfalls mit *MAFIA* berechneten Resonators lediglich $d = 27$ mm. Dieser besteht auch hier aus einem Zylinder aus Elektrolytkupfer, in den die Mikrowelle radial in der Mitte eingekoppelt wird. Die Zylinderlänge betrug zunächst $3\lambda/2 = 65.4$ mm und wurde dann auf $13\lambda/2 = 283.5$ mm verlängert. Als Entladungsrohre kamen verschiedene Quarz– und Keramikrohre mit einem maximalen Durchmesser von $d_a = 10.0$ mm und $d_i = 7.0$ mm zum Einsatz.

Abb. 2.5 zeigt die mit *MAFIA* berechnete Feldverteilung in der 9.5 GHz–Entladung für den Fall einseitiger Einkopplung. Aufgrund der asymmetrischen Feldverteilung wurde die Quelle auf eine beidseitige Einkopplung umgestellt. Die sich dann ergebende symmetrische Feldverteilung stimmt qualitativ mit der in Abb. 2.4b gezeigten Feldverteilung in der 3.0 GHz–Entladung überein.

Die Netzteil/Magnetron–Einheit liefert Mikrowellenpulse von $1\ \mu\text{s}$ Dauer, bis zu 35 kW Pulsspitzenleistung und ermöglicht Repetitionsfrequenzen bis zu 500 Hz. Die Mikrowellennennfrequenz des Magnetrons (EEV MG5265) ist mit 9455 – 9475 MHz spezifiziert, konnte mit den zur Verfügung stehenden Geräten jedoch nicht gemessen werden, da der Mikrowellengenerator HP 8350B auf eine maximale Frequenz von 8400 MHz begrenzt ist.

2.1.4 Hybrid–Entladung

Bei der Hybridentladung handelt es sich um eine Kombination aus einer gepulsten Mikrowellenentladung mit einer dielektrischen Barrierenentladung (DBE). Idee dieser Kombination ist es, das problemlose Zündverhalten der DBE bei Atmosphärendruck mit der guten Skalierbarkeit der Mikrowellenentladung (Pulsdauer und –höhe) zu kombinieren. Die Quelle ist als koaxiale DBE ausgeführt, in die die Mikrowelle als TEM–Mode eingespeist wird, s. Abb. 2.6. Als Dielektrikum dient ein Quarzrohr ($d_a = 36$ mm,

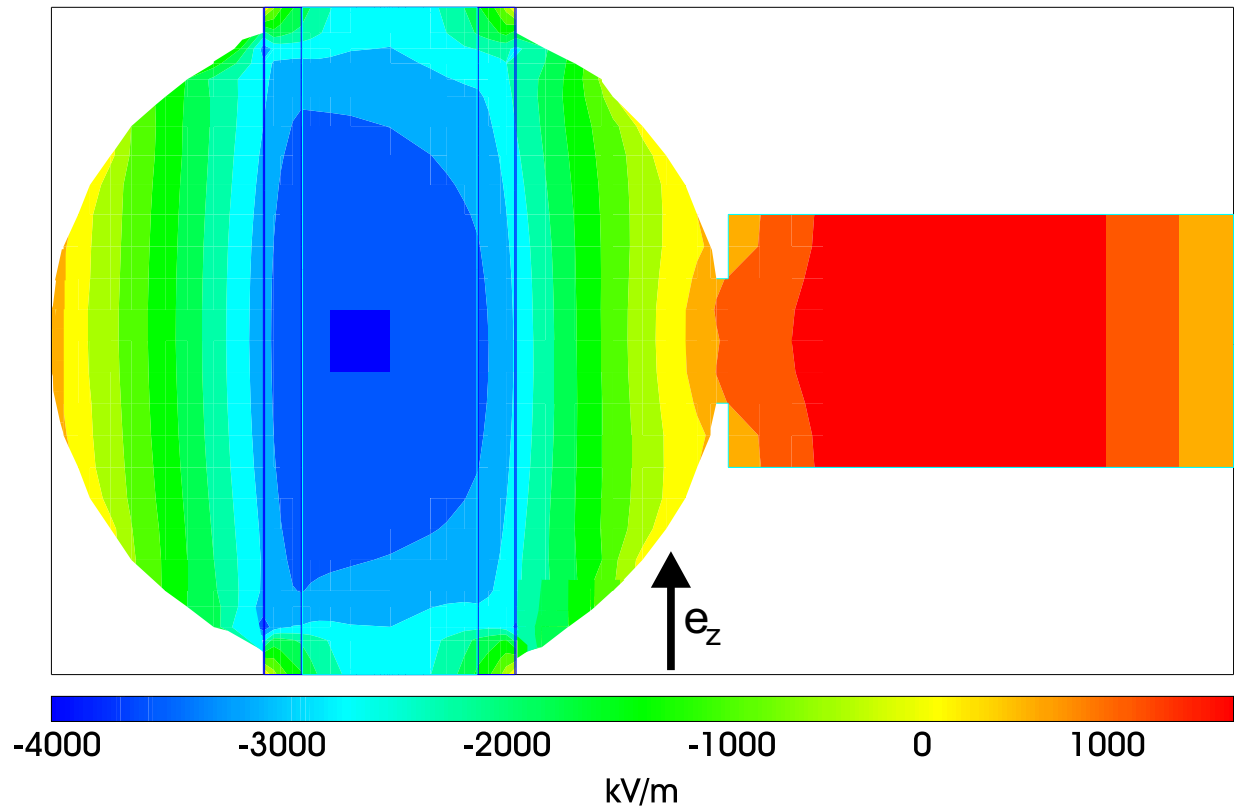


Abbildung 2.5: Mit *MAFIA* berechnete Feldverteilung des aufgeladenen Resonators der 9.5 GHz-Entladung ohne Plasmazündung in der Schnittebene senkrecht zur Resonatorachse und parallel zur Achse des Entladungsrohres. Dargestellt ist die z -Komponente (siehe Pfeil in der Abbildung) des elektrischen Feldes zum Zeitpunkt des Feldmaximums, das hier mit $\hat{E} = 4 \text{ MVm}^{-1}$ angenommen wurde.

$d_i = 32 \text{ mm}$, $l = 104 \text{ mm}$); eine auf das Rohr durch Zerstäuben aufgebrachte etwa $2 - 3 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Kupferschicht dient als Masseelektrode. In diese Schicht wurde photochemisch eine Netzstruktur geätzt, so dass eine Beobachtung der Entladung möglich ist. Als innen liegende HV-Elektrode dient ein zylindrischer Kupferstab ($d = 30.8 \text{ mm}$), der konzentrisch im Quarzrohr angeordnet ist. Dieser Anordnung waren Versuche mit Drahtnetzen als Außenelektrode vorangegangen. Es kam jedoch stets zu unerwünschten zusätzlichen Entladungen im Außenraum, und homogene Plasmen ließen sich nur im reinen DBE-Betrieb erzielen.

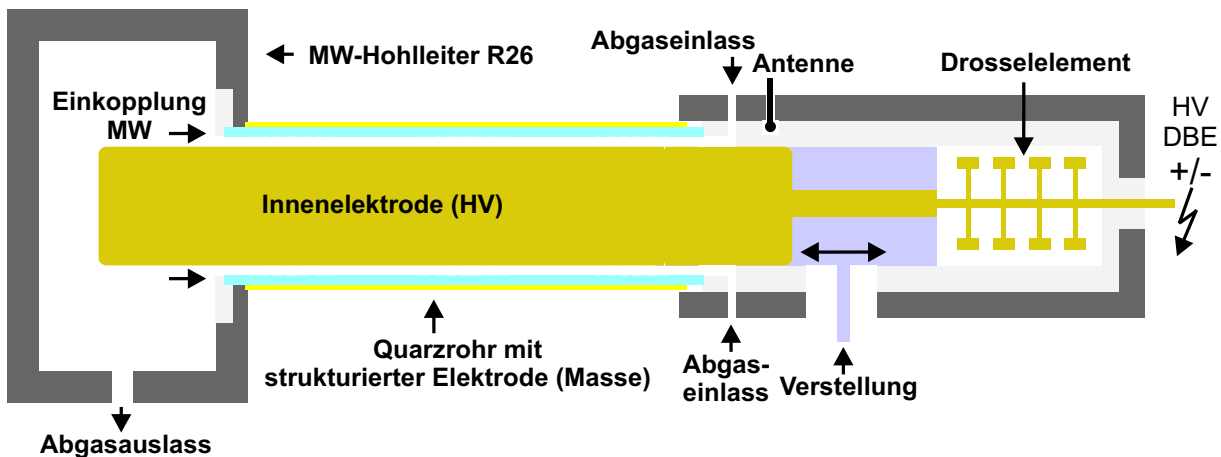


Abbildung 2.6: Aufbau der Hybridentladung.

Die DBE ist auf die breite Seite eines R26-Mikrowellenhohlleiter montiert, s. Abb. 2.6. Die Masseelektrode der DBE (auf dem Quarzrohr aufgetragene Kupferschicht) ist leitend mit dem Hohlleiter verbunden. Zur Mikrowelleneinkopplung in die koaxiale DBE wird die HV-Elektrode als Einkoppelantenne benutzt, die sich über das Quarzrohr hinaus fortsetzt und in den Mikrowellenhohlleiter hineinragt. Um zu verhindern, dass die Mikrowellenpulse über das Koaxialkabel der DBE-Hochspannungsversorgung in das Netzteil laufen können, wird ein Drosselement eingesetzt. Drosselspulen erwiesen sich als problematisch, da es auf den ersten Windungen zu Feldüberhöhungen und leicht zu unerwünschten Zündungen kommen kann. Deshalb wurde ein Drosselement aus vier teilweise ausgedrehten Messingzylindern verwendet, die auf einer Gewindestange montiert sind. Die hohen Sprünge des Wellenwiderstands für die Mikrowelle bewirken ihre nahezu vollständige Reflexion. Die vergleichsweise niederfrequenten HV-Pulse können die Anordnung hingegen nahezu unverändert passieren. Um eine möglichst vollständige Einkopplung der Mikrowelle zu gewährleisten und eine geeignete Feldverteilung in der DBE zu erzielen, bedarf es einer sorgfältigen Auslegung der Abmessungen. Die Mikrowellenmoden der Quelle wurden hierzu mittels des Programms *MAFIA* berechnet. Da die Struktur durch die notwendige Abbildung auf das Rechengitter nur mit begrenzter Genauigkeit wiedergegeben werden kann, ergeben sich zwischen

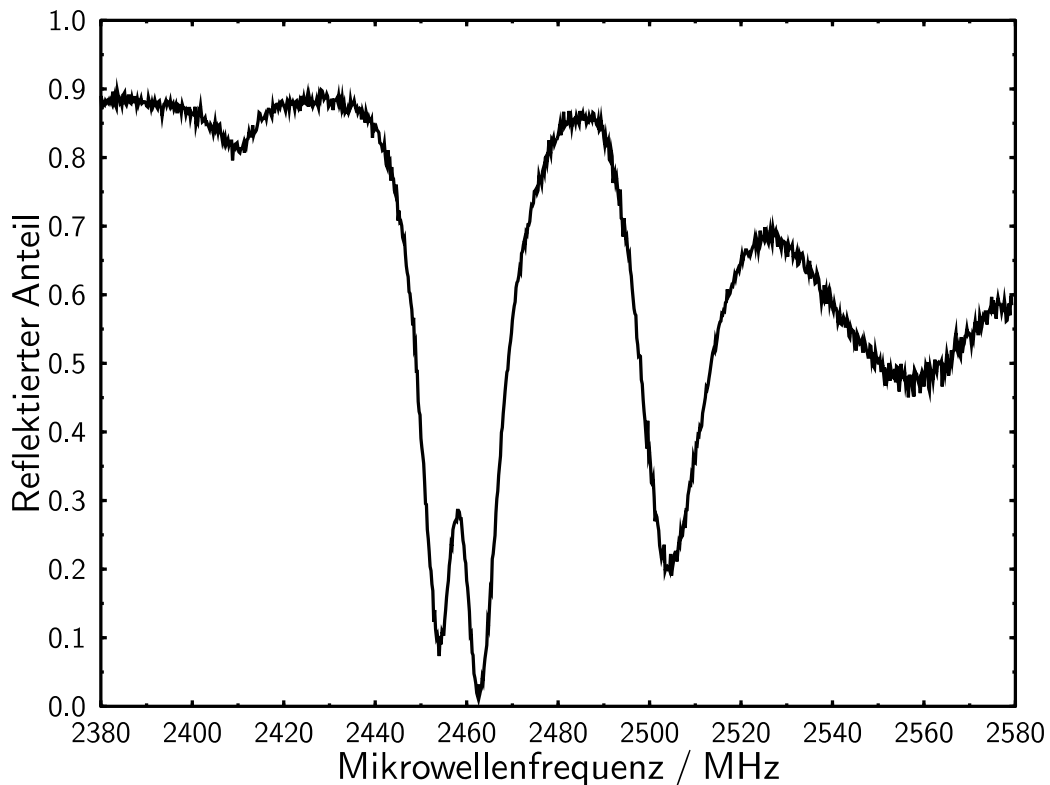


Abbildung 2.7: Von der Hybridquelle reflektierter Mikrowellenanteil in Abhängigkeit von der Mikrowellenfrequenz. Wird die Resonanzfrequenz eines Modes erreicht, so wird fast die gesamte Mikrowelle in der Anordnung dissipiert.

den berechneten und gemessenen Frequenzen der Moden Unterschiede bis zu etwa 1 %, ihre relative Lage zueinander stimmt jedoch gut überein, so dass sich einzelne Moden identifizieren lassen. Abb. 2.7 zeigt den gemessenen Verlauf des reflektierten Mikrowellenanteils durch die Anordnung in Abhängigkeit von der Frequenz. Wird ein Mode getroffen, so gerät die Anordnung in Resonanz und ein Großteil der Mikrowelle wird dissipiert, was sich in einem Absinken der Reflexion äußert. Durch Variation des Durchmessers der HV-Elektrode wurde die Frequenz des gewünschten Modes an die Magnetronfrequenz von $f \approx 2463$ MHz angepasst.

Die mit *MAFIA* berechnete Verteilung des elektrischen Feldes der Mi-

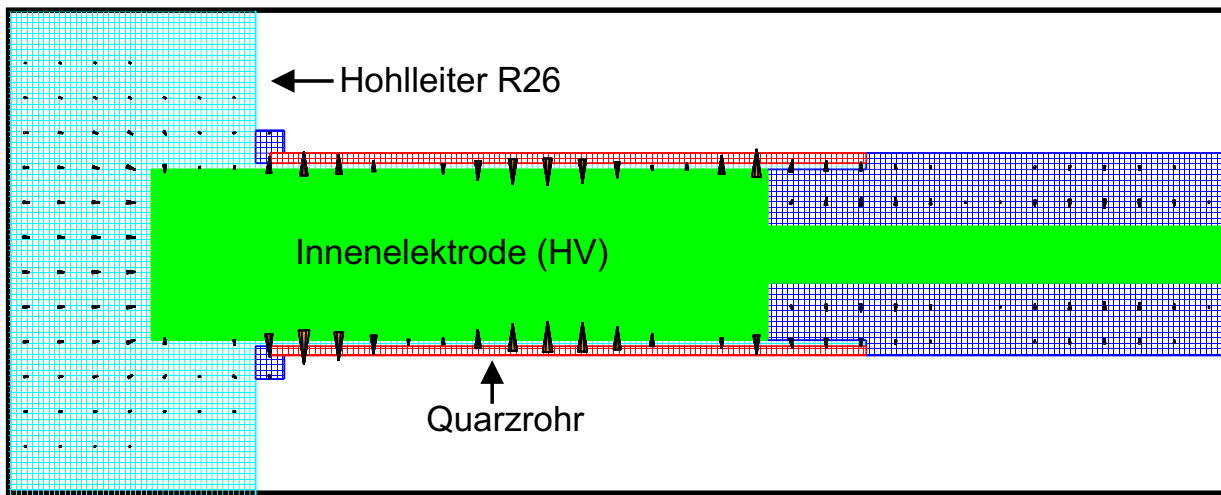


Abbildung 2.8: Mit *MAFIA* berechnete Verteilung des elektrischen Feldes der Mikrowelle in der Hybridentladung.

krowelle ist in Abb. 2.8 gezeigt und zeigt drei Maxima im Bereich der coaxialen DBE, die auch deutlich im Experiment an der Häufigkeit der Einzelentladungen erkennbar sind, s. Abb. 2.9.

Das Hohlleiterstück, auf das die Quelle montiert ist, wird mit einem Kurzschlusschieber abgeschlossen, zusammen mit Schraubentunern auf der dem Magnetron zugewandten Seite lässt sich eine nahezu vollständige Einkopplung der Mikrowelle in das Plasma erreichen, wie aus den in Abb. 2.10 gemessenen Verläufen von Mikrowellenhin- und -rücklauf zu ersehen ist.

Eine Antenne auf Höhe des Abgaseinlasses (s. Abb. 2.6) ermöglicht relative Messungen des elektrischen Feldes der Mikrowelle im Entladungsspalt der DBE. Diese werden zur Bestimmung der Elektronendichte in der DBE verwendet, vgl. Kap. 3.4 und 5.4.1. Die hochfrequente Mikrowelle koppelt kapazitiv über die Antenne aus und kann mittels einer Diode detektiert werden. Ein nachgeschalteter Hochpassfilter mit einer Grenzfrequenz von 1800 MHz unterdrückt Störungen durch die DBE.

Die Netzteile für die Barrierenentladung wurden am Institut entwickelt. Für die Versorgung des Magnetrons kommt das in Kap. 2.1.1 beschriebene 2.46 GHz-Netzteil zur Anwendung. Die DBE wird über zwei schnelle Halbleiterschalter (HTS 301) bipolar angesteuert. Hierzu werden für jede

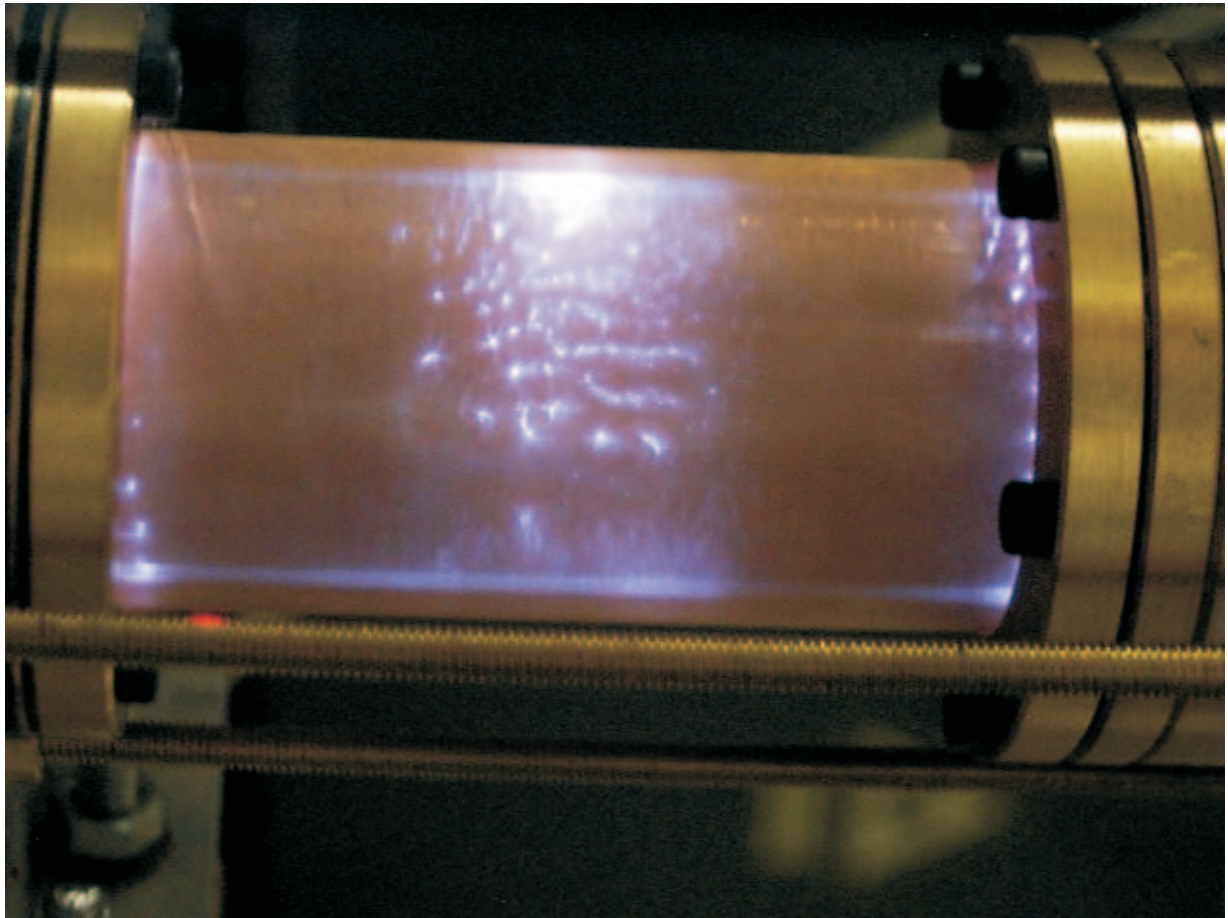


Abbildung 2.9: Brennende Hybridentladung. Deutlich ist die in Abb. 2.8 dargestellte Feldverteilung im Brennverhalten wiederzuerkennen.

Polarität je eine Kondensatorbank ($C = 8 \text{ nF}$) von einem Hochspannungsnetzteil (FuG HCD140-20000) geladen. Die Halbleiterschalter werden abwechselnd für $1 \mu\text{s}$ geöffnet und leiten den HV-Puls über zwei Schutzwiderstände an die HV-Elektrode der DBE. Die Ansteuerung des Netzteils erfolgt auch hier wieder über Lichtwellenleiter.

2.2 Das Gasversorgungssystem

Reproduzierbare Messungen an allen Quellen stellen hohe Anforderungen an das Gasversorgungssystem. Die Flussrate muss in einem großen Bereich ($1 - 50 \text{ slm}$) variabel sein, und die Konzentrationen von NO, Sauerstoff

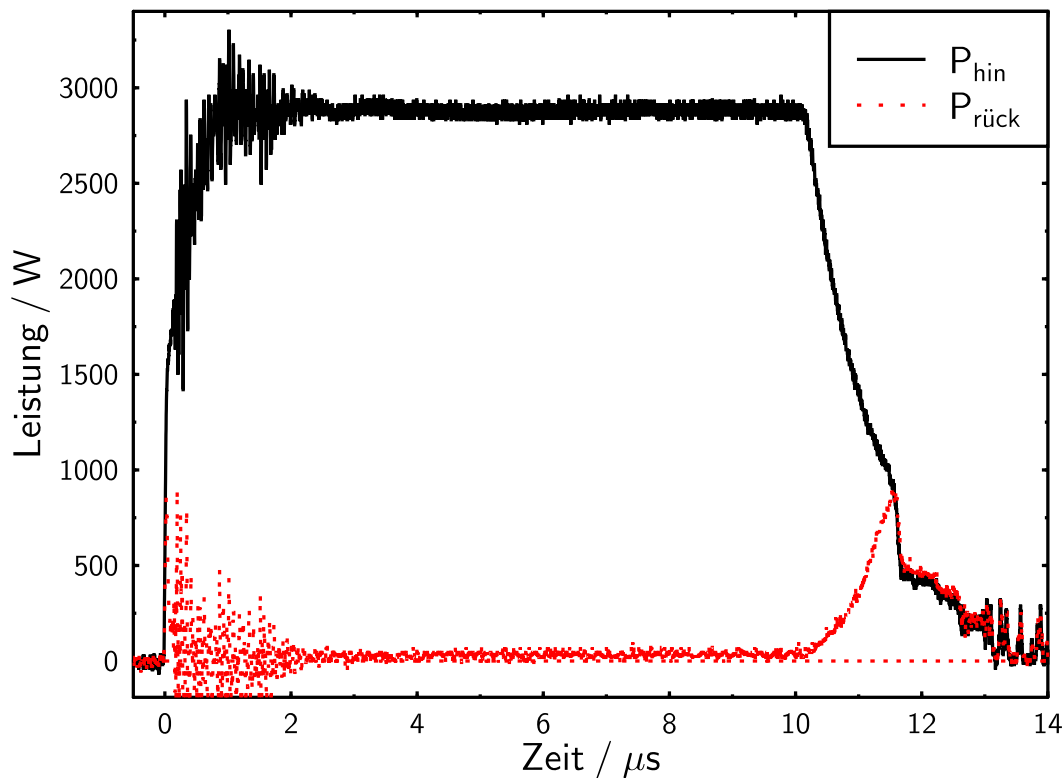


Abbildung 2.10: Verlauf von Mikrowellenhin- und -rücklauf in der Hybridentladung. Die Störung in den ersten $2 \mu\text{s}$ wird durch die Zündung der DBE verursacht. Messung für $U_{\text{DBE}} = +12 \text{ kV}$. Frequenz: $f = 2 \times 500 \text{ Hz}$ (bipolar, $\Delta t = 1 \text{ ms}$), $\phi_{N_2} = 5 \text{ slm}$, $p = 98 \text{ kPa}$, $W = 30 \text{ mJ}$.

und eventueller weiterer Beimengungen müssen in einem weiten Bereich einstellbar sein. Eine vollständige Durchmischung der Gase ist unerlässlich, chemische Reaktionen im Mischsystem sind jedoch zu vermeiden. Ferner muss das System unabhängig vom jeweiligen Gegendruck arbeiten.

Das behandelte Abgas kann – je nach Betriebsbedingungen – noch größere Mengen schädlicher Stickoxide enthalten. Diese müssen aus dem Abgas entfernt werden, bevor das Gas in die Umgebung geleitet wird.

2.2.1 Mischung der synthetischen Abgase

Um eine gute Mischung der Gase über einen weiten Bereich der Flussraten und Zusammensetzungen sicherzustellen, wurde ein zweistufiges Mischsystem aufgebaut, s. Abb. 2.11. Alle Gase werden den Mischzellen über programmierbare Massenflussregler (MKS 647B) zugeführt. Die Mischzellen bestehen aus verchromtem und poliertem Edelstahl, um die Adsorption an der Wand zu minimieren.

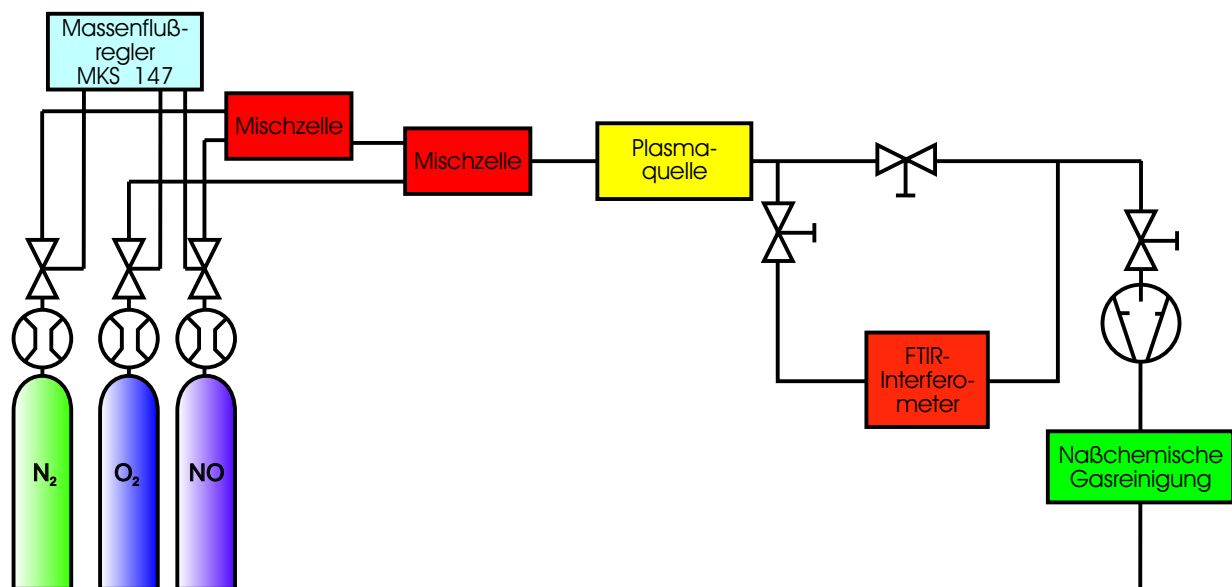


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau des Gassystems.

Im ersten Schritt werden in einer auf ca. 60°C beheizten zylindrischen Mischzelle ($d = 100 \text{ mm}$, $l = 1200 \text{ mm}$) N₂ und NO gemischt. Dabei wird statt reinem NO ein Gemisch aus 2.5 % NO in N₂ verwendet. Dadurch wird zum einen der Zerfall von NO in der Gasflasche vermindert, zum anderen werden stark unterschiedliche Flussraten der Gase im Verhältnis von etwa 1 zu 2000 vermieden und so eine bessere Durchmischung gewährleistet. In einer weiteren Zelle ($d = 100 \text{ mm}$, $l = 300 \text{ mm}$) wird Sauerstoff beige-mischt. Durch dieses Verfahren wird die Oxydation von NO zu NO₂ in den Mischzellen stark vermindert, da die Reaktion in zwei Stufen abläuft:



und



Das Gleichgewicht der ersten Reaktion liegt fast vollständig auf der linken Seite. Somit ist die Umsatzgeschwindigkeit von NO zu NO₂ dem Quadrat der NO-Konzentration proportional und der O₂-Konzentration direkt proportional.

2.2.2 Strömung in den Entladungsrohren

Strömt das Arbeitsgas ohne weitere Maßnahmen als Parallelströmung durch das Entladungsrohr, so neigt das Plasma insbesondere bei der 2.46 GHz-Entladung dazu, an der Wand zu brennen und das Entladungsrohr zu beschädigen. Bei dieser Strömungsform ist somit keine gleichmäßige Behandlung des Abgasstroms möglich. Das Wandbrennen lässt sich wirkungsvoll durch Verwendung einer Drallströmung verhindern, allerdings konzentriert sich das Plasma in der Rohrmitte. Dies führt jedoch ebenfalls zu einer sehr unvollständigen Behandlung des Abgases, da ein großer Teil des Gases das Plasma unbehandelt passieren kann. Um einerseits Wandbrennen wirkungsvoll zu verhindern und andererseits einen hohen Behandlungsgrad zu erreichen, wurde eine spezielle Strömungsgeometrie verwendet, im Folgenden als “Umkehrströmung” bezeichnet.

Das Konzept der Umkehrströmung besteht darin, das Gas mit starkem Drall in das Quarzrohr einströmen zu lassen, allerdings erfolgt der Gasauslass nun auf der Einströmseite durch ein zweites Quarzrohr, welches konzentrisch in das erste hineinragt, s. Abb. 2.12. Die der Einlassseite gegenüberliegende Seite des ersten Quarzrohres ist verschlossen. Bei geeigneter Wahl der Parameter der Quarzrohre und Einlassdüsen lässt sich so eine nahezu vollständige Behandlung des Gases erzielen. Die Optimierung der Strömung wurde mit Hilfe des Programms *CFD-ACE* [16] durchgeführt. Im Bereich 4 – 10 slm führt der Übergang von einem Gaseinlass mit zwei Einströmlöchern mit $d = 2$ mm Durchmesser die unter einem Winkel von $\alpha = 10^\circ$ gegenüber der Radialebene geneigt sind zu einer solchen mit vier bzw. acht Einströmlöchern mit $d = 1$ mm und $\alpha = 20^\circ$ bzw. $\alpha = 40^\circ$ zu

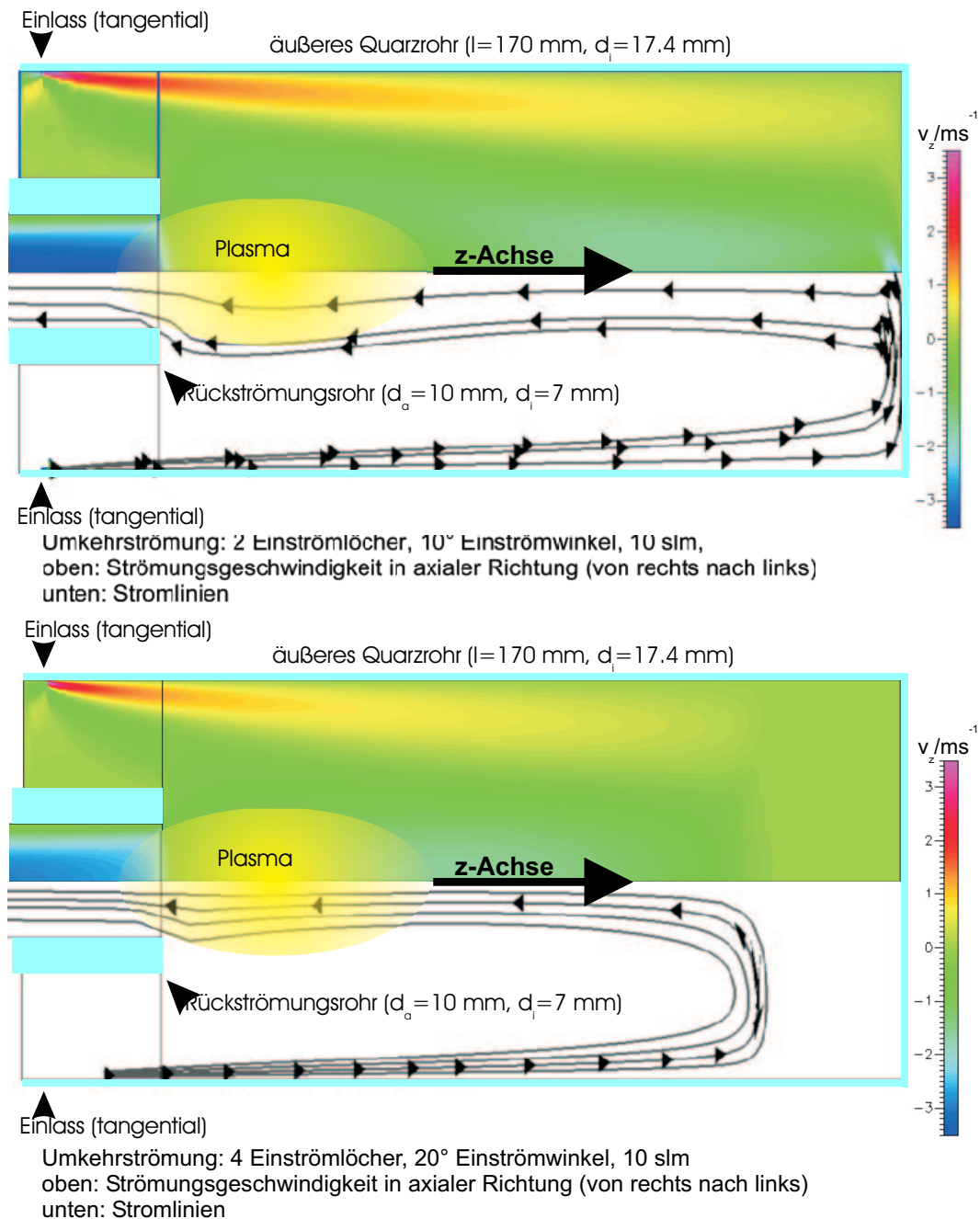


Abbildung 2.12: Mit CFD-ACE berechnete Strömung im Entladungsrohr der 3.0 GHz-Entladung bei Verwendung der Umkehrströmung. Die Abbildungen sind in vertikaler Richtung um den Faktor fünf gedehnt.

einem für die Gasbehandlung günstigeren Strömungsprofil, s. Abb. 2.12. Fast das gesamte Gas passiert dann den Bereich, der vom Plasma in den

Entladungen eingenommen wird, bevor es in das Rückströmungsrohr gelangt, während bei der 2-Loch-Düse einige Stromlinien um das Plasma herumlaufen. Für ein gutes Strömungsprofil ist nicht nur eine hinreichende Zahl von Einströmlöchern erforderlich, sondern eine Vielzahl von Parametern, wie Durchmesser des äußeren und inneren Rohres, Düsendurchmesser, Winkel zwischen Düsen und Rohrachse, Gasdruck und Flussrate. Die verwendeten Parameter wurden empirisch durch Variation dieser Größen in der Rechnung erhalten.

Tatsächlich bringt dieses Konzept für die 2.46 GHz-Entladung erhebliche Vorteile. In der 3.0 GHz-Entladung werden die besten Ergebnisse jedoch unter Verwendung einer 8-Loch-Düse mit überlagertem Drall der Strömung, also ohne Umkehrströmung erzielt. Allerdings wird hier auch das Quarzrohr weitgehend vollständig von einem diffusen Plasma ausgefüllt.

Ein Nachteil der Umkehrströmung ist die Einschränkung auf einen relativ kleinen Bereich von Gasflüssen. Je nach Anordnung erfolgt zwischen 8 und 15 slm ein Übergang zu turbulenter Strömung. Im Experiment äußert sich dies dadurch, dass der Gegendruck überproportional ansteigt und das Plasma nur noch instabil oder gar nicht mehr brennt.

2.2.3 Entsorgung stickoxidhaltiger Abgase

Die im Abgas noch enthaltenen Stickoxide werden in einer der jeweiligen Quelle nachgeschalteten chemischen Entgiftungsanlage fast vollständig entfernt. Die Anlage besteht aus drei Glasflächen. Das Abgas wird zunächst in einer leeren Flasche ($V = 50\text{ l}$) mit Pressluft vermischt, wodurch ein Großteil des NO zu NO_2 aufoxidiert wird. Das Gas perlt danach in einer Waschflasche ($V = 100\text{ l}$) durch Natronlauge (ca. 50 l), wodurch sich NO_2 nahezu vollständig und das noch verbliebene NO teilweise löst. Die nachgeschaltete dritte Flasche ($V = 50\text{ l}$) dient im Wesentlichen als Überlaufschutz und sorgt im Schadensfalle dafür, dass keine Natronlauge aus der Waschflasche unmittelbar in die Umgebung gelangen kann.

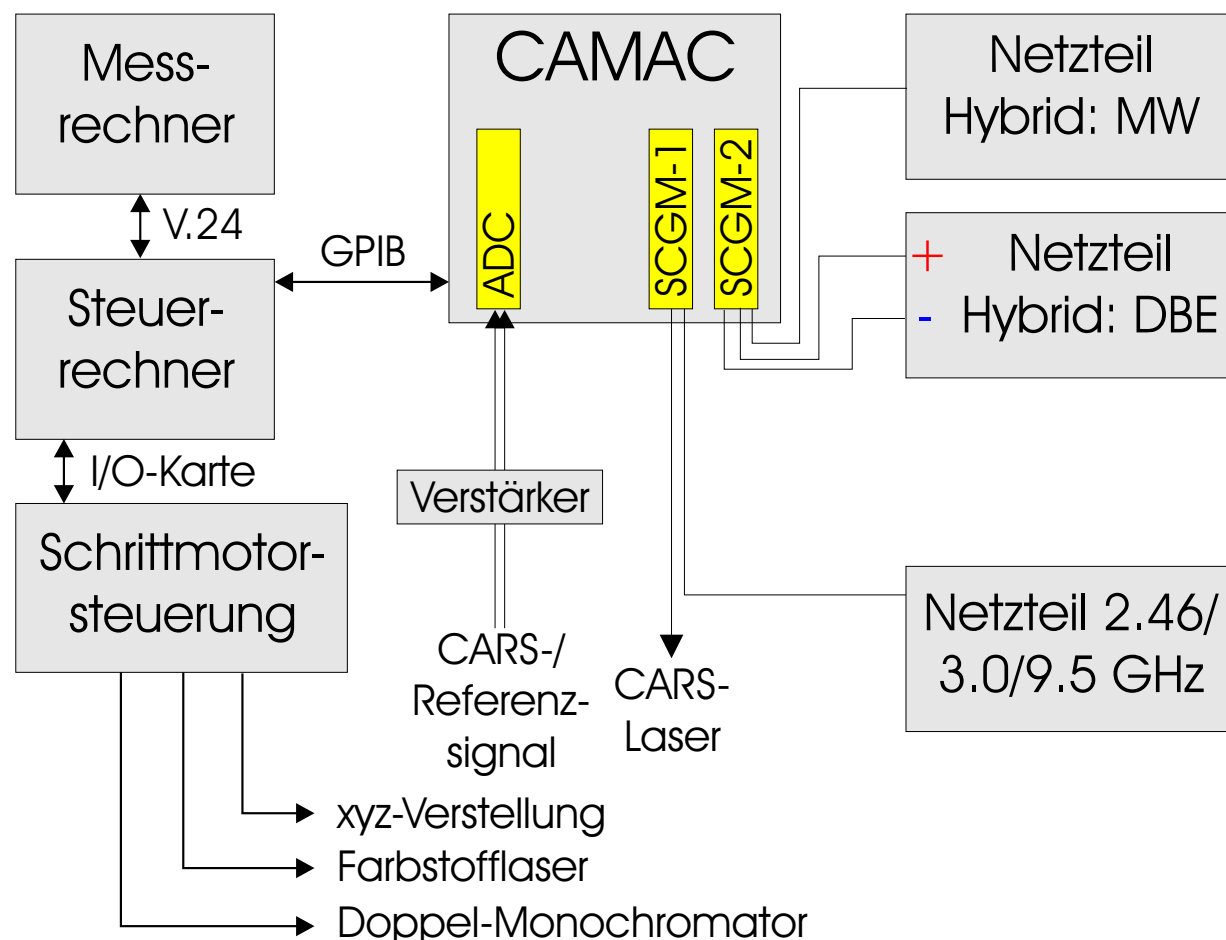


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau der Steuerung. Es sind nur die Hauptkomponenten eingezeichnet.

2.3 PC-Steuerung und Messwerterfassung

Die Steuerung der Quellen und die Messwerterfassung erfolgt über einen PC unter dem Betriebssystem Linux. Dieser ist über eine serielle Schnittstelle mit einem DOS-Rechner verbunden, der die direkte Ansteuerung von CAMAC-Crate und Schrittmotoren übernimmt (s. Abb. 2.13). Auf dem DOS-Rechner übernimmt das von Herrn Dr. B. Pflerz entwickelte Programm *UC* alle hardwarenahen Steuer- und Erfassungsaufgaben, während auf dem Linux-Rechner die ebenfalls von Herrn Pflerz entwickelten Programme *cars* und *remote* zum Einsatz kommen. Letztere erlauben neben der Aufnahme von CARS-Spektren auch die Programmierung der Quel-

lentriggerung und das vollautomatische räumliche Verfahren der Quellen. Alle Abläufe lassen sich über Skripte automatisieren, so dass ganze Messreihen ohne Benutzereingriff durchgeführt werden können.

Kapitel 3

Diagnostik

Die diagnostischen Untersuchungen an den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Experimenten greifen auf elektrische und optische Messverfahren zurück.

Um gleichbleibende und reproduzierbare Plasmaeigenschaften zu gewährleisten, ist die Überwachung von hin- und rücklaufender Mikrowellenleistung sowie des Verlaufs der elektrischen Feldstärke in den Entladungen unerlässlich. Die ins Plasma eingekoppelte Leistung muss darüber hinaus für die Beurteilung der Energieeffizienz der Stickoxidreduktion bekannt sein.

Da die Energieeinkopplung auf einer Zeitskala von 50 ns bis zu einigen 10 μ s abläuft und sich in den Plasmen starke räumliche Gradienten ausbilden können, muss eine nichtinvasive Plasmadiagnostik mit entsprechend hoher Orts- und Zeitauflösung zum Einsatz kommen. Die verwendete kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung (CARS) erfüllt diese Voraussetzungen. Neben der lokalen Rotationstemperatur (= Gastemperatur) und Teilchendichte ermöglicht sie die Bestimmung der rovibratorischen Besetzungsdichten, welche stark von Elektronendichte und -temperatur abhängen und so einen wichtigen Vergleichsparameter für die Modellierung darstellen.

Für präzise Aussagen über die Reduktionseffizienz der Entladungen

und zur Validierung der modellierten Werte wird mittels eines FTIR-Spektrometers die genaue Abgaszusammensetzung vor und nach der Behandlung bestimmt.

Einzelne Stadien des Zündvorgangs, der auf einer Zeitskala deutlich unterhalb $1\ \mu\text{s}$ erfolgt, lassen sich mit Hilfe einer intensivierten CCD-Kamera verfolgen, die Belichtungszeiten bis hinab zu $2\ \text{ns}$ bietet.

In den folgenden Abschnitten werden die verwendeten diagnostischen Verfahren ausführlich diskutiert.

3.1 Messung der Leistungsflüsse und des elektrischen Feldes

Zum quantitativen Verständnis der Vorgänge in Mikrowellenentladungen ist eine sorgfältige Absolutmessung der absorbierten Mikrowellenleistung und des elektrischen Feldes erforderlich. Die absorbierte Mikrowellenleistung folgt aus der Bestimmung der hin- und rücklaufenden Leistung abzüglich der Wandverluste.

3.1.1 Messung der absorbierten Leistung

Für die Messung der hin- und rücklaufenden Mikrowellenleistung kommen an allen vier Quellen Richtkoppler mit Mikrowellendioden (HP 423B) zum Einsatz. Die Dioden wurden mit Hilfe eines Mikrowellennetzwerkanalysators (HP 8752A) für die 2.46 GHz-, 3.0 GHz- und Hybridentladung absolut kalibriert. Für jede Diode wurde dazu eine Kalibrierkurve in 1 dB-Schritten über einen 30 dB großen Bereich aufgenommen. Für die Frequenz 9.5 GHz stand hingegen kein geeigneter Standard zur Verfügung. Die verwendeten Mikrowellenabschwächer wurden aufgrund ihrer relativ hohen spezifizierten Toleranzen von $\pm 0.5\ \text{dB}$ ebenfalls mittels des Netzwerkanalysators kalibriert.

Die Richtkoppler koppeln einen kleinen Bruchteil der durch den Hohlleiter laufenden Mikrowelle richtungsselektiv aus, 10^{-4} ($-40\ \text{dB(P)}$) bei der 2.46 GHz- und Hybridentladung und 10^{-6} ($-60\ \text{dB(P)}$) bei der 3.0 GHz-

und 9.5 GHz-Entladung. Für den Richtkoppler der 2.46 GHz-Entladung konnte der Leistungsmesswert bis auf etwa 5 % genau kalorimetrisch verifiziert werden.

Die absorbierte Leistung ergibt sich als Differenz zwischen hin- und rücklaufender Mikrowellenleistung sowie den Wandverlusten. In der 3.0 GHz-Entladung (s. Kap. 2.1.2) müssen diese in die Energiebilanz mit einbezogen werden. Die niedrige Repetitionsfrequenz bedingt hohe Zündfelder und somit hohe Wandverluste. In der 2.46 GHz- und der Hybrid-Entladung (s. Kap. 2.1.1 und 2.1.4) werden hingegen 90 – 98 % der Energie erst nach der Zündphase bei erheblich kleineren Feldstärken eingekoppelt, so dass die Wandverluste i.d.R. vernachlässigt werden können.

3.1.2 Bestimmung der elektrischen Feldstärke und der Wandverluste

Zur Bestimmung der elektrischen Feldstärke in den Resonatoren wurde eine Antenne benutzt. Sie ragt durch ein Loch in der Stirnseite (2.46 GHz-Entladung) bzw. in der Zylinderwand (3.0 GHz- und 9.5 GHz-Entladung) in den Resonator hinein. Die an der Antenne entnommene Mikrowellenleistung P_{ant} ist der im Resonator gespeicherten Energie W_{res} proportional und somit dem Quadrat des mittleren elektrischen Feldes:

$$P_{\text{ant}} = C_1 \cdot W_{\text{res}} = C_2 \cdot \bar{E}_{\text{res}}^2 \quad (3.1)$$

Somit kann der relative Verlauf der elektrischen Feldstärke in den Quellen bestimmt werden. Für die 3.0 GHz-Quelle (s. Kap. 2.1.2) wurde die Antenne absolut kalibriert, was im Folgenden beschrieben wird. Die im Resonator gespeicherte Energie W_{res} kann bei unterdrückter Zündung aus hinlaufender (P_{hin}) und rücklaufender (P_{rueck}) Mikrowellenleistung berechnet werden, wenn die Wandverluste P_{wand} bekannt sind. Diese sind dem Energieinhalt des Resonators proportional:

$$P_{\text{wand}} = C_3 \cdot W_{\text{res}} = \frac{C_3}{C_1} \cdot P_{\text{ant}} \quad (3.2)$$

Aufgrund der Energieerhaltung muss außerdem

$$\frac{dW_{\text{res}}}{dt} = P_{\text{hin}} - P_{\text{rueck}} - P_{\text{wand}} \quad (3.3)$$

gelten. Setzt man Gl. 3.2 in Gl. 3.3 ein und integriert, so erhält man mit $W_{\text{res}}(0) = 0$

$$W_{\text{res}}(t) = \int_0^t [P_{\text{hin}} - P_{\text{rueck}}] dt' - \frac{C_3}{C_1} \int_0^t P_{\text{ant}} dt'. \quad (3.4)$$

Für einen Einzelpuls muss aufgrund der Wandverluste $\lim_{t \rightarrow \infty} W_{\text{res}}(t) = 0$ gelten. Dann lässt sich

$$\frac{C_3}{C_1} = \frac{\int_0^\infty [P_{\text{hin}} - P_{\text{rueck}}] dt'}{\int_0^\infty P_{\text{ant}} dt'} \quad (3.5)$$

aus den gemessenen Verläufen von P_{hin} , P_{rueck} und P_{ant} bestimmen. Der Verlauf von $W_{\text{res}}(t)$ lässt sich dann mit Gl. 3.4 berechnen, so dass sich schließlich mit Gl. 3.1 auch C_1 ergibt.

Der Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und gespeicherter Energie lässt sich für den verwendeten TE_{nml} -Mode durch Integration über das Resonatorvolumen berechnen, siehe auch [69]. Die Feldamplituden in ρ -, ϕ - und z -Richtung lauten:

$$\begin{aligned} \hat{E}_\rho &= \frac{jk\eta a^2 n \hat{H}_0}{(p'_{nm})^2 \rho} J_n \left(\frac{p'_{nm} \rho}{a} \right) \sin n\phi \sin \frac{l\pi z}{d} \\ \hat{E}_\phi &= \frac{jk\eta a \hat{H}_0}{p'_{nm}} J'_n \left(\frac{p'_{nm} \rho}{a} \right) \cos n\phi \sin \frac{l\pi z}{d} \\ \hat{E}_z &= 0, \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl, $\eta = \sqrt{\epsilon/\mu}$, p'_{nm} die m -te Nullstelle der Besselfunktion J'_n , a der Radius und d die Länge des Resonators ist. Die gespeicherte Energie ist die Summe aus elektrischer und magnetischer

Energie. Für $\varepsilon_r \approx \mu_r \approx 1$ sind beide Anteile gleich groß [69]. Nach der Integration über das Zylindervolumen erhält man

$$W_{\text{res}} = \frac{\epsilon k^2 \eta^2 a^4 \pi d |\hat{H}_0|^2}{8(p'_{nm})^2} \left[1 - \left(\frac{n}{p'_{nm}} \right)^2 \right] J_n^2(p'_{nm}). \quad (3.7)$$

Für den verwendeten TE_{11l} -Mode ergibt sich

$$|\hat{H}_0|^2 = 4 \cdot \frac{p'_{11}{}^2}{k^2 \eta^2 a^2} |\hat{E}_0|^2 \approx \frac{13.56}{k^2 \eta^2 a^2} |\hat{E}_0|^2. \quad (3.8)$$

Setzt man Gl. (3.8) in Gl. (3.7) ein, so erhält man für $n = m = 1$

$$W_{\text{res}} = \frac{1}{2} \epsilon \pi a^2 d \cdot |\hat{E}_0|^2 \left[1 - \left(\frac{1}{p'_{11}} \right)^2 \right] J_1^2(p'_{11}) \quad (3.9)$$

$$\approx 9.6 \cdot 10^{-15} \text{ JmV}^{-2} \cdot d \cdot E_{\text{rms}}^2. \quad (3.10)$$

In sauerstoffhaltigen Plasmen ergibt sich aus den elektrischen Messungen eine mittlere Energiespeicherung W_{res} im Resonator der 3.0 GHz-Quelle von typischerweise 520 mJ. Aus den MAFIA-Rechnungen (s. Kap. 2.1.2) ist ersichtlich, dass das Quarzrohr eine Reduktion des Feldes in seinem Innern gegenüber den restlichen im Resonator liegenden Maxima zur Folge hat. Nach diesen Rechnungen ist der mit Gl. 3.10 bestimmte Feldstärkewert für den Innenraum des Quarzrohres mit 0.88 zu multiplizieren. Wird diese Korrektur durch Verwendung von $E_{\text{rms}}/0.88$ in Gl. 3.10 für das Feld berücksichtigt, so ergibt sich mit $a = 0.038$ m und $d = 15 \cdot 0.1571/2$ m ein Zündfeld von $E_{\text{rms}} = 6 \cdot 10^6 \text{ Vm}^{-1}$.

3.2 Kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung

Die kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung (CARS) ist eine leistungsfähige, nichtinvasive Laserdiagnostik zur orts- und zeitaufgelösten Bestimmung der rovibratorischen Besetzungsdichteverteilung von Molekülen

in Gasen und in Plasmen und wird zur Bestimmung von Teilchendichten und von Rotations- und Vibrationstemperaturen verwendet. Dichten und die beiden Temperaturen sind wichtige Kontrollparameter, die eine Überprüfung der Ergebnisse der in Kap. 4.1 beschriebenen Modellierung zulassen.

3.2.1 Grundlagen des CARS-Prozesses

Eine umfassende Darstellung der Grundlagen des CARS-Prozesses würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Eine solche findet sich z.B. in [60, 21, 22]. Im Folgenden wird deshalb nur auf die wichtigsten Grundlagen und die Besonderheiten der untersuchten Moleküle eingegangen. Bei der kohärenten Anti-Stokes Raman-Streuung handelt es sich um einen parametrischen Vier-Wellen-Mischprozess. Zwei Laserstrahlen, Pumplaser (ω_1) und Stokeslaser (ω_2 mit $\omega_2 < \omega_1$), werden in dem zu untersuchenden Medium zur Überlappung gebracht. Diese regen im Überlappungsvolumen eine kohärente Schwingung der Moleküle an. Es entsteht eine stehende Dichtewelle, die ein Phasengitter erzeugt. An diesem wird der dritte Laser, der Probelaser (ω_3), kohärent gestreut. Der Streuquerschnitt wird dann groß, wenn die Differenzfrequenz zwischen den ersten beiden Laserstrahlen ($\omega_1 - \omega_2$) einer Ramanresonanz entspricht. Aufgrund der Impulserhaltung (s. auch Abb. 3.1c)

$$\mathbf{k}_4 = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) + \mathbf{k}_3 \quad (3.11)$$

ist die Richtung des Streulichts sehr scharf definiert, so dass es das Untersuchungsvolumen als laserähnlicher Strahl verlässt. Die Frequenz des Signalstrahls ergibt sich wegen der Energieerhaltung zu (s. auch Abb. 3.1b)

$$\omega_4 = (\omega_1 - \omega_2) + \omega_3, \quad (3.12)$$

und seine spektrale Breite wird über die spektralen Breiten der einfallenden Laserstrahlen, Stoßvorgänge und den Dopplereffekt bestimmt. Prinzipiell kann sowohl der Laser mit der Frequenz ω_1 als auch mit ω_3 als Pumplaser dienen, so dass ein Anstieg des Signals zu verzeichnen ist, wenn $\omega_1 - \omega_2$

oder $\omega_3 - \omega_2$ einer Raman-Resonanz entspricht. Wählt man $\omega_1 = \omega_3$ (frequenzentartetes CARS), so fallen die beiden Resonanzen zusammen und die Spektren vereinfachen sich. Ferner ist der experimentelle Aufwand geringer, da zur Erzeugung der beiden Pumpstrahlen nur ein Laser notwendig ist, der über einen Strahlteiler in zwei Strahlen aufgespalten wird.

Man unterscheidet zwischen *broadband-CARS* und *scanning-CARS*. Bei ersterem kommt ein Breitbandfarbstofflaser als Stokeslaser zum Einsatz, so dass mit einem einzigen Laserschuss das gesamte CARS-Spektrum aufgezeichnet werden kann. Beim zweiten Verfahren wird ein sehr schmalbandiger Farbstofflaser (Bandbreite < 10 GHz) benutzt. Das CARS-Spektrum entsteht, indem dieser über den interessierenden Frequenzbereich durchgestimmt wird. Da dieser Vorgang abhängig von der Größe des spektralen Bereichs, der Anzahl der Mittelungen und der Laserwiederholrate im Extremfall bis zu einigen Stunden in Anspruch nehmen kann, setzt er zeitlich konstante oder periodische Plasmabedingungen voraus. Der Vorteil gegenüber *broadband-CARS* liegt in der erheblich größeren Empfindlichkeit und der höheren spektralen Auflösung. In dem hier vorgestellten Experiment kommt ausschließlich *scanning-CARS* zum Einsatz.

Die Erhaltung von Impuls und Energie wird durch die Verwendung der sog. *folded BoxCARS*-Konfiguration erzielt, s. Abb. 3.1. Die Niveaus $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$ sind dabei typischerweise rovibratorische Niveaus des betreffenden Moleküls. $|\gamma\rangle$ und $|\delta\rangle$ sind hingegen virtuelle Niveaus, die aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation an dem Prozess teilnehmen können. Ist eines oder sind beide dieser Niveaus ebenfalls reell, so spricht man von resonanzverstärktem CARS (RECARS).

3.2.2 Polarisation 3. Ordnung $P^{(3)}$

Durch die drei einfallenden Laserstrahlen entsteht eine Polarisation des Mediums. Sie enthält Anteile unterschiedlicher Ordnungen, die durch die Suszeptibilitäten $\chi^{(n)}$ gekennzeichnet sind. So ist $\chi^{(1)}$ für Prozesse wie Rayleighstreuung, $\chi^{(2)}$ für Frequenzverdopplung oder die Bildung der Summen- oder Differenzfrequenz verantwortlich. In isotropen Medien wie Gasen, Flüssigkeiten und den meisten Plasmen muss $\chi^{(2)}$ aus Symme-

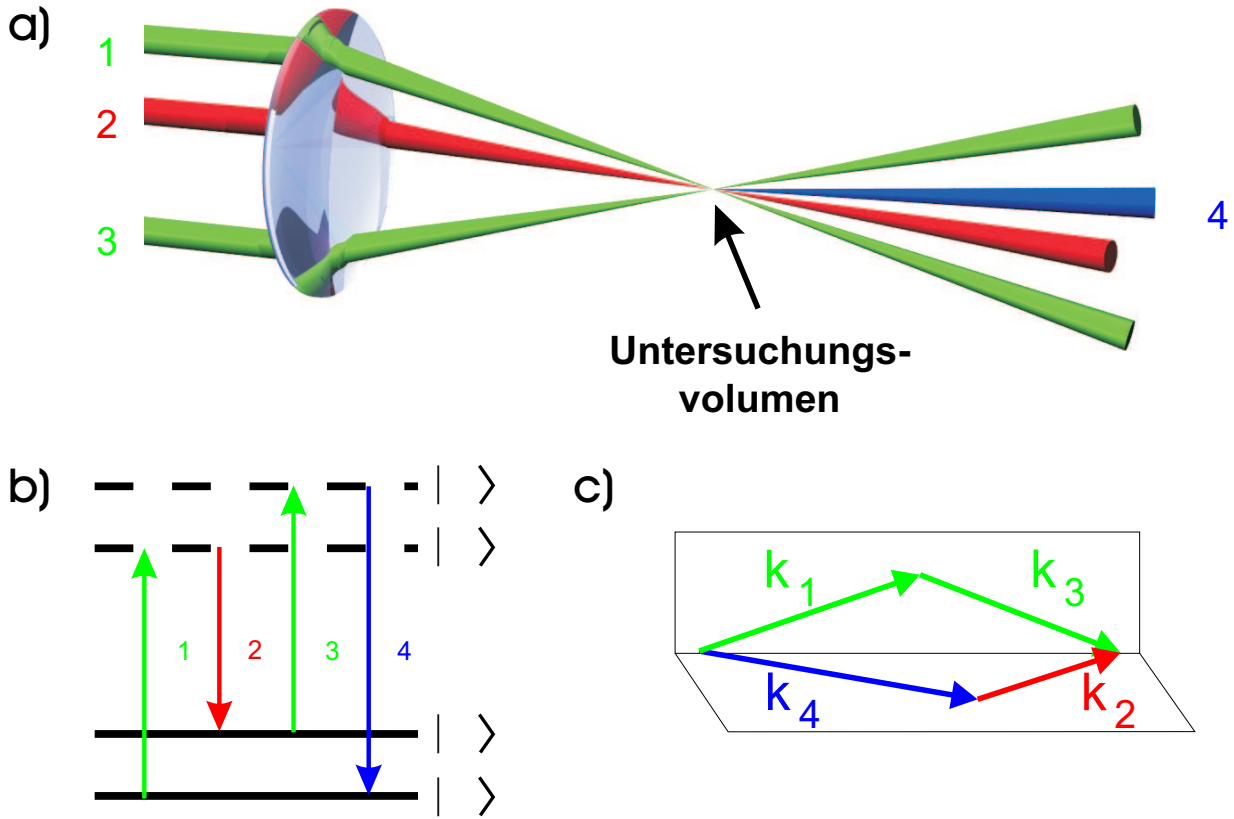


Abbildung 3.1: Folded BoxCARS–Anordnung: a) experimentelle Realisierung, b) Energieerhaltung, c) Impulserhaltung

triegründen verschwinden, so dass $\chi^{(3)}$ den ersten nichtverschwindenden nichtlinearen Anteil beschreibt. Unter den möglichen $\chi^{(3)}$ –Prozessen findet sich auch einer, bei dem eine neue Welle mit der Frequenz $\omega_4 = (\omega_1 - \omega_2) + \omega_3$ entsteht. Man nennt diesen Prozess kohärente Anti–Stokes Raman–Streuung (CARS). Die durch diesen Prozess hervorgerufene Polarisation 3. Ordnung des Mediums lautet

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_4^{(3)}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\varepsilon_0}{8} \chi^{(3)}(\omega_4; \omega_1, -\omega_2, \omega_3) : \hat{\mathbf{E}}_1 \hat{\mathbf{E}}_2^* \hat{\mathbf{E}}_3 \\ &\times e^{i((\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3)\mathbf{r} - \omega_4 t)} + c.c. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Diese Polarisation ist aufgrund der Maxwell–Gleichungen Quellterm einer neuen elektromagnetischen Welle mit der Feldstärke $\mathbf{E}_4$, die sich aus der

inhomogenen Wellengleichung

$$\left(\Delta - \frac{\varepsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E}_4 = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_4^{(3)}(\mathbf{r}, t) \quad (3.14)$$

errechnet. Alle Strahlen werden als näherungsweise parallel betrachtet und sollen sich als in gleicher Weise polarisierte ebene Wellen im Bereich der Überlappung beschreiben lassen. Wird zusätzlich die SVE-Näherung (slowly varying envelope) gemacht, bei der die Änderung der Feldamplitude entlang der Ausbreitungsrichtung auf kleinen Raum- und Zeitintervallen als linear angenommen wird ($\frac{\partial E_4}{\partial t} \ll \omega_4 E_4$, $\frac{\partial E_4}{\partial t} \ll \gamma E_4$, $\frac{\partial E_4}{\partial z} \ll k E_4$), mit γ = kleinste auftretende Stoßfrequenz, so lässt sich die Maxwell-Gleichung integrieren und liefert für die Intensität der erzeugten Welle [21]:

$$I_{AS} = I_4 = \frac{\omega_4^2}{16\varepsilon_0^2 c^4} \left| \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, -\omega_2, \omega_3) \right|^2 I_1 I_2 I_3 L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2}. \quad (3.15)$$

L bezeichnet die Länge des Überlappungsvolumens, $\Delta k = k_1 - k_2 + k_3 - k_4$ die Phasenfehlانpassung. Das spektrale Verhalten des CARS-Signals wird somit ausschließlich durch die Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ bestimmt, wenn die Laser als völlig monochromatisch angenommen werden. Die Intensität ist darüber hinaus den Intensitäten aller drei einfallenden Laser proportional. Aus der quadratischen Abhängigkeit der Signalintensität von der Länge des Überlappungsvolumens resultiert ein Zielkonflikt zwischen hoher Ortsauflösung (L klein) und hoher Signalintensität (L groß). Die sinc-Funktion ($\text{sinc } x = \frac{\sin x}{x}$) mit sehr scharfem Maximum bei $\Delta k = 0$ bewirkt, dass der Signalstrahl eine ausgezeichnete Richtung besitzt. Alle Größen bis auf $\chi^{(3)}$ werden durch den geometrischen Aufbau festgelegt. Werden sie konstant gehalten, so gilt

$$I_{AS} = I_4 = \text{const} \cdot \left| \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, -\omega_2, \omega_3) \right|^2 \quad (3.16)$$

Es genügt zum Verständnis des spektralen Verhaltens der CARS-Signale also die Eigenschaften von $\chi^{(3)}$ und den Einfluss endlicher Laserbreiten zu diskutieren.

3.2.3 Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$

Die Suszeptibilität n -ter Ordnung ist ein Tensor $(n + 1)$ -ter Stufe, hat also 3^{n+1} komplexwertige Komponenten, die für den CARS-Prozess relevante Suszeptibilität dritter Ordnung somit $3^4 = 81$ ($\hat{=}$ 162 reellwertige Komponenten). In isotropen Medien wie Gasen, Flüssigkeiten und den meisten Plasmen, sind nur 21 Elemente von Null verschieden und nur drei voneinander unabhängig [51]. Eine mögliche Basis ist z.B. $[\chi_1^{(3)}, \chi_2^{(3)}, \chi_3^{(3)}] = [\chi_{xxyy}^{(3)}, \chi_{xyxy}^{(3)}, \chi_{xyyx}^{(3)}]$:

$$\begin{aligned} \chi_{xxyy}^{(3)} &= \chi_{yyxx}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} = \chi_{zzyy}^{(3)} && \equiv \chi_1^{(3)} \\ \chi_{xyxy}^{(3)} &= \chi_{yxyx}^{(3)} = \chi_{xzxx}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{yzyz}^{(3)} = \chi_{zyzy}^{(3)} && \equiv \chi_2^{(3)} \\ \chi_{xyyx}^{(3)} &= \chi_{yxxy}^{(3)} = \chi_{xzzx}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{yzyz}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)} && \equiv \chi_3^{(3)} \\ \chi_{xxxx}^{(3)} + \chi_{yyyy}^{(3)} + \chi_{zzzz}^{(3)} &= \chi_1^{(3)} + \chi_2^{(3)} + \chi_3^{(3)} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Alle 81 komplexwertigen Komponenten von $\chi^{(3)}$ lassen sich dann durch die drei Basiselemente $\chi_1^{(3)}$, $\chi_2^{(3)}$ und $\chi_3^{(3)}$ ausdrücken:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_1^{(3)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_2^{(3)} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_3^{(3)} \delta_{il} \delta_{jk} \quad (3.18)$$

Die Suszeptibilität dritter Ordnung enthält resonante und nichtresonante Anteile:

$$\chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, -\omega_2, \omega_3) = \chi_R^{(3)}(\omega_1, -\omega_2) + \chi_R^{(3)}(\omega_3, -\omega_2) + \chi_{NR}^{(3)} \quad (3.19)$$

Sind die virtuellen Niveaus $|\gamma\rangle$ und $|\delta\rangle$ hinreichend weit von realen Niveaus entfernt, so ist der resonante Anteil in sehr guter Näherung nur noch von der Differenzfrequenz $\omega_1 - \omega_2$ bzw. $\omega_3 - \omega_2$ abhängig. Der nichtresonante Anteil hängt i.A. nur sehr schwach von der Ramanfrequenz $\omega_1 - \omega_2$ ab und eignet sich deshalb als Referenzierungsgröße. Der resonante Anteil lässt sich für beliebige Polarisierungen der einfallenden Laserstrahlen in der Form [61]

$$\chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) = \frac{n\varepsilon_0}{4\pi^2\hbar} \left(\frac{2\pi c}{\omega_2} \right)^4 \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{d\sigma_{\alpha\beta}}{d\Omega} \right)_{ij} \frac{\rho_{\alpha\alpha}^{(0)} - \rho_{\beta\beta}^{(0)}}{\omega_{\beta\alpha} - (\omega_1 - \omega_2) - i\Gamma_{\alpha\beta}} \quad (3.20)$$

schreiben. Die Doppelsumme erstreckt sich dabei über alle rovibratorischen Niveaus α und β . Neben dem Raman-Streuquerschnitt $(d\sigma_{\alpha\beta}/d\Omega)_{ij}$ und der Übergangsfrequenz $\omega_{\beta\alpha}$ hängt die Suszeptibilität insbesondere von der Besetzungsdichtedifferenz der beiden Niveaus $\rho_{\alpha\alpha}^{(0)} - \rho_{\beta\beta}^{(0)}$ ab. Somit ist das Signal für isolierte Übergänge dem Quadrat der Besetzungsdichtedifferenz proportional. Der Dämpfungsterm $i\Gamma_{\alpha\beta}$ resultiert aus der durch Stoßprozesse bedingten endlichen Lebensdauer der beteiligten Niveaus und führt zu einer endlichen Linienbreite.

3.2.4 Spektrales Verhalten der CARS-Signale

Das im CARS-Signal beobachtete Linienprofil ist eine Folge verschiedener Wechselwirkungen, die ein Molekül erfährt. Wichtig sind die Verbreiterungsmechanismen die durch die Eigenbewegung der Moleküle (Dopplereffekt) und durch Teilchenstöße mit Teilchen der gleichen oder anderer Sorte hervorgerufen werden. Bei niedrigen Drücken ($\ll 10$ kPa) dominiert die Dopplerverbreiterung, bei hohen Drücken ($\gg 10$ kPa) die Stoßverbreiterung. Die Dämpfungskonstante für die Stoßverbreiterung, die ein Maß für die Halbwertsbreite durch Stöße ist, entspricht in einer einfachen Betrachtung der Stoßfrequenz phasenunterbrechender Stöße:

$$\Gamma(p, T) = \nu_{\text{St}} = \sigma_{\text{St}} n \bar{v} = \text{const} \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} \quad (3.21)$$

Bei dieser Betrachtung wird jedoch die Verschiebung der Energieniveaus bei Annäherung der Teilchen aneinander nicht berücksichtigt. Darüber hinaus kommt es bei Stößen zu einer Umverteilung der Besetzungsdichten. Eine verbesserte Näherungsformel für Γ findet sich in [35], die neben der Temperatur und Druckabhängigkeit auch die Rotationsquantenzahl J berücksichtigt:

$$\Gamma(p, T, J) = (AT^{-a} - BJT^{-b})p \quad (3.22)$$

A, B, a und b sind Anpassungsparameter für das jeweilige Molekül. Eine nochmals stark verbesserte Beschreibung liefert das “modified exponential energy gap model” (MEG-Modell) [24, 46, 58]. Die Dämpfungskonstante

berechnet sich danach zu

$$\begin{aligned} -\operatorname{Re} \Gamma(p, T, J, J') &= \alpha p \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-N} \left(\frac{1 + a \frac{E_J}{k_B T \delta}}{1 + a \frac{E_J}{k_B T}} \right)^2 \\ &\times \exp \left(-\frac{\beta(E_{J'} - E_J)}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (3.23)$$

mit den Anpassungsparametern α , β , δ , N und a . E_J bezeichnet die Energie des unteren Energieniveaus, $E_{J'}$ entsprechend die des oberen.

Für NO wurden die Linienbreiten mit Gl. 3.22 unter Verwendung der Parameter $A = 2.39 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1} \text{K}^{0.6}$, $a = 0.6$ und $B = b = 0$ berechnet [23].

Wegen $B = 0$ ist somit die Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J nicht berücksichtigt.

Für N_2 wird das MEG-Modell mit den Werten $\alpha = 7944 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$, $\beta = 1.868$, $\delta = 1.188$, $N = 0.1356$ und $a = 1.5$ aus [49] verwendet.

Die Frequenz des Ramanübergangs erscheint aufgrund der Teilchenbewegung parallel zur Achse der CARS-Laser dopplerverschoben:

$$\omega_{\beta\alpha}(v_z) = \omega_{\beta\alpha} \left(1 + \frac{v_z}{c} \right) \quad (3.24)$$

Ist die Geschwindigkeitsverteilung eine Gaußverteilung zur Temperatur T ,

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp \left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T} \right), \quad (3.25)$$

so lässt sich Gl. 3.20 unter Verwendung der komplexen Fehlerfunktion

$$w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z - t} dt, \quad \operatorname{Im}(z) > 0 \quad (3.26)$$

umformen zu [39]

$$\begin{aligned} \chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1 - \omega_2) &= i\sqrt{\pi} \frac{n\varepsilon_0}{4\pi^2 \hbar} \left(\frac{2\pi c}{\omega_2} \right)^4 \\ &\times \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{d\sigma_{\alpha\beta}}{d\Omega} \right)_{ij} \frac{\rho_{\alpha\alpha}^{(0)} - \rho_{\beta\beta}^{(0)}}{\Delta\omega_D^{\beta\alpha}} w \left(\frac{(\omega_1 - \omega_2) - \omega_{\beta\alpha} + i\Gamma_{\alpha\beta}}{\Delta\omega_D^{\beta\alpha}} \right). \end{aligned} \quad (3.27)$$

mit

$$\Delta\omega_D = \omega_{\beta\alpha} \left(\frac{2k_B T}{mc^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.28)$$

Werden die Laserstrahlen als unkorreliert und von endlicher Breite angenommen, so liefert die Integration über die drei Laserprofile die Intensität des CARS-Signals:

$$I_4 \sim \int \int \int \omega_4 \left| \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega_4; \omega_1, -\omega_2, \omega_3) \right|^2 \times I_1(\omega_1) I_2(\omega_2) I_3(\omega_3) d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3. \quad (3.29)$$

Im Experiment sind hingegen die beiden Pumplaserstrahlen ω_1 und ω_3 korreliert, wenn ihre Strahlung – wie im hier vorgestellten Experiment – aus derselben Quelle stammt und ihr Gangunterschied klein gegen ihre Kohärenzlänge ist. In diesem Fall verschwindet bei der zeitlichen Mittelung des Intensitätsprodukts $I_1 \cdot I_3 \sim E_1^* E_1 E_3^* E_3$ die Korrelation $\langle E_1^* E_1 E_3^* E_3 \rangle$ nicht mehr und es tritt in Gl. 3.29 ein zusätzlicher Term auf, der sogenannte cross coherence-Term [21, 78, 92].

Für entartetes CARS ($\omega_P \equiv \omega_1 = \omega_3$, $\omega_S \equiv \omega_2$) und gaußförmige spektrale Laserprofile mit halben $1/e$ -Breiten $\Delta\omega_P$ und $\Delta\omega_S$ lässt sich die Integration teilweise analytisch durchführen. Definiert man noch $\chi^{(3)}(\omega) \equiv \chi_R^{(3)}(\omega) + \chi_{NR}^{(3)}/2$, so ergibt sich für die Intensität des Anti-Stokes-Strahls $I_{AS} \equiv I_4$:

$$I_{AS} = \frac{\omega_{AS}^2 L^2 I_P^2 I_S}{16\varepsilon_0 c^4} \left[\int e^{-\frac{(\omega - \omega_P + \omega_S)^2}{\Delta\omega_P^2 + \Delta\omega_S^2}} \frac{|\chi^{(3)}(\omega)|^2}{\sqrt{\pi} \sqrt{\Delta\omega_P^2 + \Delta\omega_S^2}} d\omega \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_S} \int e^{-\frac{(\omega - \omega_S)^2}{\Delta\omega_S^2}} \left| \int e^{-\frac{(\omega' - \omega_P)^2}{\Delta\omega_P^2}} \frac{\chi^{(3)}(\omega' - \omega)}{\sqrt{\pi} \Delta\omega_P} d\omega' \right| d\omega \right]. \quad (3.30)$$

3.2.5 Sättigung von CARS-Signalen

Unter Sättigung beim CARS-Prozess fasst man alle Vorgänge zusammen, bei denen das spektrale Verhalten und die Signalintensität durch die Stärke der zum Einsatz kommenden Laserfelder beeinflusst wird. Durch

diese Effekte wird die Auswertung von Messspektren erschwert. Daher sind Sättigungseffekte durch Begrenzung der Laserintensitäten möglichst zu vermeiden.

Sättigungseffekte treten bei Verwendung sehr hoher Laserintensitäten mit abnehmendem Druck immer stärker auf. Um auch in Niederdruckentladungen ein starkes CARS-Signal zu erzielen, ist eine Intensitätssteigerung erwünscht. Folgende Prozesse begrenzen die Leistungsanhebung: Zündung einer optischen Entladung, Beeinflussung der Ensembleigenschaften durch lasergenerierte Prozesse (Photodetachment, Photoionisation), Absorption von Laserstrahlung, die eine Umverteilung der Besetzungsdichten bewirkt, Sättigungseffekte durch den optischen Starkeffekt, der zur Verbreiterung und Verschiebung der rovibratorischen Linien führt und schließlich Sättigungseffekte durch stimulierte Ramanstreuung (SRS).

Bei der stimulierten Raman-Streuung erfolgt eine Umverteilung der Besetzung der rovibratorischen Niveaus $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$, wenn $\omega_1 - \omega_2 = \omega_{\alpha\beta}$ ist. Die Resonanzbedingung für SRS ist also identisch mit der für CARS. Im stoßfreien Fall bewirkt SRS Oszillationen der Besetzungsdichtedifferenz:

$$\rho_{\alpha\alpha}(t) - \rho_{\beta\beta}(t) = (\rho_{\alpha\alpha}^{(0)} - \rho_{\beta\beta}^{(0)}) \left(\frac{\Delta\omega^2}{\Omega^2} + \frac{\Omega_R^2}{\Omega^2} \cos \Omega t \right), \quad \Omega^2 = \Omega_R^2 + \Delta\omega^2. \quad (3.31)$$

Dabei ist $\Delta\omega = \omega_{\beta\alpha} - (\omega_1 - \omega_2)$ und

$$\Omega_R = \frac{\alpha}{2\hbar} |E_1 E_2^*| \quad (3.32)$$

die Rabi-Frequenz für Zweiphotonenprozesse. α ist die Polarisierbarkeit des Moleküls. Die Rabi-Oszillationen führen letztlich zu einer Verbreiterung und Aufspaltung der einzelnen Linien im CARS-Spektrum in zwei Komponenten mit einem Abstand von $\sqrt{2}\Omega_R$.

Die Rabi-Oszillationen werden durch Stöße gedämpft. Deshalb kommt es bei höheren Drücken nur noch zu einer Umverteilung zwischen den Niveaus $|\alpha\rangle$ und $|\beta\rangle$. Die Linie erscheint verbreitert, da der Signalverlust durch die Umverteilung zur Resonanz hin anwächst. Bei starker Sättigung entsteht ein Dip in der Linienmitte. Bei Atmosphärendruck ist die Dämpfung der Rabi-Oszillationen merklich. In diesem Fall lässt sich ein Ausdruck für

die charakteristische Zeit τ angeben, in der die Besetzungsdichtedifferenz $\rho_{\alpha\alpha} - \rho_{\beta\beta}$ abgebaut wird [36]:

$$\tau^{-1} = \frac{1}{(\pi c \hbar)^2} \left(\frac{2\pi c}{\omega_2} \right)^4 \left(\frac{d\sigma_{\beta\alpha}}{d\Omega} \right) \frac{\Gamma_{\beta\alpha}}{(\omega_{\beta\alpha} - (\omega_1 - \omega_2))^2 + \Gamma_{\beta\alpha}^2} I_1 I_2. \quad (3.33)$$

Ist die Zeit τ groß gegen die Laserpulsdauer T_{laser} , so ist die Umverteilung zwischen den Niveaus vernachlässigbar.

Der optische Stark-Effekt bewirkt eine Verschiebung und vom Quadrat der magnetischen Quantenzahl m abhängige Aufspaltung der Energieniveaus und wird von den elektrischen Feldern der Laserstrahlen verursacht [63, 27, 70]. Er ist im Gegensatz zur stimulierten Raman-Streuung unabhängig vom Gasdruck.

In [21] wird für N_2 für Atmosphärendruck abgeschätzt, dass i.d.R. keine Sättigung vorliegt, wenn

$$I_1 \cdot I_2 < 5 \cdot 10^{27} \text{ W}^2 \text{m}^{-4} \quad (3.34)$$

gilt. Mit $T = 6 \text{ ns}$, $W_{1,\text{eff}} \approx 15 \text{ mJ}$, $W_2 \approx 10 \text{ mJ}$ und $d_{\text{Fokus}} \approx 400 \mu\text{m}$ ergibt sich $I_1 \cdot I_2 \approx 2.6 \cdot 10^{26} \text{ W}^2 \text{m}^{-4}$, so dass obige Bedingung gut erfüllt ist. Bei der Abschätzung wurde berücksichtigt, dass von der Pulsenergie $W_1 = 25 \text{ mJ}$ nur der Anteil $W_{1,\text{eff}} \approx 15 \text{ mJ}$ zeitlich mit dem Farbstofflaser überlappt.

3.2.6 Polarisations-CARS

Bei Anwendung von CARS auf Gasgemische kann man den Nachweis dadurch verbessern, dass man die unterschiedliche Polarisation von CARS-Signalen, die von verschiedenen Spezies emittiert werden, bei den Messungen berücksichtigt.

Soll eine Minorität detektiert werden, so wird ihr resonantes Signal aufgrund der Proportionalität zum Quadrat seiner Teilchendichte mit sinkender Konzentration rasch kleiner als das nichtresonante Signal der Majorität. Dies begrenzt quantitative Messungen an Minoritäten auf Konzentrationen oberhalb etwa 1 %. Polarisations-CARS (PolCARS) nutzt aus,

dass die Polarisierung der einfallenden Laser ω_1 , ω_2 und ω_3 die Polarisierung des Signalstrahls ω_4 bestimmt, wobei sich die Polarisierungsebenen von resonanten und nichtresonanten Signalanteilen i.A. unterscheiden, wenn die einfallenden Strahlen unterschiedlich polarisiert sind. Dies ermöglicht es, den nichtresonanten Anteil zu unterdrücken und so die Nachweisgrenze herabzusetzen [26, 68]. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass das Signal im Idealfall einer vollständig polarisierten Linie auf $\frac{1}{16}$ sinkt. In der Praxis ergibt sich sogar ein Signalverlust von fast zwei Größenordnungen.

In [68] konnte gezeigt werden, dass sich so in Kaltgasen NO qualitativ bis hinab zu etwa 200 ppm nachweisen lässt, quantitative Messungen im Plasma sind jedoch nur bei Konzentrationen oberhalb etwa 1000 ppm möglich. Somit entzieht sich NO bei typischen Bedingungen mit Konzentrationen unterhalb 1000 ppm in den vorliegenden Experimenten der direkten Messung mit PolCARS. In Kap. 5.1.4 wird eine orts aufgelöste Messung der NO-Konzentration im Plasma vorgestellt, wobei jedoch eine Eingangskonzentration von 2 % NO verwendet wurde.

3.2.7 Berechnung von CARS-Spektren für verschiedene Gase

Die Auswertung von CARS-Spektren von rovibratorischen Molekülzuständen erfordert die Berechnung von Dichtedifferenzen zwischen der Besetzung des vibratorischen Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes (Cold-Band) und entsprechende Besetzungen zwischen aufeinanderfolgenden höher angeregten Zuständen (Hot-Bands). Üblicherweise drückt man die Besetzungsdichtedifferenzen durch Boltzmannfaktoren zur Vibrations- und Rotationstemperatur T_{vib} bzw. T_{rot} aus, wobei diese Temperaturen für Cold- und Hot-Bands auch unterschiedlich sein können und meistens $T_{\text{vib}} \neq T_{\text{rot}}$ gilt. Die Anwendung des Boltzmannfaktors setzt voraus, dass die Energieeigenwerte für Rotation und Vibration für das betreffende Molekül einschließlich der Entartung (statistische Gewichte) bekannt sind. Auswahlregeln entscheiden schließlich darüber, ob Übergänge ramanaktiv sind und daher CARS-Signal

liefern. Im Folgenden werden entsprechende Daten für die in dieser Arbeit wichtigen Moleküle zusammengestellt.

a) Stickstoff

Stickstoff stellt die Majorität in den hier betrachteten Gasgemischen dar. Ferner neigt reiner Stickstoff im Gegensatz zu Sauerstoff und Stickstoffmonoxid in nichtthermischen Plasmen zu einer starken Überbesetzung höherer Vibrationsniveaus. Die Besetzung der Vibrationsniveaus hängt zudem empfindlich von der Elektronendichte und -temperatur im Plasma ab, so dass sie zur indirekten Bestimmung dieser Parameter mit Hilfe des in Kap. 4.1 beschriebenen Modells benutzt werden kann. Die Quantenmechanik kennzeichnet rovibratorische Niveaus durch die Vibrations- und Rotationsquantenzahlen v und J . J ist ganzzahlig, da das Stickstoffmolekül eine gerade Anzahl Elektronen besitzt. Bei Stickstoff treten die Hund'schen Kopplungsfälle [40, 47] (a) und (b) auf, wobei für kleine J eher der Fall (a) zutrifft und mit wachsendem J ein Übergang zu Fall (b) erfolgt.

Der Gesamtdrehimpuls des Moleküls $\mathbf{J}$ ist scharf gequantelt. Er setzt sich aus den Teilchendrehimpulsen, Bahndrehimpuls der Elektronen $\mathbf{L}$, Elektronenspin $\mathbf{S}$ und Kernrotation $\mathbf{R}$ zusammen. Bei entkoppelten Drehimpulsen sind diese nach Hund einzeln scharf gequantelt, bei schwacher Kopplung angenähert und bei starker Kopplung nicht gequantelt.

Der Hund'schen Kopplungsfall (a) tritt auf, wenn die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls der Elektronen $\mathbf{L}$ und Spin $\mathbf{S}$ an die Molekülrotation $\mathbf{R}$ gering ist, aber eine starke Kopplung von $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ an die Molekülachse vorliegt. Man bezeichnet dann die Projektionen von $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ auf die Molekülachse mit $\mathbf{\Lambda}$ und $\mathbf{\Sigma}$, die Summe der Projektionen mit $\mathbf{\Omega}$. $\mathbf{\Omega}$ koppelt mit der Molekülrotation $\mathbf{R}$ zum Gesamtdrehimpuls des Moleküls $\mathbf{J}$. Die zugehörige Quantenzahl J kann bei gegebener Quantenzahl Ω die Werte $J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$ annehmen.

Im Hund'schen Kopplungsfall (b) ist die Kopplung von $\mathbf{S}$ an die Molekülachse hingegen sehr schwach und somit $\mathbf{\Omega}$ nicht definiert. Die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Molekülachse $\mathbf{\Lambda}$ koppelt mit der

Molekülrotation $\mathbf{R}$ zunächst zum gesamten Bahndrehimpuls $\mathbf{N}$. Die zugehörige Quantenzahl N kann die Werte $N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$ annehmen. Schließlich koppeln $\mathbf{N}$ und $\mathbf{S}$ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$ mit $J = N + S, N + S - 1, N + S - 2, \dots, |N - S|$.

Jedes Rotationsniveau ist wegen $M = -J, -J + 1, \dots, +J$ $(2J + 1)$ -fach entartet. Eine weitere Entartung der Niveaus resultiert aus den unterschiedlichen Möglichkeiten der Einstellung des Kernspins. Der Stickstoffkern ^{14}N ist ein Bose-Teilchen mit dem Kernspin $I = 1$ und besitzt daher $2I + 1 = 3$ Einstellmöglichkeiten. Im Stickstoffmolekül N_2 ist der zusammengesetzte Kernspin durch $I_{\text{T}} = 2, 1, 0$ gekennzeichnet, der jeweils in die Unterzustände $-I_{\text{T}} \leq M_{\text{T}} \leq I_{\text{T}}$ aufspaltet. Der Fall $I_{\text{T}} = 1$ zerfällt in 3 antisymmetrische Zustände, die verbleibenden Zustände $I_{\text{T}} = 0$ und 2 zerfallen in 6 symmetrische Zustände. Da die molekulare Wellenfunktion von N_2 für gerades J symmetrisch und für ungerades J antisymmetrisch ist, ergeben sich folgende Kernspin-Entartungsfaktoren:

$$g_I = \begin{cases} 6 : & \text{für gerades } J \\ 3 : & \text{für ungerades } J \end{cases} \quad (3.35)$$

Linien mit geradem J erscheinen im CARS-Spektrum deshalb um den Faktor $\left(\frac{6}{3}\right)^2 = 4$ höher als solche mit ungeradem J .

Die Energien der Energieniveaus lassen sich in Form einer doppelten Reihenentwicklung nach Potenzen von $(v + \frac{1}{2})$ und $J(J + 1)$ angeben [25]:

$$E_{vJ} = \sum_{kl} Y_{kl} \left(v + \frac{1}{2}\right)^k [J(J + 1)]^l. \quad (3.36)$$

Die Konstanten Y_{kl} lassen sich aus den ebenfalls häufig benutzten spektroskopischen Konstanten berechnen [53]. Für die Berechnung von Theoriespektren wurden aus Messungen gewonnene Konstanten aus [30, 48] verwendet (s. Tab. 3.1).

Die Dichten in einem durch v , J und I gekennzeichneten Quantenzustand folgen dann in guter Näherung aus

$$\rho(v, J, I) = (2J + 1)g_I \cdot e^{-\frac{E_{\text{vib}}}{k_{\text{B}}T_{\text{vib}}} - \frac{E_{\text{rot}}}{k_{\text{B}}T_{\text{rot}}}} \cdot Z_{\text{vib}}^{-1}(T_{\text{vib}}) \cdot Z_{\text{rot}}^{-1}(T_{\text{rot}}) \quad (3.37)$$

$k \backslash l$	0	1	2	3
0		1.998241	$-5.76 \cdot 10^{-6}$	
1	2358.5849	-0.0172978	$-8.32 \cdot 10^{-9}$	$-2.58 \cdot 10^{-13}$
2	-14.33245	$-4.15 \cdot 10^{-5}$	$-4.20 \cdot 10^{-10}$	
3	$-2.106 \cdot 10^{-3}$			
4	$-2.583 \cdot 10^{-4}$			

Tabelle 3.1: Dunham-Koeffizienten Y_{kl} von $^{14}\text{N}_2 (\text{X}^1\Sigma_g^+)$ in cm^{-1} aus [30, 48]

mit

$$Z_{\text{rot}} = \sum_J (2J+1) g_I \cdot e^{-\frac{E_{\text{rot}}}{k_B T_{\text{rot}}}} \quad (3.38)$$

und

$$Z_{\text{vib}} = \prod_i (Z_{\text{vib},i})^{g_I} \quad \text{mit} \quad Z_{\text{vib},i} \approx \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{E_{\text{vib},i}}{k_B T_{\text{vib},i}}\right)}. \quad (3.39)$$

Für N_2 gilt für Raman-Übergänge die Auswahlregel

$$\Delta J = 0, \pm 2. \quad (3.40)$$

Die zugehörigen Rotationsbanden werden mit O-Zweig ($\Delta J = -2$), Q-Zweig ($\Delta J = 0$) und S-Zweig ($\Delta J = +2$) bezeichnet.

Für die Messung bietet sich i.A. die Verwendung des Q-Zweigs an, da die Ramanstreuquerschnitte 2–3 Größenordnungen höher liegen als für den O- und S-Zweig. Ferner liegen im O- und S-Zweig die Rotationsniveaus spektral weiter auseinander, da ihr Energieabstand mit steigendem J wächst.

Bei Raumtemperatur können im Spektrum des Q-Zweiges die zu den Rotationsquantenzahlen $J = 0$ (2329.9 cm^{-1}) bis etwa $J = 20$ (2322.6 cm^{-1}) gehörenden Übergänge beobachtet werden. Ab einer Vibrationstemperatur von rund 600 K tritt das erste Hot-Band mit Wellenzahlen unterhalb 2301.2 cm^{-1} ($J = 0$) in Erscheinung. Bei niedrigen Vibrationstemperaturen ($T_{\text{vib}} < 1500 \text{ K}$) können überdies die zu $J = 4 \rightarrow 2$ und $J = 5 \rightarrow 3$

gehörigen Linien des O-Zweigs des Cold-Bands zur Auswertung der Vibrationstemperatur herangezogen werden. Sie liegen mit 2301.96 cm^{-1} bzw. 2293.90 cm^{-1} im spektralen Bereich des Hot-Bands. Zudem ist ihre Intensität im betrachteten Temperaturbereich in derselben Größenordnung, wie die der Linien des Q-Zweigs des ersten Hot-Bands. Unter günstigen Randbedingungen kann so die zeitaufwändige Messung des Cold-Bands entfallen.

b) Stickstoffmonoxid

Das NO-Molekül besitzt eine ungerade Anzahl von Elektronen und somit einen halbzahligen Spin. Im Grundzustand gilt $S = \frac{1}{2}$ und $L = 1$. $\mathbf{L}$ und $\mathbf{S}$ sind keine Erhaltungsgrößen, da sie durch das radialsymmetrische Feld auf der Kernverbindungsachse zu einer Präzession um die Molekülachse gezwungen werden.

Mit Σ wird die Projektion von $\mathbf{S}$ auf die Molekülachse bezeichnet, mit Λ diejenige von $\mathbf{L}$. Es gilt $\Sigma = -S, -S + 1, \dots, S$. Die zur Projektion von $\mathbf{L}$ gehörende Quantenzahl wird mit m_L bezeichnet, ihr Betrag mit Λ , wobei $m_L = -L, -L + 1, \dots, +L$ gilt, weshalb Niveaus mit $\Lambda > 0$ zweifach entartet sind. Diese Entartung kann durch den Einfluss anderer elektronischer Zustände aufgehoben werden (Lambda-Dopplung) [66, 67]. Für $\Lambda = 0, 1, 2$ schreibt man auch Σ, Π, Δ .

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung bewirkt eine $(2S + 1)$ -fache Aufspaltung, der Grundzustand spaltet so in die Niveaus $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ auf.

Darüber hinaus koppelt der Drehimpuls der Molekülrotation $\mathbf{R}$ mit Σ und Λ zum Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J}$. Dabei treten die Hund'schen Kopplungsfälle (a) und (b) auf, wobei – wie im Fall des Stickstoffs – mit wachsender Quantenzahl J ein allmählicher Übergang von (a) nach (b) erfolgt. Der Gesamtdrehimpuls ist halbzahlig. Eine weitere Aufspaltung erfolgt aufgrund unterschiedlicher Parität [12]. Niveaus mit der Parität $+(-1)^{J-1/2}$ werden mit e bezeichnet, solche mit $-(-1)^{J-1/2}$ mit f.

Quantenmechanisch ergeben sich die Energien der einzelnen Rotations- und Vibrationsniveaus als Eigenwerte des diagonalisierten Hamiltonians. Dessen Herleitung findet sich in [67]. Die Matrixelemente des Hamiltonians

können für nicht zu große J geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
\langle {}^2\Pi_{3/2} | H | {}^2\Pi_{3/2} \rangle^{e,f} &= (E_{\Pi v} + \tfrac{1}{2}A_v) + (B_v - D_v + \tfrac{1}{2}A_{Dv}) X \\
&\quad - D_v X^2 - \tfrac{1}{2}q_v X \\
\langle {}^2\Pi_{1/2} | H | {}^2\Pi_{1/2} \rangle^e &= (E_{\Pi v} - \tfrac{1}{2}A_v + 2D_v) \\
&\quad + (B_v - D_v - \tfrac{1}{2}A_{Dv}) (X + 2) \\
&\quad - D_v (X + 2)^2 - \tfrac{1}{2}q_v (J + \tfrac{3}{2})^2 - \tfrac{1}{2}p_v (J + \tfrac{3}{2}) \\
\langle {}^2\Pi_{1/2} | H | {}^2\Pi_{1/2} \rangle^f &= (E_{\Pi v} - \tfrac{1}{2}A_v + 2D_v) \\
&\quad + (B_v - D_v - \tfrac{1}{2}A_{Dv}) (X + 2) \\
&\quad - D_v (X + 2)^2 - \tfrac{1}{2}q_v (J - \tfrac{1}{2})^2 + \tfrac{1}{2}p_v (J - \tfrac{1}{2}) \\
\langle {}^2\Pi_{1/2} | H | {}^2\Pi_{3/2} \rangle^e &= - (B_v - 2D_v - \tfrac{1}{4}p_v) \sqrt{X} + 2D_v X^{\frac{3}{2}} \\
&\quad + \tfrac{1}{2}q_v \sqrt{X} (J + \tfrac{3}{2}) \\
\langle {}^2\Pi_{1/2} | H | {}^2\Pi_{3/2} \rangle^f &= - (B_v - 2D_v - \tfrac{1}{4}p_v) \sqrt{X} + 2D_v X^{\frac{3}{2}} \\
&\quad - \tfrac{1}{2}q_v \sqrt{X} (J - \tfrac{1}{2}) ,
\end{aligned} \tag{3.41}$$

wobei die Abkürzung $X = [J(J+1) - 3/4]$ benutzt wurde. Die analytische Berechnung der Eigenwerte liefert sehr umfangreiche Ausdrücke, auf deren Darstellung hier verzichtet wird.

Die für die Berechnung der Energien benötigten Molekülkonstanten sind in Tab. 3.2 zusammengestellt und wurden aus [20] entnommen.

Die Lambda-Dopplung lässt sich durch die Ersetzungen

$$\begin{aligned}
p_v &\rightarrow p_v + p_{D_v} J(J+1), \\
q_v &\rightarrow q_v + q_{D_v} J(J+1),
\end{aligned} \tag{3.42}$$

in Gl. 3.41 berücksichtigen. Auflistungen der Energiezustände für $v = 0 \dots 3$ finden sich auch in [89, 90].

Die Raman-Übergänge des NO-Moleküls gehorchen folgenden Auswahlregeln:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \tag{3.43}$$

Man bezeichnet die entstehenden Rotationsbanden als P-Zweig ($\Delta J = -1$), Q-Zweig ($\Delta J = 0$) und R-Zweig ($\Delta J = +1$). Für den Q-Zweig gilt ferner $e \leftrightarrow f$, für P- und R-Zweig $e \leftrightarrow e$ und $f \leftrightarrow f$.

NO($X^2\Pi$)	$v = 0$	$v = 1$	$v = 2$
E_{Π_v}/cm^{-1}	0.0	1875.989105	3723.887275
A_v/cm^{-1}	123.1330863	122.8887022	122.6341726
A_{D_v}/cm^{-1}	$3.4720524 \cdot 10^{-4}$	$3.3697919 \cdot 10^{-4}$	$3.265935 \cdot 10^{-4}$
B_v/cm^{-1}	1.696158566	1.678587301	1.660985029
D_v/cm^{-1}	$5.4728129 \cdot 10^{-6}$	$5.4892561 \cdot 10^{-6}$	$5.5075277 \cdot 10^{-6}$
p_v/cm^{-1}	$1.168624484 \cdot 10^{-2}$	$1.16723168 \cdot 10^{-2}$	$1.1659951 \cdot 10^{-2}$
p_{D_v}/cm^{-1}	$4.6521 \cdot 10^{-9}$	$9.769 \cdot 10^{-9}$	$4.181 \cdot 10^{-9}$
q_v/cm^{-1}	$9.5146668 \cdot 10^{-5}$	$9.392003 \cdot 10^{-5}$	$9.306953 \cdot 10^{-5}$
q_{D_v}/cm^{-1}	$1.40760 \cdot 10^{-9}$	$1.30668 \cdot 10^{-9}$	0.0

Tabelle 3.2: Spektroskopische Molekülkonstanten von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$

Für die CARS-Messungen bietet sich wie bei Stickstoff der Q-Zweig an (vgl. Diskussion in Kap. 3.2.7a). Das Cold-Band erstreckt sich dann von 1876.08 cm^{-1} ($J = 0.5$) an zu niedrigeren Ramanfrequenzen hin, das erste Hot-Band beginnt bei 1847.99 cm^{-1} .

3.2.8 Auswertung von CARS-Spektren durch Anpassung eines Theoriespektrums an das Messspektrum

Die Auswertung der gemessenen CARS-Spektren in Hinblick auf Temperatur und Dichte erfolgt durch Anpassen von Theoriespektren an das Messspektrum, indem bestimmte Anpassungsparameter variiert wurden. Hierzu stand das von Herrn Dr. B. Pflzer entwickelte Programm *t-fit* [65] zur Verfügung.

Als Anpassungsparameter werden die relative Teilchendichte, Rotations- und Vibrationstemperatur, nichtresonanter Untergrund sowie die Frequenzverschiebung zwischen Theorie- und Messspektrum verwendet. Die Vibrationstemperatur ist aufgrund der in den vorliegenden Entladungen i.A. nichtthermischen Besetzung der Vibrationsniveaus im thermodynamischen Sinne nicht definiert, s. auch Abb. 5.29 in Kap. 5.2.3. Andererseits

weisen Niveaus mit $v \geq 2$ in den hier vorliegenden Plasmen Besetzungen von maximal rund 10 % auf, vgl. Abb. 5.29. Deshalb bietet es sich an, die Vibrationstemperatur nur über die Besetzungsdichte des ersten vibratorisch angeregten Niveaus ($v = 1$) und des Grundzustands ($v = 0$) zu definieren. Formal lässt sich jedem Paar benachbarter Vibrationsniveaus eine eigene Vibrationstemperatur zuordnen.

Für den Vergleich der Linienintensitäten von Theorie- und Messspektrum wird die Fläche der einzelnen Linien durch Integration der Intensität über die Ramanfrequenz bestimmt. Die Abweichungen werden zu einer Fehlersumme aufaddiert, welche durch Parametervariation minimiert wird.

Wichtung der Raman-Linien

Ein wichtiger Punkt ist die richtige Wichtung der Linien bei der Berechnung der Fehlersumme, da ihre Intensitäten um mehrere Größenordnungen differieren können. Eine Gleichgewichtung aller Linien ist nicht sinnvoll, wie folgende Überlegung zeigt. Bei den an den hier vorgestellten Entladungen auftretenden Vibrationstemperaturen bis etwa 3000 K, s. Kap. 5, hätten z.B. Änderungen der für die Berechnung des Theoriespektrums zugrunde liegenden Vibrationstemperatur von einigen 100 K lediglich kleine Änderungen der Fehlersumme zur Folge, da die Signalintensität im Hot-Band 1 – 4 Größenordnungen geringer ist. In einem solchen Fall wird meist nur eine schlechte Anpassung des Theoriespektrums erzielt. Als günstig hat sich eine Wichtung mit dem Kehrwert der Linienintensität erwiesen. Der maximale Wichtungsfaktor für schwache Linien wird dabei auf das 10000fache des Wichtungsfaktors für die stärkste Linie begrenzt, um Probleme durch extrem schwache und verrauschte Linien im Spektrum zu vermeiden. Diese Wichtung kann um einen zusätzlichen manuellen Wichtungsfaktor ergänzt werden, was dann sinnvoll ist, wenn nur Teile aus Cold- und/oder Hot-Band gemessen werden.

Teilchendichte

Die relative Teilchendichte wird durch Summation über die gemessenen Linienhöhen bestimmt. Die einzelnen Linien werden dabei gemäß ihres relativen Streuquerschnitts gewichtet. Diese Methode setzt die vollständige Messung des Spektrums voraus. In der Praxis genügt es jedoch meist Cold-Band und erstes Hot-Band zu messen, da der Beitrag zur Teilchendichte höherer Hot-Bands in den hier vorliegenden Plasmen meist unterhalb 5 % liegt. Lediglich in reinem Stickstoff erreicht die Besetzung in den höheren Hot-Bands bis etwa 10 %. Dieses Verfahren liefert zunächst relative Dichten. Die Absolutkalibrierung kann durch Vergleich mit einer Messung an dem jeweiligen Gas mit bekannter Teilchendichte erfolgen.

Bei höheren Rotations- und/oder Vibrationstemperaturen ist die vollständige Messung des Spektrums sehr zeitaufwändig. Die relative Besetzungsdichte der einzelnen rovibratorischen Niveaus lässt sich mit Gl. 3.37 bei gegebener Rotations- und Vibrationstemperatur berechnen, so dass auf die Gesamtdichte zurückgerechnet werden kann, auch wenn nur Teile des Spektrums gemessen wurden. Die dafür benötigten Zustandssummen für die Rotation (Gl. 3.38) und die Vibration (Gl. 3.39) können mit den aus dem Anpassungsvorgang gewonnenen Werten für T_{rot} und T_{vib} berechnet werden. Die Auswertung auf diese Weise setzt allerdings thermische Besetzung der Rotation und Vibration voraus, T_{rot} und T_{vib} müssen definiert, aber nicht notwendigerweise gleich sein. Durch die starke Kopplung zwischen Translation und Rotation ist dies für die Rotation in sehr guter Näherung erfüllt, für die Vibration hingegen i.A. nicht. Die Annahme thermischer Besetzung der Vibration führt aufgrund der geringen Besetzung höherer Vibrationsniveaus in den vorliegenden Plasmen allerdings nur zu Fehlern von weniger als 5 %.

Genauigkeit des Verfahrens

Die durch den Anpassungsvorgang gewonnene minimale Fehlersumme hängt von vielen Parametern ab und lässt keinen unmittelbaren Schluss auf die Genauigkeit der ermittelten Werte zu. Deshalb werden diese ein-

zeln ausgehend vom Optimum solange variiert, bis die Fehlersumme um einen bestimmten Faktor zugenommen hat, wodurch sich ein Vertrauensintervall ergibt [65]. Der Faktor wurde zuvor so bestimmt, dass sich die in einer Serie von Messungen unter identischen Bedingungen ermittelte Messunsicherheit nach Gauß der durch den Anpassungsvorgang ermittelten entspricht.

3.2.9 Beschreibung des CARS- und PolCARS-Experiments

Der schematische Aufbau des CARS-Experiments ist in Abb. 3.2 dargestellt. Ein frequenzverdoppelter, geseedeter Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm, $\tau = 9$ ns, $W = 300$ mJ, $\nu_{\text{rep}} = 10$ Hz) liefert die beiden Pumpstrahlen mit je rund 25 mJ und einer spektralen Breite von 100 MHz. Darüber hinaus pumpt er ein dreistufiges Farbstofflasersystem, welches den Stokesstrahl bereitstellt. Zwei Gitter mit 2400 Linien/mm in Littrow-Anordnung bilden den einen der beiden Endspiegel und sorgen so für eine sehr geringe spektrale Breite des Farbstofflasers von etwa 1 GHz. Die Auskopplung erfolgt über einen teildurchlässigen Spiegel. Der so gewonnene Laserstrahl durchläuft ein Amici-Dove-Prisma, wodurch aus verstärkter spontaner Emission (ASE) stammende Anteile abgelenkt und schließlich durch ein Teleskop mit Modenblende ausgeblendet werden. Der Laserpuls des Farbstofflasers hat eine Energie von nur 15 – 30 μ J, weshalb er in einer nachgeschalteten Farbstoffküvette auf 1 – 2 mJ verstärkt wird. Es folgt ein weiteres Amici-Dove-Prisma und ein Teleskop mit Modenblende. Damit der Stokes-Strahl in den CARS-Fokus hinreichend gut fokussiert werden kann ist eine hohe Strahlqualität nötig. Deshalb kommt in der letzten Verstärkerstufe eine Axicon-Zelle für den Laserfarbstoff zum Einsatz. In dieser Zelle werden der Farbstoff und der Laserstrahl axial durch eine Bohrung in einem massiven Glaskegel geleitet. Das optische Pumpen erfolgt über die Grundfläche des Kegels, so dass durch Totalreflexion am Kegelmantel eine annähernd rotationssymmetrische Anregung des Farbstoffs erfolgt. Nach diesen Maßnahmen stellt sich ein nahezu rotationssymme-

Nd:YAG-Strahl werden gemeinsam auf den CARS-Tisch geleitet (im unteren Teil von Abb. 3.2). Während der Farbstofflaserstrahl über zwei Prismen direkt auf die CARS-Linse ($f = 500$ mm) trifft, durchläuft der Nd:YAG-Strahl zunächst eine Verzögerungsstrecke, womit die Anschwingverzögerung des Farbstofflasers kompensiert und maximale zeitliche Überlappung im CARS-Fokus gewährleistet wird. Ein Teleskop passt den Strahldurchmesser und die Divergenz an. Der Strahl wird dann mittels einer 50 %-Teilerplatte in die beiden Pumpstrahlen aufgeteilt und über Prismen auf die CARS-Linse ($f = 500$ mm) geleitet. Um einen hinreichend großen axialen Bereich in den Entladungen vermessen zu können, wurde das Überlappungsvolumen $l = 590$ mm hinter die Linse gelegt. Wegen $l > f$ müssen die Strahlen somit so justiert werden, dass sie leicht divergent auf die Linse treffen. Das Überlappungsvolumen hat einen Durchmesser von $d \approx 400$ μm und eine Länge von $L \approx 7$ mm.

Eine Quarzplatte unmittelbar hinter der Linse reflektiert ca. 10 % der Leistung in einen Referenzzweig, der eine mit 1 MPa Argon gefüllte Gaszelle enthält. Da Argon im gesamten durchstimmbaren Bereich des Farbstofflasers keine Raman-Resonanzen aufweist, entsteht nur nichtresonantes Signal (s. Kap. 3.2.3), welches nur sehr schwach von der Raman-Frequenz abhängt. Es unterliegt jedoch denselben Schwankungen wie das im Hauptzweig erzeugte Signal aufgrund von variierender Überlappung der Strahlen im Fokus und sich während des Einzelschusses oder von Schuss zu Schuss ändernder Laserintensitäten. Durch diese Maßnahme wird die Referenzierung des Signals im Hauptzweig möglich.

Eine weitere Teilerplatte vor der Referenzzelle leitet ihrerseits wieder einen kleinen Teil der Intensität auf eine CCD-Kamera, deren CCD-Chip sich im Fokus der Strahlen befindet und die Justage der Überlappung im Fokus erleichtert.

Hinter der Entladung werden die drei Laserstrahlen auf einen Absorber geleitet. Der Signalstrahl wird mit Hilfe eines Photomultipliers (Hamamatsu R928) nach Durchgang durch einen hochauflösenden Doppelmonochromator (< 100 GHz) detektiert. Dieser dient der Unterdrückung von durch die einfallende Laserstrahlung erzeugtem Falschlicht und zur Re-

duktion des Plasmaeigenleuchtens. CARS eignet sich hervorragend selbst für stark leuchtende Plasmen, da das Signal als quasimonochromatischer laserähnlicher Puls vorliegt und somit räumlich, spektral und zeitlich vom Untergrund getrennt werden kann.

Die quadratischen Abhängigkeit der Signalintensität von der Teilchendichte und die über mehrere Größenordnungen variierende Besetzungsdichte für die Messung relevanter rovibratorischer Niveaus erfordert einen hohen Dynamikumfang für die Detektion. Der verwendete Analog-Digital-Konverter (LeCroy ADC 2249W) verfügt jedoch lediglich über einen 11 bit-ADC, wodurch die Dynamik auf etwa 33 dB begrenzt wird. Deshalb kommt ein vom Messprogramm automatisch gesteuertes vierstufiges Abschwächersystem mit geeigneten Graufiltern zum Einsatz. Die einzelnen Abschwächungsfaktoren betragen 3, 10, 100 und 10000, so dass sich durch Kombination der Abschwächer maximal eine Abschwächung um den Faktor $3 \cdot 10^7$ realisieren lässt.

PolCARS–Aufbau

Für die Experimente mit PolCARS wird der CARS–Aufbau um einige Elemente ergänzt. Zwei drehbare $\lambda/2$ –Platten vor der CARS–Linse erlauben eine freie Wahl der Polarisationsrichtung der linear polarisierten Pumpstrahlen. Da alle Strahlen bis zur CARS–Linse bereits zahlreiche optische Komponenten passiert haben, weisen sie kleine elliptisch polarisierte Anteile auf. Deshalb passieren die drei Strahlen hinter der CARS–Linse noch einmal drei Polarisatoren, bevor sie sich im Untersuchungsmedium überlappen. Ein Analysator vor dem Eintritt in den Monochromator entfernt bei richtig gewählter Einstellung die unerwünschten nichtresonanten Anteile. Als günstig hat sich eine Anordnung erwiesen, bei der die Polarisationssebene der Pumpstrahlen um 60° gegenüber der des Stokes–Strahls gedreht ist, siehe auch [68].

3.2.10 Justage und Kalibrierung des CARS-Experiments

Die Justage der CARS-Apparatur umfasst zahlreiche Punkte. Hier soll lediglich auf die Justage des CARS-Fokus eingegangen werden, da sie für diese Diagnostik spezifisch ist. Die Kalibrierung betrifft die Wellenlänge des Farbstofflasers und die Detektionsempfindlichkeit in Mess- und Referenzzweig in Abhängigkeit von der Raman-Frequenz.

Justage des CARS-Fokus

Eine exakte Justage des CARS-Fokus ist unerlässlich, da bereits kleine Phasenfehlanspassungen zu einem starken Signaleinbruch führen, s. Gl. 3.15 und die Diskussion in Kap. 3.2.2. Eine Phasenfehlanspassung von $\Delta k = \frac{\pi}{L} \approx 450 \text{ m}^{-1}$ liefert das erste Minimum in Gl. 3.15. Dies entspricht für die Pumpstrahlen lediglich einem Winkelfehler von rund 8 Bogensekunden!

Der Farbstofflaser wird so abgestimmt, dass die Ramanfrequenz einer starken Resonanz entspricht. Zunächst erfolgt eine grobe Justage der Position und Richtung der Laserstrahlen mit zwei berechneten Lochschablonen, eine vor der CARS-Linse und eine vor dem Absorber. Dabei ist die Richtung jedes Strahls im Raum durch je ein Loch in jeder Schablone eindeutig bestimmt. Mit Hilfe der CCD-Kamera lässt sich die Justage weiterführen, indem die nun als auseinanderliegende helle Stellen auf dem Monitor der CCD-Kamera sichtbaren Strahlen zur Deckung gebracht werden. Wenn beide Schritte sorgfältig durchgeführt wurden, erhält man bereits ein CARS-Signal, welches sich durch Feinjustage der Strahlrichtungen maximieren lässt.

Kalibrierung der Wellenlänge

Die Wellenlänge des Farbstofflasers wird mit Hilfe eines Wavemeters (Burleigh WA-4500) kalibriert. Damit lässt sich in der Praxis eine Genauigkeit von $\pm 10 \text{ GHz}$ erreichen. Diese ist für eine verlässliche Auswertung hinreichend, da das Auswerteprogramm Verschiebungen in dieser Größenordnung erkennt (s.o.). Durch Bestimmung der Verschiebung von gemessenen

zu theoretischen Spektren lässt sich die Genauigkeit weiter erhöhen, wobei jedoch bedacht werden muss, dass es aufgrund thermischer Ausdehnung des Farbstofflasers zu Verschiebungen in ähnlicher Größenordnung innerhalb eines Messtages kommen kann.

Kalibrierung der Signalintensität

Während das CARS-Signal aus dem Untersuchungsobjekt (Hauptzweig) einen Doppelmonochromator passiert, kommt im Referenzzweig lediglich ein Interferenzfilter zum Einsatz. Die unterschiedlichen spektralen Transmissionseigenschaften beider Systeme führen dazu, dass selbst unter identischen Bedingungen in beiden CARS-Foki das Signalverhältnis bei Durchfahren des vergleichsweise kleinen Frequenzbereichs des Farbstofflasers nicht konstant bleibt. Deshalb wird in regelmäßigen Abständen eine Argon gegen Argon Kalibriermessung durchgeführt, wobei im Hauptzweig statt des Untersuchungsobjekt eine mit 1 MPa Argon gefüllte Gaszelle verwendet wird und der Farbstofflaser über den für die Messungen relevanten Bereich der Ramanfrequenzen verfahren wird. Der so gewonnene Verlauf des Quotienten der Signalintensitäten in Mess- und Referenzzweig wird für die Korrektur der gemessenen Spektren verwendet. Da die Kalibrierung i.A. zu Beginn und am Ende eines Messtages durchgeführt wurde, bietet sie zugleich eine gute Kontrolle über die Stabilität der Messapparatur. Kommt es zu merklichen Abweichungen zwischen den beiden Kalibrierspektren, so muss die entsprechende Messreihe wiederholt werden. Als Kriterium hierfür wurden einzelne Spektren mit beiden Kalibriermessungen korrigiert und ausgewertet. Differieren die angepassten Werte (s.o.) in der Größenordnung der Fehlerbalken oder stärker, so wurde die Messreihe verworfen und wiederholt.

3.3 FTIR-Spektroskopie

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie lassen sich Infrarotabsorptionsspektren aufzeichnen, die eine simultane, sehr präzise Bestimmung der Konzentratio-

nen aller wichtigen Abgasbestandteile erlauben. Die FTIR–Spektroskopie ist in Forschung und Industrie weit verbreitet und wird in zahlreichen Lehrbüchern beschrieben, weshalb hier nur kurz auf die wichtigsten Grundlagen eingegangen werden soll. Eine umfangreiche Darstellung findet sich z.B. in [79]. Die Auswertung der Spektren kann durch Vergleich mit einem Satz Kalibrierspektren realisiert werden. Für NO können die Energieniveaus und damit die spektrale Lage der beobachteten Linien mit den in Kap. 3.2.7b angegebenen Formeln berechnet werden. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass für die Absorption andere Auswahlregeln als für Raman–Übergänge gelten.

FTIR–Spektrometer nehmen Absorptionsspektren im Infraroten auf, typischerweise im Bereich von 500 cm^{-1} bis etwa 4000 cm^{-1} . In diesem Bereich besitzen die meisten Moleküle aus mindestens zwei unterschiedlichen Atomsorten charakteristische rovibratorische Banden, so auch die Stickoxide.

Der Unterschied zur klassischen IR–Absorptionsspektroskopie besteht darin, dass sich die Absorptionsstrecke in einem Arm eines Michelsoninterferometers befindet. Die Strahlung einer stabilen breitbandigen Lichtquelle im Infraroten – meist ein Glühstrumpf – wird in das Interferometer eingekoppelt. Das Spektrum erhält man durch Verfahren eines Interferometerspiegels und anschließender Fouriertransformation des Signals. Der Spektralbereich wird dabei durch die Lichtquelle, den Detektor und die optischen Komponenten bestimmt. Die spektrale Auflösung $\Delta\tilde{\nu}$ ergibt sich bei einem Spiegelweg Δx zu $\Delta\tilde{\nu} \approx \frac{1}{\Delta x}$. Die Empfindlichkeit hängt neben dem Absorptionsquerschnitt des untersuchten Moleküls von der Länge der Absorptionsstrecke ab.

Ein großer Vorteil gegenüber klassischer Absorptionsspektroskopie besteht darin, dass jede Messung ein den vollständigen dem Gerät zugänglichen Spektralbereich umfassendes Spektrum liefert.

3.3.1 Aufbau der Messvorrichtung

Das verwendete FTIR–Spektrometer (Nicolet Impact 410) bietet eine spektrale Auflösung von 1 cm^{-1} und ermöglicht in Verbindung mit der verwen-

deten Langweggaszelle (Infrared Analysis, Modell #2 U-PA, $l = 1.2$ m) quantitative Messungen der NO-Konzentration bis hinab zu etwa 10 ppm. Die Gase NO₂ und N₂O können wegen ihres rund eine Größenordnung höheren Absorptionsquerschnitts sogar noch bis zu einer Konzentration von 1 ppm quantitativ gemessen werden. Die Zelle wird auf 100°C thermostatisiert, um die hygroskopischen KBr-Fenster zu schützen. Wasser weist zahlreiche Banden im gesamten Messbereich auf, die je nach Wasseranteil der Luft oder im Arbeitsgas eine Auswertung der Spektren erheblich erschweren können. Das Gerät wird daher permanent mit 500 sccm N₂ gespült, um externe Einflüsse – insbesondere schwankende Luftfeuchtigkeit – zu minimieren. Neben der Thermostatisierung wird der Messgasstrom mittels eines Massenflussreglers konstant auf 1.5 slm und einem Druck von 100 kPa gehalten. Diese Maßnahmen sind erforderlich, da die Spektren neben der Teilchendichte auch von der Temperatur abhängen.

3.3.2 Auswertung der Messspektren

Zur Bestimmung der absoluten Stickoxidkonzentrationen wurden Sätze von 10 bis 15 Spektren für unterschiedliche Konzentrationen von NO, N₂O bzw. NO₂ aufgenommen. Das für die Auswertung verwendete Softwarepakets *Omnice Turbo Quant* errechnet automatisch zu beliebigen Zwischenwerten der Konzentration Spektren für das jeweilige Molekül und vergleicht diese mit den Messspektren. Daraus resultieren die Konzentrationen der einzelnen Spezies. Die Reproduzierbarkeit ist dabei besser als 1 %.

3.4 Messung der Elektronendichte in der DBE

Für den Übergang der in Kap. 2.1.4 beschriebenen DBE in den Hybridbetrieb muss eine effiziente Einkopplung der angebotenen Mikrowellenpulse in das durch die DBE erzeugte Plasma erfolgen. Die Elektronendichte im DBE-Plasma ist dafür von entscheidender Bedeutung. Ist sie zu gering,

so passieren die Mikrowellen den Entladungsspalt fast ungedämpft und werden bei resonanter Abstimmung in den Elektroden der DBE dissipiert, liegt sie andererseits über der kritischen Elektronendichte für stoßbestimmte Plasmen

$$n_c = (1 + \gamma^2) \frac{m \varepsilon_0 \omega^2}{e^2}, \quad (3.44)$$

so klingt das Mikrowellenfeld im Entladungsspalt der DBE exponentiell ab und die Reflexion des Pulses nimmt zu. $\gamma = \nu_m / \omega$ ist das Verhältnis aus der Stoßfrequenz ν_m für Stöße mit Impulsübertrag und $\omega = 2\pi f_{\text{Mikro}}$ die Kreisfrequenz der Mikrowelle. Bei Atmosphärendruck ergibt sich mit $f_{\text{Mikro}} = 2.46 \text{ GHz}$ und $\nu_m \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ etwa $n_c \approx 1.9 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

Bei der Betrachtung muss die Inhomogenität des DBE-Plasmas berücksichtigt werden, da es aus Einzelstreamern mit relativ hoher Elektronendichte besteht. In der Umgebung der Streamer ist die Elektronendichte vergleichsweise gering. Da die Streamerabmessungen in der Größenordnung von mm jedoch klein gegen die Wellenlänge der Mikrowelle sind, ist die mittlere Elektronendichte für das Verhalten der Mikrowelle maßgeblich. Die Wellenausbreitung in einem solchen Plasma entspricht der in einem Dielektrikum mit endlicher elektrischer Leitfähigkeit und lässt sich in Form einer komplexwertigen Dielektrizitätszahl für die Mikrowelle ausdrücken [71]:

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{n_e}{n_c} + i \cdot \gamma \cdot \frac{n_e}{n_c}. \quad (3.45)$$

Die Änderung des Realteils von ε_r im Plasma bewirkt bei Eintritt der Mikrowelle in das Plasma eine teilweise Reflexion, der Imaginärteil führt zu einem exponentiellen Abfall des Mikrowellenleistungsflusses entlang der Ausbreitungsrichtung [71]:

$$S(x) = S(0) \cdot e^{-\mu_\omega x}, \quad (3.46)$$

mit der Abklingkonstanten für den Energiefluss

$$\mu_\omega = 2\chi \frac{\omega}{c} \quad (3.47)$$

und

$$\chi = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\operatorname{Re} \varepsilon_r + \sqrt{(\operatorname{Re} \varepsilon_r)^2 + (1 - \operatorname{Re} \varepsilon_r)^2 \frac{\nu_m}{\omega}} \right)} \quad (3.48)$$

Die Abklinglänge nimmt mit wachsender Elektronendichte ab, da die Leitfähigkeit und somit die dissipierte Leistung in einem Volumenelement dV der Elektronendichte proportional ist. Dies kann dazu genutzt werden die mittlere Elektronendichte im DBE-Plasma zu bestimmen. Dazu wird ein konstantes Mikrowellensignal niedriger Leistung in die Anordnung eingekoppelt. Die Frequenz muss dabei so gewählt werden, dass kein Resonanzmode der Anordnung getroffen wird (vgl. Abb. 2.7 in Kap. 2.1.4), da die Welle sonst mehrfach in der koaxialen DBE umlaufen kann und Gl. 3.46 in dieser Form nicht mehr gültig ist. Beim Eintritt der Mikrowelle in das Plasma im Entladungsspalt mit dem Brechungsindex [71]

$$n_p = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\operatorname{Re} \varepsilon_r + \sqrt{(\operatorname{Re} \varepsilon_r)^2 + (1 - \operatorname{Re} \varepsilon_r)^2 \frac{\nu_m}{\omega}} \right)} \quad (3.49)$$

wird gemäß den Fresnelschen Formeln der Anteil [42]

$$\frac{S_{\text{Trans}}}{S_0} = \left(\frac{2}{n_p + 1} \right)^2 \quad (3.50)$$

transmittiert. Wird mit P_0 die Leistung bezeichnet, die ohne Plasma an der Antenne gemessen wird, so ist die an der Antenne der Hybridentladung (s. Abb. 2.6 in Kap. 2.1.4) gemessene Leistung P_{ant} gegeben durch

$$P_{\text{ant}} = P_0 \cdot \left(\frac{2}{n_p + 1} \right)^2 e^{-\mu_\omega d}, \quad (3.51)$$

wobei $d \approx 100$ mm die vom DBE-Plasma belegte Strecke ist. Mit den vorgenannten Gleichungen lässt sich dann durch Anpassen leicht die zugehörige mittlere Elektronendichte bestimmen.

Da die im Plasma dissipierte Mikrowellenleistung die Plasmaeigenschaften verändert, muss diese hinreichend niedrig gewählt werden. Die für die

Messungen gewählte Mikrowellenleistung von maximal etwa 1 W stellt lediglich eine Energie von $0.2 \mu\text{J}$ in den 200 ns bereit, in denen in Folge der DBE-Zündung eine messbare Mikrowellenabsorption im Plasma beobachtet wird. Der DBE-Puls koppelt hingegen typischerweise einige mJ pro Puls in das Plasma ein (s.o.).

3.5 Intensivierte Kurzzeit-CCD-Kamera

Eine intensivierte CCD-Kamera (Soliton 4Quick) wurde für das Studium des Zündvorgangs in den Entladungen und für die Bestimmung der Streamerdichte in der Hybridentladung eingesetzt. Die Kamera erlaubt Belichtungszeiten bis hinab zu 2 ns und liefert Bilder mit einer Auflösung von 768×572 Bildpunkten in 256 Graustufen (8 bit). Die Dynamik von etwa 24 dB lässt sich durch Verwendung einer nichtlinearen Charakteristik des AD-Wandlers entsprechend $\Gamma = 0.65$ auf effektiv etwa 36 dB erhöhen. Die Kamera kann extern getriggert werden, wobei der Jitter kleiner als 1 ns ist. Es ist ferner möglich, vollautomatisch ganze Bilderserien aufzunehmen. Um Fehler durch die Verzögerung zwischen Eintreffen des Triggerpulses und Öffnen des Lichtverstärkers zu vermeiden, wurde das Steuersignal des Lichtverstärkers (Gate) zur Bestimmung des exakten Belichtungszeitraums verwendet.

Kapitel 4

Modellierung

Die Modellierung der Entladung ermöglicht ein besseres Verständnis des zeitlichen Aufbaus der Mikrowellenentladung und der Mechanismen zur Reduktion der Stickoxidkonzentration. Es wird dadurch ein Einblick in messtechnisch schwer zugängliche Größen (Dichten der Ladungsträger, metastabiler Zustände, vibratorisch angeregter Niveaus usw.) möglich.

Die Modellierungsaufgabe besteht einmal darin, die Boltzmann-Gleichung für die Elektronen zu lösen, wobei die Zeitabhängigkeit der elektrischen Felder zu berücksichtigen ist. Um den Rechenaufwand in überschaubaren Grenzen zu halten, wird ein nulldimensionales Modell gewählt. Nach Lösung der Boltzmann-Gleichung lassen sich Ratenkoeffizienten für die Elektronenstoßreaktionen ermitteln. Damit ist es möglich, die Gleichungen für die Vibrationskinetik und die plasmachemische Kinetik zu formulieren und zu lösen. Als Eingabeparameter verlangt das Modell die Teilchendichten von N_2 , O_2 und NO , die Gastemperatur und den zeitlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke. Es liefert den zeitlichen Verlauf der Dichten aller beteiligten Spezies inklusive elektronisch und vibratorisch angeregter sowie ionisierter Spezies. Die meisten in der Literatur beschriebenen Modelle zur Stickoxidreduktion berücksichtigen die Vibrationskinetik der molekularen Spezies nicht. Nur bei hohen Sauerstoffkonzentrationen erscheint die-

ses Verfahren legitim, da dann nur eine schwache vibratorische Anregung von N_2 , O_2 und NO zu beobachten ist. Gerade in Kombination mit der CARS-Diagnostik bietet sich jedoch die Einbeziehung der Vibrationskinetik an, da die vibratorische Besetzung eng mit der Elektronendichte und -temperatur im Plasma zusammenhängt. Der gemessene zeitliche Verlauf der Vibrationstemperatur wird damit zu einem wichtigen Kontrollparameter für das Modell. Dieses Modell kann über einen weiten Druckbereich ($\sim 1 - 100$ kPa) verwendet werden und wurde zuvor bereits erfolgreich zur Beschreibung einer Niederdruckentladung bei einem Druck von 1 kPa herangezogen [2, 3].

Mit Hilfe der schnellen Kamera konnte beobachtet werden, dass sich in der Zündphase filamentartige Strukturen im Plasma ausbilden. Um die räumlich-zeitliche Entwicklung solcher Strukturen erklären zu können kommt ein 2d-Modell (Rotationssymmetrie) zum Einsatz. Dieses Modell ist auf reinen Stickstoff beschränkt und berücksichtigt lediglich elektronische Prozesse. Dabei kommt eine Kombination aus mikroskopischer und makroskopischer Beschreibung zur Anwendung, d.h. die Elektronenbewegung wird mittels eines Monte-Carlo-Verfahrens, die Ionenbewegung hingegen durch die Diffusionsgleichung mit Driftterm beschrieben. Die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes wird in jedem Zeitschritt durch Lösung der Poisson-Gleichung gewonnen.

Das erste nulldimensionale Modell wurde von Frau Dr. M. Baeva im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes entwickelt und hier zur Interpretation der CARS- und FTIR-Messungen herangezogen, das zweite wurde im Rahmen dieser Arbeit erstellt.

4.1 Modellierung der plasmachemischen Vorgänge

Ein Schema des nulldimensionalen Modells ist in Abb. 4.1 dargestellt. Das Modell umfasst die Komponenten Boltzmannsolver, plasmachemische Reaktionskinetik und Vibrationskinetik, die im Folgenden kurz vorgestellt

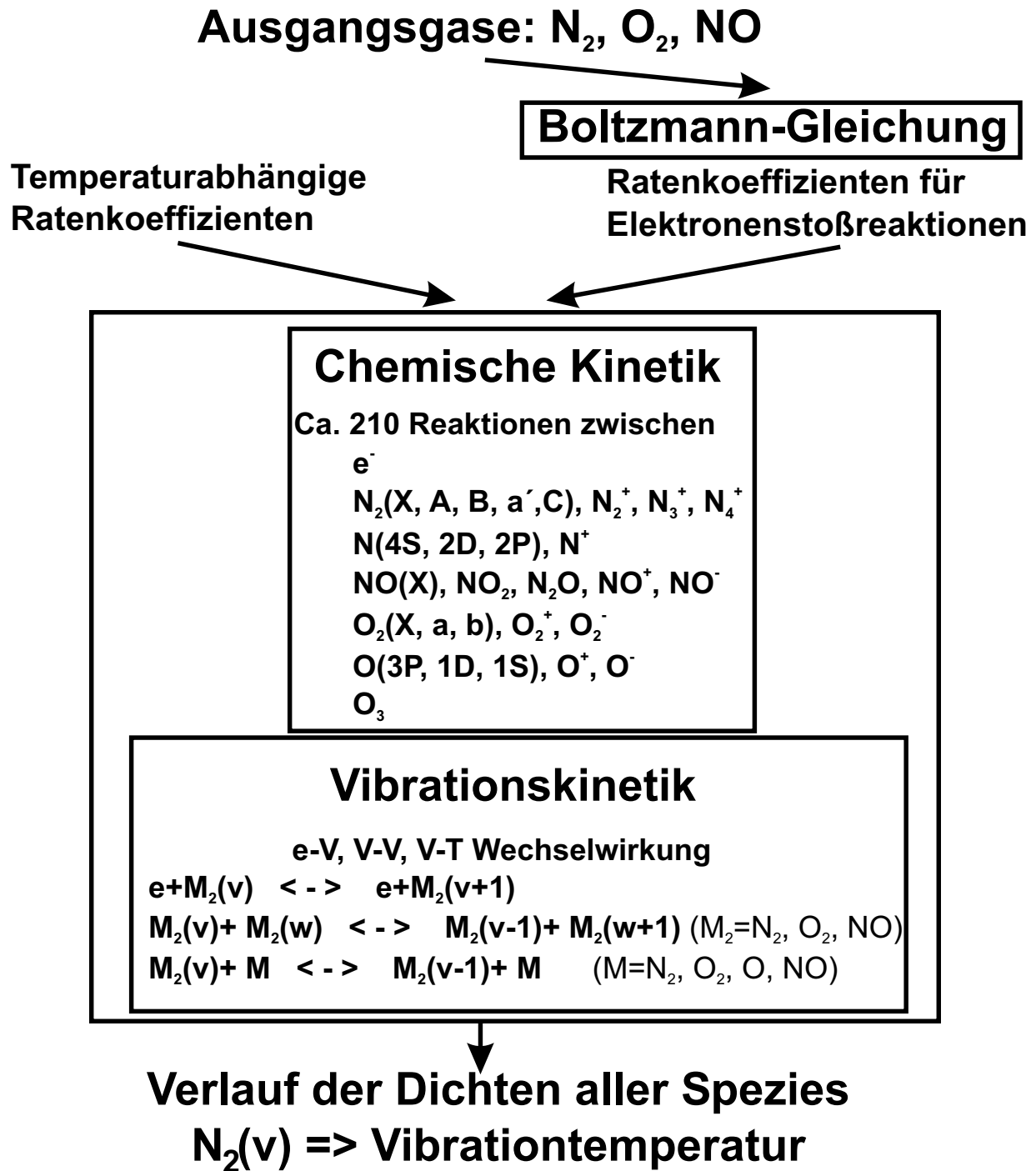


Abbildung 4.1: Schema des Modells.

werden sollen. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [4, 7].

Gaszusammensetzung, –temperatur und –druck werden gemäß den im Experiment eingestellten bzw. ermittelten Werten in das Modell eingege-

ben. Der gemessene zeitliche Verlauf der elektrischen Feldstärke (s. z.B. Abb. 5.14 in Kap. 5.2.1 für die 3.0 GHz-Entladung) wird durch zwei unterschiedliche Zeitabschnitte mit jeweils konstantem Feld approximiert, s. Abb. 4.2.

In den Mikrowellenentladungen ohne Fremdzündung durch eine dielektrische Barrierenentladung kommt es erst dann zu einer merklichen Ausbildung einer Elektronenlawine, wenn das Feld in der Nähe der Durchbruchfeldstärke liegt. Deshalb kann für die Berechnung auf den ersten Teil der Aufladekurve des Mikrowellenresonators (vgl. Abb. 5.14), in dem das elektrische Feld deutlich unter der Durchbruchfeldstärke liegt, verzichtet werden. Der komplexe Feldverlauf in der Durchbruchphase wird in der Rechnung durch ein konstantes Feld angenähert, welches für 150 ns (2.46 GHz) bzw. 100 ns (3.0 GHz) – in etwa die Zeit für den Zündvorgang – anliegt. Der Restpuls wird durch ein niedrigeres konstantes Feld angenähert. Während dieser in der 2.46 GHz-Entladung in den typischerweise 50 μ s, wo das niedrige Feld anliegt noch effizient in das Plasma einkoppelt und den wesentlichen Teil zum Energieeintrag in das Plasma beiträgt, liegt der Anteil am Energieeintrag in der 3.0 GHz-Entladung in der Zeit von 1.5 – 2 μ s nur im Prozentbereich.

In Abb. 4.2 sind typische verwendete Feldverläufe gezeigt. Bei der 3.0 GHz-Entladung fällt das Feld in der ersten Phase um 40 % niedriger, in der zweiten bis zu fünfmal höher als das gemessene Feld aus, was die Grenzen dieser Näherung aufzeigt. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das maximal gemessene Feld rasch abfällt, während es in der Modellierung weiter konstant anliegt. Das Feld in der zweiten Phase beeinflusst maßgeblich die am Pulsende erreichte Vibrationstemperatur, so dass dies als Kriterium für die Festlegung der Höhe verwendet wurde.

4.1.1 Kinetik der Elektronen

Aufgrund der im Vergleich zu den Schwerteilchen mehr als vier Zehnerpotenzen geringeren Masse der Elektronen wird praktisch nur von diesen Energie aus dem Mikrowellenfeld aufgenommen. Dieses Massenverhältnis bewirkt auch, dass durch elastische Stöße in der kurzen Dauer des

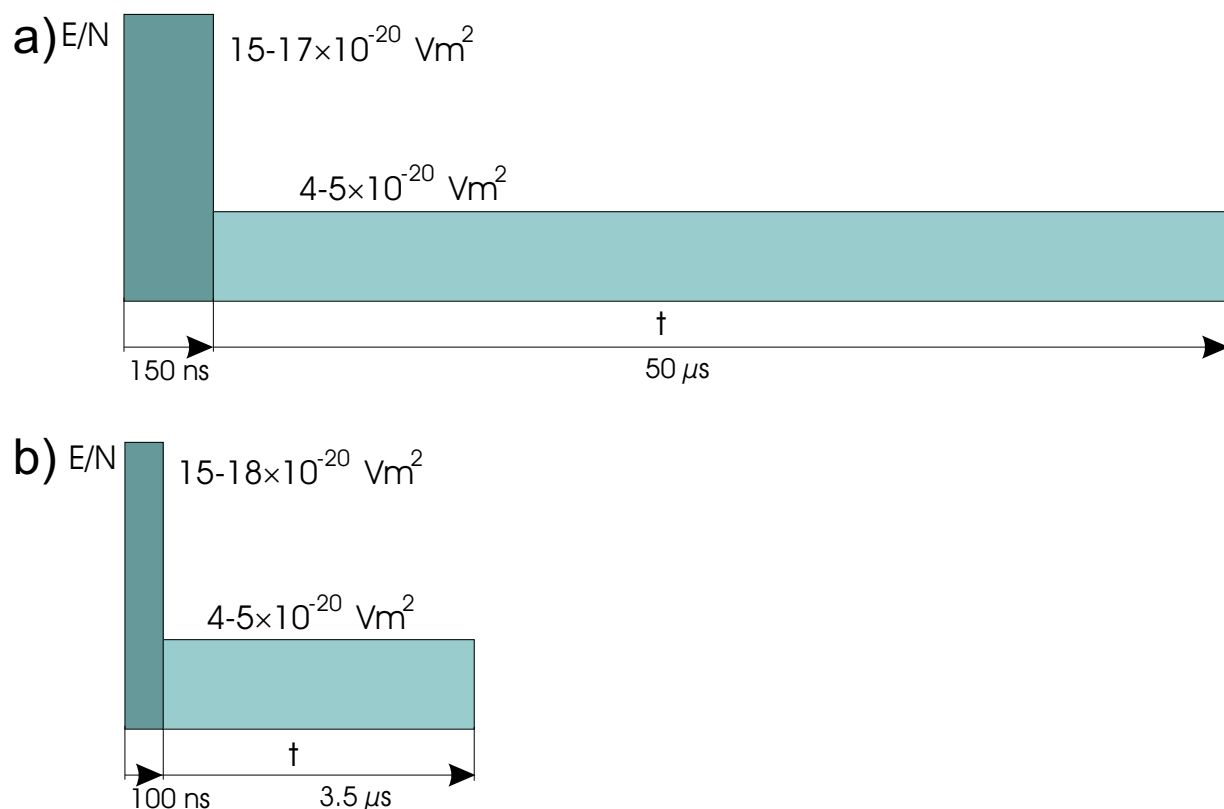


Abbildung 4.2: Für das Modell verwendete zeitliche Verläufe der reduzierten Feldstärke. a) 2.46 GHz-Entladung und b) 3.0 GHz-Entladung.

Mikrowellenpulses nur wenig translatorische Energie auf die Schwerteilchen übertragen werden kann. Die Gastemperatur bleibt während eines Mikrowellenpulses nahezu unverändert, während die Elektronen mittlere Energien von mehreren Elektronenvolt erreichen können. Lediglich bei hohen Pulsdauern und/oder Repetitionsfrequenzen, wie sie in der 2.46 GHz-Entladung vorliegen, erfolgt eine merkliche Aufheizung des Gases auf Werte von 1000 K und mehr.

Die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) der Elektronen bestimmt die Ratenkoeffizienten für Elektronenstoßreaktionen, die für die Bildung angeregter Spezies verantwortlich sind. Deshalb muss sie für die Modellierung des Plasmas bekannt sein. In nicht-thermischen Plasmen kann sie erheblich von einer Maxwell-Verteilung abweichen, so dass die Elektronentemperatur T_e nicht definiert ist. Man erhält die EEVF als

Lösung der Boltzmanngleichung für die Elektronen, die in allgemeiner Form gegeben ist durch [3, 71]

$$\frac{\partial f_e}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f_e + \mathbf{a} \cdot \nabla_v f_e = \left(\frac{\partial f_e}{\partial t} \right)_{\text{St}}. \quad (4.1)$$

Der Stoßterm auf der rechten Seite von Gl. 4.1 beschreibt die Änderung der EEVF durch elastische und inelastische Prozesse.

In der allgemeinen Form (Gl. 4.1) unter Berücksichtigung der Zeit- und Raumabhängigkeit, ist eine analytische Lösung nicht möglich. Deshalb ist es erforderlich Näherungen einzuführen. Eine häufig benutzte Näherung ist die Lorentzsche Näherung (Zweiternäherung) [71].

Im Rahmen der Lorentzischen Näherung wird die EEVF nach Kugelfunktionen entwickelt. Es genügt i.A. die ersten beiden Terme zu betrachten. Der erste Term f_{e0} (nullte Ordnung, $P_0 = 1$) hängt nur vom Betrag der Geschwindigkeit ab und ist daher richtungsunabhängig (isotroper Anteil). Der zweite Term f_{e1} (erste Ordnung, $P_1 = \cos \vartheta$) hängt vom Winkel zwischen E -Feld und betrachteter Richtung ab und beschreibt eine Drift der Elektronen im elektrischen Feld. f_{e1} ist ein Störterm, der lediglich eine geringe Anisotropie der Verteilungsfunktion beschreibt und für die Berechnung der Ratenkoeffizienten vernachlässigt werden kann. Für ein AC-Feld mit Kreisfrequenz ω folgt mit dieser Näherung für den isotropen Anteil der EEVF die zeitabhängige Gleichung

$$\sqrt{\epsilon} \frac{\partial f_{e0}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[\frac{2e^2 E^2(t)}{3m} \frac{\nu_m \epsilon^{\frac{3}{2}}}{\omega^2 + \nu_m^2} \frac{\partial f_{e0}}{\partial \epsilon} + \frac{2m}{M} \epsilon^{\frac{3}{2}} \nu_m f_{e0} \right] + C(f_{e0}). \quad (4.2)$$

ϵ bezeichnet die Elektronenenergie, ν_m die Stoßfrequenz für Stöße mit Impulsübertragung und $C(f_{e0})$, den Stoßterm für Prozesse, die nicht in Zusammenhang mit dem elektrischen Feld und den elastischen Stößen stehen. Die EEVF wird durch die Relation

$$\int_0^\infty \epsilon^{1/2} f_{e0}(\epsilon) d\epsilon = 1 \quad (4.3)$$

normiert.

Man beachte, dass Gl. 4.2 zeitabhängig mit $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ zu lösen ist. Unter bestimmten Voraussetzungen kann die zeitabhängige Lösung der Boltzmann-Gleichung vermieden werden. Wenn die Kreisfrequenz der Mikrowelle ω groß gegen die Energierelaxationsrate ν_u ist ($\omega \gg \nu_u$), kann die EEVF dem zeitlichen Verlauf des Mikrowellenfeldes nicht mehr folgen. Sie verhält sich dann wie in einem DC-Feld. Die zugehörige Boltzmann-Gleichung lässt sich dann stationär unter Verwendung des effektiven Feldes [71]

$$E_{\text{eff}} = \frac{E_0/\sqrt{2}}{\sqrt{(\omega/\nu_m)^2 + 1}} \quad (4.4)$$

lösen.

Aufgrund des hohen Drucks von 100 kPa ist das Plasma durch die Teilchenstöße im Volumen bestimmt. Die Energierelaxationsrate der EEVF liegt mit $\nu_u \approx 8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ [71] in derselben Größenordnung wie die Kreisfrequenz der Mikrowelle von $\omega = 15 \dots 60 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Insbesondere für die niedrigen Mikrowellenfrequenzen 2.46 und 3.0 GHz ist daher die Bedingung $\omega \gg \nu_u$ nur unzureichend erfüllt. Deshalb ist die EEVF durch Lösung der zeitabhängigen Boltzmann-Gleichung zu berechnen. Die resultierende EEVF ist somit zeitlich nicht konstant, sondern variiert periodisch mit der doppelten Frequenz der Mikrowelle. Da die Feldperiode der Mikrowelle kurz gegen die charakteristische Zeit für die molekulare Abregung im Gasgemisch (typisch $1 - 100 \mu\text{s}$) ist, kann die EEVF für die Berechnung der Ratenkoeffizienten über eine halbe Feldperiode gemittelt werden.

Eine Lösung für ähnliche Bedingungen bei der Modellierung eines Gaslasers findet sich in [50].

Zur Lösung der Boltzmann-Gleichung werden die Wirkungsquerschnitte für alle im $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ -Gemisch berücksichtigten 56 Elektronenstoßprozesse benötigt. Eine Aufstellung aller Prozesse samt der verwendeten Querschnitte findet sich in [5], wobei die Stoßquerschnitte aus [19, 38, 76] entnommen wurden. Mit Hilfe der EEVF lassen sich die Ratenkoeffizienten

berechnen:

$$K_r = \sqrt{2/m} \int_0^\infty Q_r(\epsilon) \epsilon f_{e0}(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.5)$$

4.1.2 Vibrationskinetik

Die zeitliche Entwicklung der Besetzungsdichten der Vibrationsniveaus von Stickstoff, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid ergibt sich als Lösung eines gekoppelten Systems von Differentialgleichungen. Bei der Aufstellung dieses Systems werden folgende, in [14, 15, 31, 45] beschriebene Austauschprozesse berücksichtigt:

$$e - V : \begin{cases} e + N_2(v) \leftrightarrow e + N_2(w) \\ e + O_2(v') \leftrightarrow e + O_2(w') \\ e + NO(0) \leftrightarrow e + NO(1) \end{cases} \quad (4.6)$$

$$V - V : \begin{cases} N_2(v+1) + N_2(w) \leftrightarrow N_2(v) + N_2(w+1) \\ O_2(v'+1) + O_2(w') \leftrightarrow O_2(v') + O_2(w'+1) \end{cases} \quad (4.7)$$

$$V - V' : \begin{cases} N_2(v+1) + O_2(w') \leftrightarrow N_2(v) + O_2(w'+1) \\ N_2(v+1) + NO(0) \leftrightarrow N_2(v) + NO(1) \end{cases} \quad (4.8)$$

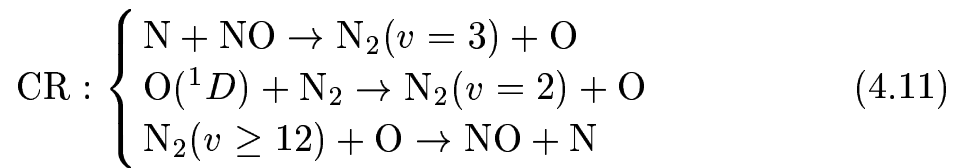
$$V - T : \begin{cases} N_2(v) + M \leftrightarrow N_2(v-1) + M, & M = (N_2, O_2, NO, O) \\ O_2(v') + M \leftrightarrow O_2(v'-1) + M, & M = (O_2, O) \end{cases} \quad (4.9)$$

$$V - T : N_2(v) + N \rightarrow N_2(v - \Delta v) + N \quad (4.10)$$

Durch e-V-Prozesse werden vorwiegend die unteren vibratorischen Niveaus besetzt. Die Besetzung höherer Niveaus erfolgt vorwiegend über V-V-Stöße. Die Energieabstände der Vibrationsniveaus nehmen mit wachsender Vibrationsquantenzahl v ab. Dies begünstigt die Übertragung eines Vibrationsquant von einem niedriger angeregten Molekül auf ein höher angeregtes (exotherm) gegenüber dem Umkehrprozess (endotherm). In reinem Stickstoff führt dies zum sogenannten Leiterklettern, wodurch eine

starke Überbesetzung hoher Niveaus erreicht werden kann. In sauerstoffhaltigen Plasmen wird dies durch energetisch niedrig liegende elektronische Niveaus des Sauerstoffs sowie V–V'-Stöße weitgehend unterbunden. Die Übertragung von vibratorischer Energie auf die Translation ist nur effizient, wenn das Plasma Sauerstoff enthält, da der Prozess mit atomarem Stickstoff nach Gl. 4.10 mehrere Größenordnungen langsamer abläuft, als die in Gl. 4.9 genannten.

Darüber hinaus werden wichtige chemische Reaktionen mit Beteiligung von vibratorisch angeregtem Stickstoff berücksichtigt:



Die lange Lebensdauer der vibratorischen Anregung von Stickstoff macht es trotz des hohen Drucks erforderlich, die Abregung an der Wand zu betrachten:



In reinem Stickstoff ist die Abregung an der Wand selbst bei Atmosphärendruck i.A. der dominierende Abregungsmechanismus für die Vibration. Der Ratenkoeffizient wurde [32] entnommen und liefert mit einer Abregungswahrscheinlichkeit an der Wand von $\gamma = 0.005$ eine gute Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem Vibrationstemperaturverlauf im Nachleuchten. Daneben werden neun weitere Abregungsprozesse elektronisch angeregter Atome und Moleküle an der Wand mit γ -Werten aus [32] berücksichtigt.

Als nächstes sollen die verwendeten Ratenkoeffizienten diskutiert werden: Werden bereits vibratorisch angeregte Moleküle durch Elektronenstoß in höhere angeregte Vibrationszustände überführt ($v \leftrightarrow v + n$), so wird der entsprechende Ratenkoeffizient für die Anregung aus dem Grundzustand verwendet, skaliert mit einem Faktor [32]:

$$Q_v(v \leftrightarrow v + n) = \frac{Q_v(0 \longleftrightarrow n)}{1 + 0.05v}. \quad (4.13)$$

Die Anregung wird bis $n = 8$ berücksichtigt. Insgesamt werden in reinem Stickstoff alle 45 Vibrationsniveaus betrachtet. Enthält das Plasma hingegen Sauerstoff so sind aufgrund oben genannter Quenchprozesse die Besetzungsdichten in den höheren Niveaus so gering, dass sie für die Entwicklung des Plasmas bedeutungslos sind. Zugunsten einer kürzeren Rechenzeit werden deshalb keine Niveaus über $v = 16$ betrachtet.

Die Ratenkoeffizienten für die V–V und V–V' Austauschprozesse (4.7) und (4.8) lassen sich in der Form [31]

$$R_{v+1,v}^{w,w+1} = \frac{v+1}{1-v\Delta E/E_1} \frac{w+1}{1-w\Delta E/E_1} \exp(\delta_{VV} |v-w|) \times \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \exp(-\delta_{VV} |v-w|) \right] R_{1,0}^{0,1} \quad (4.14)$$

angeben. Es geht die Lage der vibratorischen Energieniveaus

$$E_v = \hbar\omega \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (4.15)$$

ein, mit $\Delta E = \hbar\omega\chi_e$ und $E_1 = \hbar\omega(1-2\chi_e)$. Der zweite Term χ_e gibt dabei die Abweichung von einem harmonischen Oszillator an und bewirkt, dass die Niveaus mit wachsendem v energetisch dichter beieinander liegen. Die Daten zur Berechnung der Ratenkoeffizienten nach Gl. 4.14 finden sich in Tab. 4.1, die benötigten spektroskopischen Konstanten in Tab. 4.2.

Die Berechnung der Ratenkoeffizienten für die V–T Stöße erfolgt nach [32] durch

$$Q_{v+1,v} = Q_{1,0} \frac{v+1}{1-v\chi_e} \exp(v\delta_{VT}), \quad (4.16)$$

wobei $\delta_{VT} = \delta_{VV}$ ist. $Q_{1,0}$ lässt sich für die Reaktion $N_2(1)+N_2(0)$ durch

$$Q_{1,0} = 7.8 \cdot 10^{-12} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot T_g \exp \left(-\frac{218 \text{ K}^{1/3}}{T_g^{1/3}} + \frac{690 \text{ K}}{T_g} \right) \times \left[1 - \exp \left(-\frac{E_{10}}{kT_g} \right) \right]^{-1} \quad (4.17)$$

annähern und für die Reaktion $O_2(1)+O_2(0)$ durch

$$Q_{1,0} = 1.35 \cdot 10^{-12} s^{-1} K^{-1} \cdot T_g \exp \left(-\frac{137.9 \text{ K}^{1/3}}{T_g^{1/3}} \right) \times \left[1 - \exp \left(-\frac{E_{10}}{kT_g} \right) \right]^{-1}. \quad (4.18)$$

Die Abregung der vibratorisch angeregten Stickstoffmoleküle erfolgt in sauerstoffhaltigen Plasmen im Wesentlichen über V-T Stöße mit atomarem Sauerstoff. Der Ratenkoeffizient für Stöße dieser Art kann nach [15] approximiert werden durch

$$Q_{1,0} = \left[2.3 \cdot 10^{-19} \exp \left(-\frac{1280 \text{ K}}{T_g} \right) + 2.7 \cdot 10^{-17} \exp \left(-\frac{10840 \text{ K}}{T_g} \right) \right] m^3 s^{-1}. \quad (4.19)$$

Für O_2-O und $NO-O$ werden die Näherungen

$$Q_{1,0}(O_2 - O) \simeq T_g \cdot 4.5 \cdot 10^{-21} K^{-1} m^3 s^{-1}, \quad (4.20)$$

$$Q_{1,0}(NO - O) \simeq 6.5 \cdot 10^{-17} m^3 s^{-1}, \quad (4.21)$$

benutzt.

	N₂-N₂	N₂-O₂
δ_{VV}	$6.59/T_g^{1/2}$	$6.92/T_g^{1/2}$
$R_{1,0}^{0,1}/m^3 s^{-1}$	$4.8 \cdot 10^{-24} T_g^{3/2}$	$2.3 \cdot 10^{-21} T_g e^{-104/T_g^{1/3}}$
	N₂-NO	O₂-O₂
δ_{VV}	$7.02/T_g^{1/2}$	$9.18/T_g^{1/2}$
$R_{1,0}^{0,1}/m^3 s^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-24} T_g^{3/2}$	$1.7 \cdot 10^{-24} T_g^{3/2}$

Tabelle 4.1: Daten für die Berechnung der Ratenkoeffizienten der V-V Wechselwirkung. Alle Temperaturen sind in Kelvin einzusetzen.

	N₂	O₂	NO
$\omega/10^{12} \text{ s}^{-1}$	444.27	297.65	358.65
$\omega\chi_e/10^{12} \text{ s}^{-1}$	2.6981	2.257	2.631

Tabelle 4.2: Spektroskopische Konstanten für N₂, O₂ und NO.

Für die Besetzung höherer Vibrationsniveaus spielen gemäß Gl. 4.10 Reaktionen mit $\Delta v > 1$ eine wichtige Rolle. Die Ratenkoeffizienten werden nach [15] approximiert durch

$$K(v) = \begin{cases} K_0 \exp [-(E_a/kT_g) + \beta E_v/kT_g] & \text{für } \beta E_v \leq E_a \\ K_0 & \text{für } \beta E_v > E_a \end{cases} . \quad (4.22)$$

Gl. 4.22 berücksichtigt die Verringerung der Energieabstände zwischen benachbarten Vibrationsniveaus mit steigender Vibrationsquantenzahl. K_0 , E_a und β sind Parameter, für die die folgenden Werte eingesetzt werden:

$$\begin{aligned} K_0 &\simeq 4.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \sqrt{T_g/300 \text{ K}} \\ E_a/k &\simeq 7280 \text{ K}, \quad \beta \simeq 0.065. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Nach [15] genügt es, sich auf den Bereich $v \leq 5$ zu beschränken, da Prozesse mit $v > 5$ nur marginalen Einfluss auf die Vibrationsverteilungsfunktion haben.

Quenchprozesse gemäß Gl. 4.10 sind in reinen Stickstoffentladungen neben Wandstößen der wichtigste Kanal für die Abregung der Vibrationsniveaus. Enthalten die Entladungen zusätzlich O₂ und/oder NO, so dominieren Prozesse mit O-Atomen. Die erste der Reaktionen nach Gl. 4.11 kann ebenfalls mit einem Ratenkoeffizienten vom Typ Gl. 4.22 beschrieben werden, wobei jetzt die Werte

$$K_0 \simeq 1.0 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, \quad (4.24)$$

und

$$E_a/k \simeq 38000 \text{ K}, \quad \beta \simeq 1. \quad (4.25)$$

Verwendung finden.

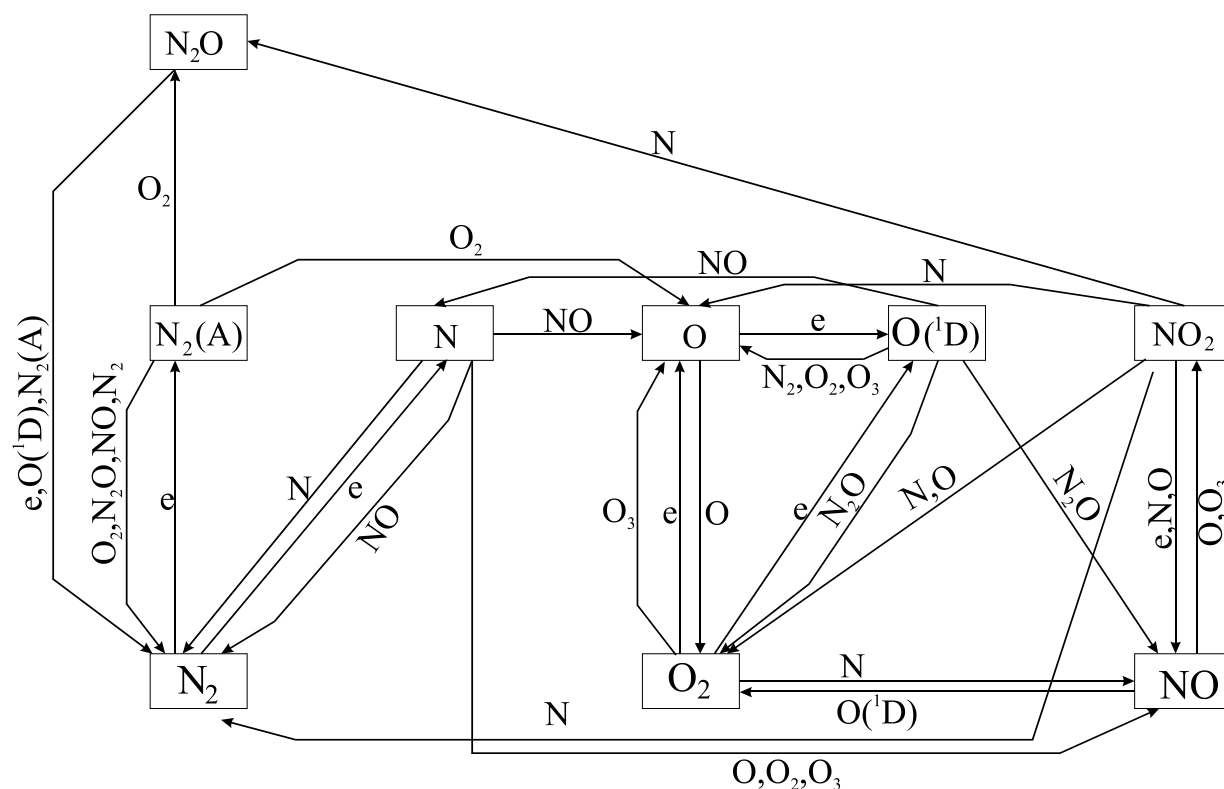


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der wichtigsten im Modell berücksichtigten Reaktionskanäle.

4.1.3 Kinetik der elektronisch angeregten Zustände und der chemischen Reaktionen

Obwohl nur zwei Atomsorten – N und O – betrachtet werden, ergibt sich aufgrund der Vielzahl möglicher Verbindungen und Anregungszustände eine große Zahl möglicher Reaktionen. Hierzu gehören neben chemischen Reaktionen zwischen Atomen, Molekülen und Ionen im Grundzustand und in angeregten Zuständen auch Anregungs- und Abregungsprozesse dieser Spezies, die größtenteils in [45] beschrieben werden. Insgesamt umfasst das Modell 29 Spezies und 210 Reaktionen zwischen diesen. Die wichtigsten der im Modell berücksichtigten Reaktionskanäle zwischen den einzelnen Spezies sind schematisch in Abb. 4.3 dargestellt.

4.2 Modellierung des Zündvorgangs in der 3.0 GHz–Entladung

Entladungen bei höheren Drücken tendieren häufig dazu, starke Inhomogenitäten auszubilden. In der 2.46 GHz–Entladung ist dies bei Drücken oberhalb etwa 10 kPa zu beobachten, in der 3.0 GHz–Entladung ab etwa 20 kPa. In letzterer Entladung werden dann ein oder mehrere stark leuchtende dünne Filamente beobachtet, die im Wesentlichen parallel zur Richtung des äußeren elektrischen Feldes verlaufen. Diese sind in ein diffuses, weitgehend homogenes Plasma eingebettet, s. Kap. 5.2.2. In der Literatur findet sich häufig die Bezeichnung des Mikrowellen– oder HF–Streamers [29, 59, 82, 87]. Es finden sich zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zur Entstehung von HF–Streamern bei hohen Drücken. So findet man fotografische Aufnahmen von Streamern in verschiedenen Gasen in [33, 86, 87], wobei die Drücke jedoch unter 10 kPa liegen. Das für den Durchbruch notwendige Feld wurde durch Fokussierung der Mikrowellen und nicht durch resonante Strukturen erzielt. Der Grund dafür, dass in den hier vorliegenden Quellen in diesem Druckbereich keine Streamer mehr zu beobachten sind liegt vermutlich darin, dass das Feld im Resonator unmittelbar nach Einsetzen der Zündung zusammenbricht. Da das erforderliche Zündfeld in weiten Druckbereichen nahezu linear mit dem Druck skaliert (vgl. Abb. 5.13) und die im Resonator gespeicherte Energie dem Quadrat des Feldes proportional ist, steht im Druckbereich unterhalb etwa 10 kPa nicht mehr genügend Energie für die Ausbildung eines Streamers bereit.

In [1] wird berechnet, ab welchen Feldstärken es in luftgefüllten Hohlleitern in Abhängigkeit von Druck, Mikrowellenfrequenz, Pulsdauer und –wiederholrate zum Durchbruch kommt, es werden jedoch keine Aussagen über die Struktur des sich ausbildenden Plasmas gemacht. Ein einfaches theoretisches Modell zur Streamerentstehung, welches die räumliche und zeitliche Entwicklung der Elektronendichte n_e makroskopisch beschreibt findet sich in [29]. Es löst die Diffusionsgleichung für die Elektronen mit Erzeugungs– und Verlustterm. Die für die Berechnung der Ionisationsrate benötigte lokale elektrische Feldstärke wird durch Lösung der makrosko-

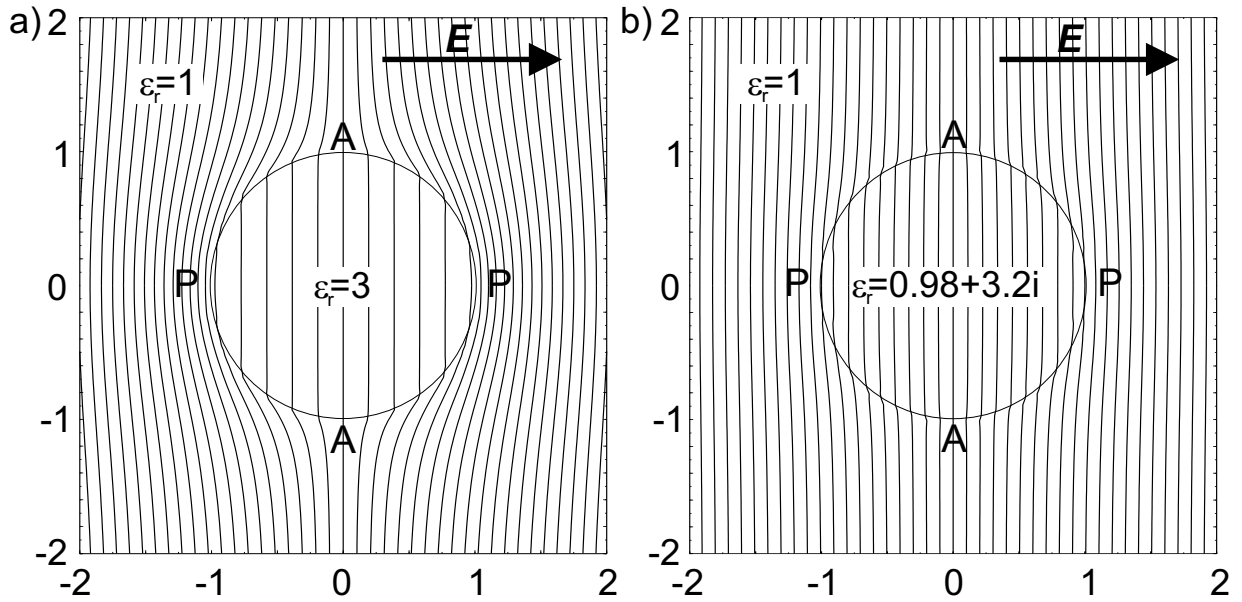


Abbildung 4.4: Durch Lösung der Gleichung $\text{div}(\epsilon_r \nabla \phi) = 0$ berechnete Potenzialverteilungen innerhalb und im Außenraum einer Kugel mit einem Radius $r = 1$ mm in einem homogenen äußeren Feld für eine Dielektrizitätskonstante der Kugel von a) $\epsilon_r = 3$ und b) $\epsilon_r = 0.98 + 3.2i$. Eingezeichnet sind Äquipotenziallinien und die Richtung des äußeren Feldes. Die Kugel ist durch einen Kreis angedeutet. Die Längeneinheit ist 1 mm und bei einem angenommenen äußeren Feld von 1000 Vm^{-1} beträgt der Abstand zwischen zwei Äquipotenziallinien 0.1 V.

pischen Maxwellgleichung $\text{div}(\epsilon_r \nabla \phi) = 0$ mit komplexwertiger Dielektrizitätszahl ϵ_r bestimmt. Diese Beschreibung versagt jedoch wenn die Stoßfrequenz erheblich über der Mikrowellenfrequenz liegt. Eine umfassendere Beschreibung, die unterschiedliche Spezies und Reaktionen berücksichtigt, aber ebenfalls makroskopische Observablen benutzt, findet sich in [82, 83]. In [59] werden zur Behandlung von Normaldruck effektive Ratenkoeffizienten für die Ionisation eingeführt. Aufgrund der zeitabhängigen EEVF ist der Ratenkoeffizient für die Ionisation ebenfalls zeitabhängig und wird über eine Periodendauer gemittelt. Unter bestimmten Randbedingungen können sich die Streamer sogar verzweigen, was in [84] behandelt wird.

Qualitativ lässt sich die Tendenz des Plasmas bevorzugt in Richtung des

elektrischen Feldes zu wachsen mit Hilfe der Dielektrizitätszahl ε_r eines Plasmas verstehen. Wird das Plasma zu Anfang als quasineutral und kugelförmig angenommen, so ist ε_r im Inneren der Kugel von eins verschieden und lässt sich mit Gl. 3.45 aus Kap. 3.4 berechnen. Für die in Gl. 3.45 auftretende kritische Elektronendichte ergibt sich gemäß Gl. 3.44 mit $f = 3.0$ GHz und $\nu_m \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ etwa $n_c \approx 2.8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

Bei einer dielektrischen Kugel mit $\varepsilon_r > 1$ in einem homogenen Feld ist das Feld im Inneren um den Faktor $\frac{3}{\varepsilon_r + 2}$ geschwächt [42], s. Abb. 4.4a. Im Außenraum ist es an den in Feldrichtung liegenden Polen (in Abb. 4.4a durch “P” markiert) um den Faktor $\frac{3\varepsilon_r}{\varepsilon_r + 2}$ verstärkt, an der senkrecht dazu liegenden Äquatorialebene (durch “A” markiert) hingegen nicht. Eine Plasmakugel mit komplexwertigen ε_r zeigt qualitativ dasselbe Verhalten. In Abb. 4.4b ist die berechnete Potenzialverteilung für eine Kugel mit $\varepsilon_r = 0.98 + 3.2i$ dargestellt. Dieser Wert entspricht einer Elektronendichte von etwa $6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Die erhöhte Ionisationsrate an den Stellen erhöhten Feldes bewirkt ein bevorzugtes Wachsen in dieser Richtung, hier in Feldrichtung. Allerdings lässt sich die makroskopische Observable ε_r nur definieren, wenn die Verschiebung der Elektronenwolke während einer Periodendauer klein gegen die Skala ist, auf der sich die Ladungsträgerdichte des Ionenhintergrunds ändert, was bei den hier vorliegenden Bedingungen nicht mehr der Fall ist. Für das qualitative Verständnis der Entstehung in Richtung des elektrischen Feldes ausgedehnter Strukturen ist diese Betrachtung dennoch geeignet. Eine Beschreibung des Aufbaus solcher Strukturen gelingt mit Modellrechnungen, die die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie in drei Dimensionen und zeitabhängig lösen.

Das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Modell kann als 0d-Modell die Entstehung von Strukturen im Plasma hingegen nicht erklären. Eine Ausweitung des Modells auf mehrere Dimensionen würde die aktuell verfügbare Rechenleistung übersteigen, da die Gleichungen in jedem Zeitschritt in allen Gitterpunkten gelöst werden müssten. Hinzu kommt die Berechnung der Teilchenströme zwischen den Zellen und der Feldverteilung. Deshalb soll hier ein vereinfachtes Modell entwickelt werden, dass sich auf reinen Stickstoff beschränkt und Monte-Carlo-Verfahren benutzt,

welche sich gut zur Beschreibung der Elektronenbewegung eignen. Eine Darstellung der wichtigsten Grundlagen von Monte-Carlo-Verfahren findet sich in [10].

In dem hier beschriebenen Modell werden nur noch Elektronenstoßreaktionen betrachtet, wobei als Stoßpartner nur N_2 im Grundzustand und N_4^+ vorkommen. Zwar entsteht bei den Ionisierungsprozessen zunächst N_2^+ , dieses bindet sich jedoch rasch an ein weiteres N_2 -Molekül, so dass bereits 20 ns nach Pulsbeginn die N_4^+ -Dichte die Dichte von N_2^+ übersteigt und kurz danach das dominierende positive Ion ist, siehe [85] und Abb. 5.30. Die Berechnung der lokalen elektrischen Felder erfolgt durch Lösen der Poisson-Gleichung in jedem Zeitschritt. Während die Entwicklung der Ionendichte mit Hilfe der Diffusionsgleichung mit Driftterm beschrieben wird, wird die Berechnung der Entwicklung der Elektronendichte über ein Monte-Carlo-Verfahren realisiert. Letzteres erlaubt eine wesentlich verbesserte Beschreibung der Vorgänge im Vergleich zu den oben genannten Modellen zur Streamerentstehung. Die Kombination aus einer Beschreibung durch makroskopische Observablen und der Bewegung einzelner Teilchen ist als *Particle-in-Cell* (PIC)-Verfahren bekannt [9].

4.2.1 Beschreibung des Zündmodells

Um die Ausbildung von räumlichen Strukturen im Plasma zu beschreiben, muss der Einfluss der Ladungsdichteverteilung auf das lokale Feld berücksichtigt werden. Die so entstehenden Gradienten im elektrischen Feld haben nichtlineare Effekte zur Folge, wie z.B. die ponderomotorische Kraft [17]. In einem ersten Ansatz wurde die Entwicklung der makroskopischen Größen Elektronendichte n_e und Ionendichte n_i mit Hilfe der Ladungsträgerbilanz modelliert. Für beide Größen wird die Diffusionsgleichung mit Erzeugungs- und Verlustterm integriert, wobei die ponderomotorische Kraft durch einen zusätzlichen Driftterm $\mathbf{v}'_d = \mu_e \mathbf{F}_{\text{pond}}/e$ berücksichtigt wird (μ_e = Beweglichkeit der Elektronen). Sie hat dieselbe Wirkung wie ein gedachtes zusätzliches Feld der Größe

$$\mathbf{E}_{\text{eff,pond}} = \frac{\mathbf{F}_{\text{pond}}}{-e} = \nabla \left(\frac{e}{2\omega^2 m_e} \text{Re } \varepsilon_r |E|^2 \right). \quad (4.26)$$

Das elektrische Feld ergibt sich durch Lösung der makroskopischen Maxwellgleichung [42]

$$\nabla(\varepsilon_r \nabla \phi) = -\frac{(n_i - n_e)e}{\varepsilon_0}, \quad (4.27)$$

wobei ε_r die komplexwertige Dielektrizitätszahl ist, welche nur im Zeitmittel erklärt ist. In der interessanten Phase der Zündung, wenn die Dichten in die Größenordnung der kritischen Elektronendichte für stoßbestimmte Plasmen gelangt, laufen die Prozesse aufgrund der stark anwachsenden nichtlinearen Effekte jedoch auf so kurzen Zeitskalen ab, dass diese makroskopische Beschreibung zunächst problematisch wird und schließlich versagt. Deshalb wurde diese Beschreibung durch makroskopische Observablen für die Elektronen teilweise aufgegeben.

In Abb. 4.5 ist ein Ablaufschema des Modells gezeigt. Es wird die zeitliche Entwicklung der Elektronendichte und Ionendichte orts aufgelöst berechnet. Für die Elektronen kommt ein Monte-Carlo Verfahren zum Einsatz, dass die Bewegungsgleichungen für die einzelnen Elektronen löst und Stöße mit Ionen und Molekülen berücksichtigt. Da die Elektronenzahl durch fortlaufende Ionisation rasch soweit anwächst, dass eine Verfolgung jedes einzelnen Elektrons aus Kapazitätsgründen nicht mehr möglich ist, werden mehrere Elektronen zu “Superelektronen” zusammengefasst. Diese tragen die vielfache Ladung und haben eine entsprechend höhere Masse, so dass q/m konstant bleibt und sich die Bewegungsgleichung nicht ändert.

Die schwereren und somit weniger beweglichen Ionen liegen nur als Dichteverteilung auf einem zweidimensionalen Gitter (Zylinderkoordinaten) vor. Durch die Verwendung von Zylinderkoordinaten verringert sich die Zahl der Gitterzellen und damit der Rechenaufwand bei vorgegebener Gitterweite (Ortsauflösung) erheblich. Andererseits wird Rotationssymmetrie bezüglich der Achse des äußeren elektrischen Feldes erzwungen, so dass sich Effekte wie Streamerverzweigung [84] nicht beschreiben lassen. Für die Ionen wird die Diffusionsgleichung auf dem Gitter mit zusätzlichem Driftterm im elektrischen Feld gelöst.

Das lokale Feld wird in jedem Zeitschritt durch Lösung der Poisson-Gleichung auf dem Gitter gewonnen und während dieses Zeitschritts als

Anfangsverteilung erstellen

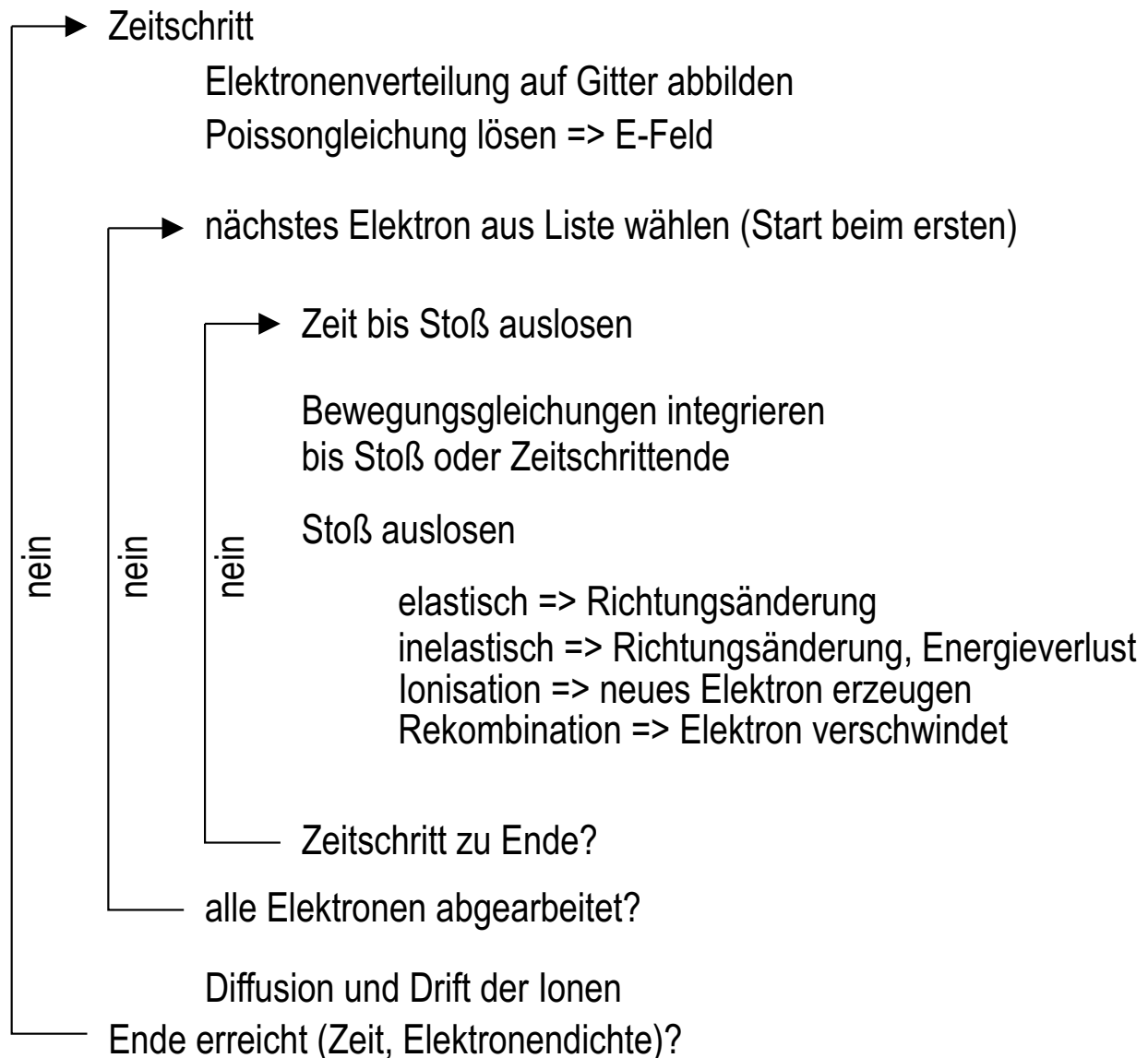


Abbildung 4.5: Ablaufschema des Modells.

konstant angenommen. Die dazu benötigte Elektronendichteverteilung auf dem Gitter wird durch Projektion der Superelektronen auf dieses Gitter gewonnen. Diese Methode wird als *Particle-in-Cell* (PIC)–Verfahren bezeichnet [9]. Die einfachste Möglichkeit der Abbildung der Ladungsverteilung auf das Gitter besteht darin, die Ladung jedes Superelektrons der Gitterzelle zuzuschlagen, in der es sich gerade befindet. Dieses als

Nearest-Grid-Point (NGP)–Verfahren [9] bekannte Vorgehen führt bei hohen Ladungen der Superelektronen, typischerweise ab einigen tausend Elementarladungen, zu Instabilitäten. Dann bewirkt der Übertritt eines Superelektrons von einer Zelle in eine benachbarte Zelle eine schlagartige Verschiebung seiner gesamten Ladung um eine Gitterweite, auch wenn die tatsächliche Verschiebung viel geringer ist. Die Poissongleichung liefert dementsprechend hohe lokale Felder, die zu Instabilitäten führen. Ein Ansatz besteht darin, dass Elektron durch eine gaußförmige Ladungsverteilung zu repräsentieren, die über die umliegenden Zellen integriert und diesen zugeschlagen wird. Einfacher ist es, die Ladungsmenge gewichtet in beiden Raumrichtungen r und z auf jeweils zwei Zellen zu verteilen, so dass der Schwerpunkt erhalten bleibt. Dieses als *Cloud-in-Cell* (CIC)–Verfahren [9] bekannte Vorgehen wurde für die Rechnungen verwendet.

Superelektronenzahlen zwischen etwa 200000 und einer Million auf einem Gitter von 121×31 ($z \times r$) haben sich als günstiger Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechendauer erwiesen.

4.2.2 Der Poisson–Solver

In der Literatur finden sich zahlreiche Verfahren zur numerischen Lösung von partiellen Differentialgleichungen, s. z.B. [74]. Für das hier verwendete rechteckige Gitter mit in beiden Richtungen jeweils äquidistanten Gitterpunkten bieten sich einfache Differenzenverfahren an. Dabei wird das Problem auf ein lineares Gleichungssystem zurückgeführt, das für jeden Gitterpunkt eine Gleichung enthält. Bei geeigneter Nummerierung der Zellen erhält die zugehörige Matrix eine sehr einfache Struktur, was eine rechenzeitsparende Lösung des Gleichungssystems ermöglicht. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt in dem hier beschriebenen Modell mittels der Methode der konjugierten Gradienten (CGS–Verfahren) [74].

Die Poisson–Gleichung

$$\Delta\phi = -\frac{(n_i - n_e)e}{\varepsilon_0} \quad (4.28)$$

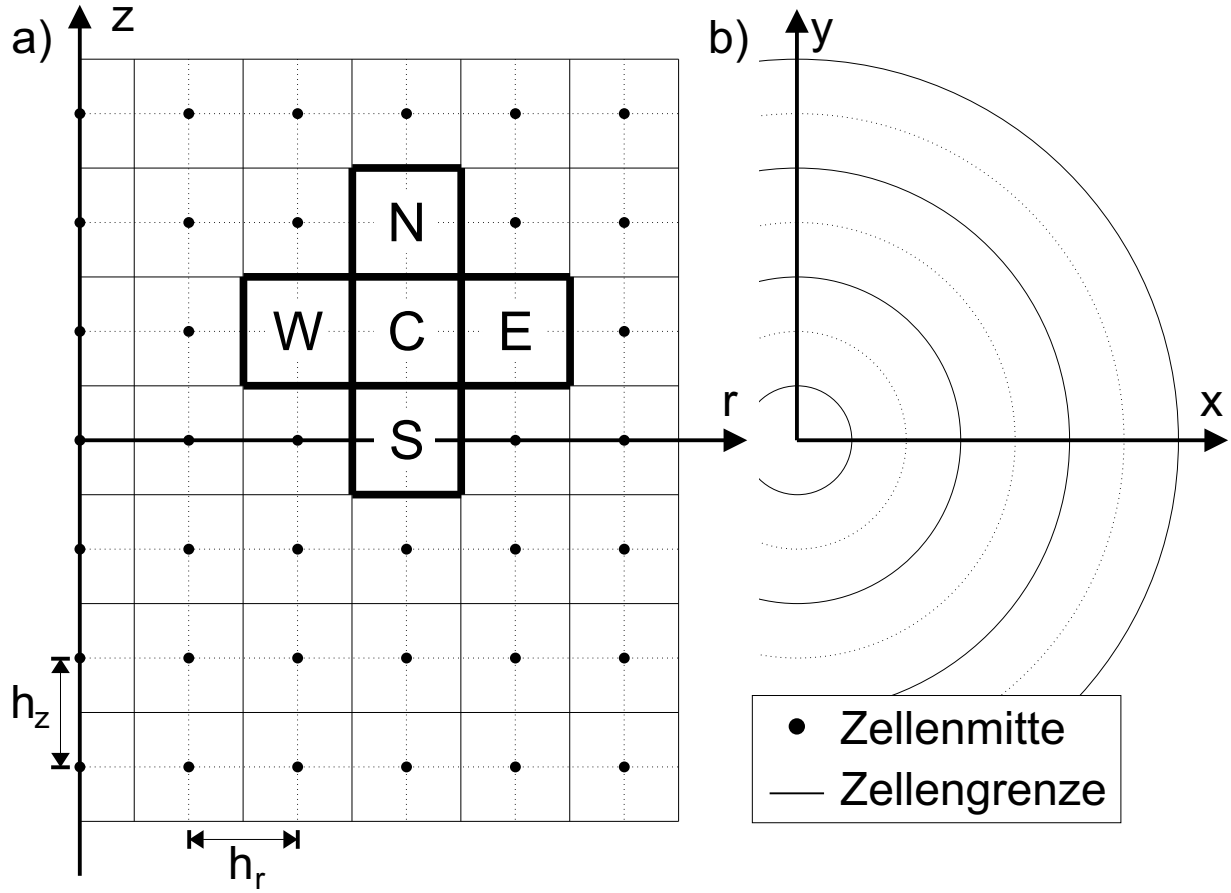


Abbildung 4.6: Struktur des für die Rechnungen verwendeten Gitters. a) Projektion auf die r - z -Ebene ($r = \sqrt{x^2 + y^2}$), b) Projektion auf die x - y -Ebene. In a) ist ein Beispiel für die relative Lage der Zellen zueinander eingezeichnet, deren Werte für die Formulierung der Gleichung für die mit "C" gekennzeichnete Zelle ($i = 3, j = 1$) erforderlich sind (vgl. Text).

lautet in Zylinderkoordinaten

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = - \frac{(n_i - n_e)e}{\epsilon_0}. \quad (4.29)$$

Diese soll auf einem r - z -Gitter gelöst werden, s. Abb. 4.6. Die Nummerierung beginnt bei $z = -z_{\max}$ und $r = 0$ und zählt in Schritten der Größe h_r bis $r = r_{\max}$. Danach wird r wieder von $r = 0$ an hochgezählt, jedoch für $z = -z_{\max} + h_z$. Dies setzt sich bis $z = z_{\max}$ so fort. Wird für die r -Richtung der Index $i = 0 \dots m - 1$ und für die z -Richtung der

Index $j = \frac{1-n}{2} \dots \frac{n-1}{2}$ verwendet, so ergeben sich die Zellmittelpunkte zu $r = i \cdot h_r$ und $z = j \cdot h_z$. Man beachte, dass diese i.A. nicht identisch mit den Schwerpunkten der Zellen sind. Die Zellen bilden Zylinderringe mit dem Volumen

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{\pi}{4} h_r^2 h_z & \text{für } i = 0, \\ V_i &= 2i \cdot \pi h_r^2 h_z & \text{für } i \geq 1. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Die Volumina der Zylinderringe nehmen mit wachsender Entfernung von der Zylinderachse zu. Da das Plasma vorwiegend in Achsennähe lokalisiert ist, enthalten die inneren Zellen mit kleinem Volumen dennoch zahlreiche Elektronen. Eine Gittereinteilung mit Zylinderringen konstanten Volumens erweist sich im vorliegenden Fall als wenig geeignet, da in diesem Fall die Zellweite in radialer Richtung bei gleicher Zellenanzahl in Achsennähe zu groß ist.

Es muss nun für jede Gitterzelle eine Differenzengleichung aufgestellt werden. Um auf eine unübersichtliche Doppelindizierung der Zellen verzichten zu können, ist es üblich, die Werte der benachbarten Zellen mit N (North), S (South), W (West), E (East) und C (Center) zu bezeichnen [74]. In Abb. 4.6a ist die relative Lage der Zellen zueinander für den zu den Indizes $i = 3$ und $j = 1$ gehörenden Gitterpunkt eingezeichnet. C bezeichnet die gerade betrachtete Zelle, N die in z -Richtung um h_z verschobene und E die in r -Richtung um h_r verschobene. In Differenzendarstellung ergibt sich mit diesen Konventionen die Poisson-Gleichung zu

$$\frac{E - 2C + W}{h_r^2} + \frac{E - C}{ih_r^2} + \frac{N - 2C + S}{h_z^2} = - \frac{(n_{C,i} - n_{C,e})e}{\varepsilon_0} \quad (4.31)$$

für Zellen im Volumen und

$$3 \frac{E - C}{h_r^2} + \frac{N - 2C + S}{h_z^2} = - \frac{(n_{C,i} - n_{C,e})e}{\varepsilon_0} \quad (4.32)$$

für Zellen auf der Achse $r = 0$. i ist der Index der Zelle in r -Richtung. Es gilt $r = i \cdot h_r$. Dabei wird das sich ändernde Zellvolumen in r -Richtung berücksichtigt, indem die Funktion ϕ in r -Richtung in der Zelle lokal durch eine Parabel $\tilde{\phi}(r) = A + Br + Cr^2$ approximiert wird. Sie ist durch die Funktionswerte W , C und E eindeutig festgelegt. Dann ist $\tilde{\phi}'(r) = B +$

$2Cr$. Wegen $\tilde{\phi}'(0) = 0$ muss für Zellen auf der Achse $r = 0$ ($i = 0$) die Bedingung $B = 0$ gelten. Der Wert von $\frac{\partial^2 \tilde{\phi}}{\partial r^2}$ bzw. $\frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial r}$ ergibt sich durch Mittelung über das Zellvolumen.

Zellen auf den drei Rändern $z = \pm z_{\max}$ und $r = r_{\max}$ enthalten in den Differenzgleichungen jeweils mindestens eine Zelle, die nicht mehr im Gitter liegt. Die ϕ -Werte dieser Zellen sind durch die Randbedingung festgelegt, dass das Potenzial in weiter Entfernung von den Ladungsträgeransammlungen dem eines ungestörten elektrischen Feldes entsprechen muss. Für dieses gilt

$$\phi = -E_0 \cdot z, \quad (4.33)$$

wenn das äußere Feld als parallel zur z -Achse angenommen wird. Das Gitter muss also 'hinreichend groß' gewählt werden. Als Kriterium hierfür wurde die Störung des elektrischen Feldes an den Gitterrändern durch die vorhandenen Ladungsträger herangezogen. Weicht dieses nach der Lösung der Poisson-Gleichung um mehr als um einen bestimmten Betrag vom äußeren Feld ab, so wird die Gittergröße verdoppelt, indem die Zellabmessungen verdoppelt werden. Die Ionen- und Elektronendichteverteilung wird auf das neue Gitter abgebildet.

In der Literatur findet sich häufig die Darstellung der Differenzgleichungen für die Poissongleichung in Form eines Differenzenmoleküls [74]. Dabei werden die Koeffizienten der Zellen N , S , W , E und C notiert. Für Zellen im Inneren erhält man:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline & \frac{1}{h_z^2} & \\ \hline \frac{1}{h_r^2} & -\left(2 + \frac{1}{i}\right) \frac{1}{h_r^2} + 2 \frac{1}{h_z^2} & \frac{1}{h_r^2} + \frac{1}{ih_r^2} \\ \hline & \frac{1}{h_z^2} & \\ \hline \end{array} \quad (4.34)$$

Für Zellen auf der Achse $r = 0$ entsprechend:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \frac{1}{h_z^2} & \\ \hline -\frac{3}{h_r^2} - \frac{2}{h_z^2} & \frac{3}{h_r^2} \\ \hline \frac{1}{h_z^2} & \\ \hline \end{array} \quad (4.35)$$

Bezeichnet man die Molekülelemente entsprechend mit n , s , w , e und c , so bekommt die Matrix die Gestalt:

$$\begin{pmatrix}
 c & e & 0 & \cdot & \cdot & 0 & n & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\
 w & c & e & 0 & \cdot & \cdot & 0 & n & 0 & \cdot & 0 \\
 0 & w & c & e & 0 & \cdot & \cdot & 0 & n & 0 & 0 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 0 & \cdot & \cdot & 0 & w & c & e & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\
 s & 0 & \cdot & \cdot & 0 & w & c & e & 0 & \cdot & 0 \\
 0 & s & 0 & \cdot & \cdot & 0 & w & c & e & 0 & 0 \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 0 & \cdot & \cdot & 0 & s & 0 & \cdot & \cdot & 0 & w & c \\
 0 & \cdot & \cdot & 0 & s & 0 & \cdot & \cdot & 0 & w & c \\
 0 & \cdot & \cdot & 0 & s & 0 & \cdot & \cdot & 0 & w & c \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & s & 0 & \cdot & 0 \\
 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & s & 0 & \cdot & 0 \\
 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & s & 0 & \cdot & 0
 \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

In jeder Zeile sind maximal fünf Elemente von Null verschieden. Dies lässt sich bei der Speicherung und Multiplikation mit Vektoren effizient ausnutzen. Für jede Zeile werden genau fünf Elemente in einem Feld abgelegt, für die i -te Zeile z.B. $a_{i-m,i}$, $a_{i-1,i}$, $a_{i,i}$, $a_{i+1,i}$, $a_{i+m,i}$ (m = Zahl der Zellen in r -Richtung). Dabei werden die in den Zeilen 1 bis $m-1$ und $m \cdot n - m + 1$ bis $m \cdot n$ nicht benötigten Elemente mit Nullen gefüllt (n = Zahl der Zellen in z -Richtung). Die k -te Komponente des Ergebnisvektors $\mathbf{y}$ der Multiplikation des Vektors $\mathbf{x}$ mit der Matrix $\mathbf{A}$ ergibt sich dann durch die Operationen:

$$h = A_{i++} \cdot x_{k-m}$$

$$h = h + A_{i++} \cdot x_{k-1}$$

$$\begin{aligned}
h &= h + A_{i++} \cdot x_k \\
h &= h + A_{i++} \cdot x_{k+1} \\
h &= h + A_{i++} \cdot x_{k+m} \\
y_k &= h
\end{aligned} \tag{4.37}$$

h ist eine Hilfsvariable und i der Index in das Matrixfeld. Das $++$ soll andeuten, dass der Index (wie z.B. in der Programmiersprache C) nach jeder Operation um eins erhöht werden muss. Wird das Feld für den Vektor in positiver wie negativer Richtung um m Elemente verlängert, die den Wert Null enthalten, so kann für alle k dieser Algorithmus angewendet werden, was die Berechnung vereinfacht. Wird auch das Feld der Matrix um $5m$ Elemente mit Wert Null in beide Richtungen verlängert, so kann die Multiplikation mit der transponierten Matrix ebenfalls für alle k gleich durchgeführt werden:

$$\begin{aligned}
h &= A_{i-5m+2} \cdot x_{k-m} \\
h &= h + A_{i-4} \cdot x_{k-1} \\
h &= h + A_i \cdot x_k \\
h &= h + A_{i+4} \cdot x_{k+1} \\
h &= h + A_{i+5m-2} \cdot x_{k+m} \\
y_k &= h \\
i &= i + 5
\end{aligned} \tag{4.38}$$

Die verwendete Organisation der Matrizen sorgt dafür, dass die adressierten Feldelemente dicht beieinander liegen, wodurch der schnelle Zwischenspeicher des Prozessors (Cache) sehr effizient verwendet wird.

Die Terme, die feste ϕ -Werte außerhalb des Gitters enthalten, bestimmen zusammen mit der Ladungsdichteverteilung den Vektor $\mathbf{b}$ in dem linearen Gleichungssystem

$$\mathbf{Ax} + \mathbf{b} = 0. \tag{4.39}$$

Dessen Lösung $\mathbf{x}$ ist unmittelbar die gesuchte Potenzialverteilung $\phi(r, z)$. Daraus wird für jede Gitterzelle das elektrische Feld $E(r, z)$ berechnet. Die

dazu nötige Berechnung der Ableitung erfolgt auf dieselbe Weise, wie oben für die Terme der Poisson-Gleichung beschrieben (CIC-Verfahren).

4.2.3 Monte-Carlo Simulation der Elektronenbewegung

Die Elektronen werden einzeln während eines Zeitschritts mit Hilfe der Newtonschen Bewegungsgleichung verfolgt. Das beschleunigende elektrische Feld $E(r, z, t)$ für die Gitterzelle, in der sich das Elektron befindet, wird während des Zeitschritts als konstant angenommen, d.h. $E(r, z, t) = E(r, z, t_0)$ für $t_0 \leq t < (t_0 + \Delta t)$, was hinreichend kleine Zeitschritte erfordert. Zum einen muss der Zeitschritt klein gegen die Periodendauer sein ($\Delta t \ll T$), da sich sonst das äußere Feld der Mikrowelle zu stark ändert. Zum anderen führt die Bewegung der Ladungsträger im Feld zu einer Veränderung der inneren Felder. Zu Beginn der Simulation dominiert der erste Effekt, während mit wachsender Ladungsträgerdichte der Einfluss der Polarisationsfelder zunimmt und kleine Schrittweiten bis hinab zu einem zweitausendstel der Periodendauer erforderlich macht. Die *Courant-Friedrichs-Levy* (CFL)-Bedingung [9] muss dabei erfüllt sein. Diese besagt, dass der Quotient aus Gitterweite und Zeitschrittdauer klein gegen die maximale Geschwindigkeit sein muss, mit der sich Störungen ausbreiten können. Diese Geschwindigkeit kann nach oben durch die maximal auftretende Geschwindigkeit der Elektronen abgeschätzt werden. Maximal werden Elektronenenergien von etwa 30 eV beobachtet, was einer Geschwindigkeit von $3.25 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$ entspricht. Bei einer minimalen Gitterweite von $10 \mu\text{m}$ erlaubt dies einen maximalen Zeitschritt von etwa 3 ps bzw. erfordert mehr als 100 Zeitschritte pro Periodendauer, so dass diese Bedingung stets gut erfüllt ist.

Das elektrische Feld stellt nicht die einzige Kraftwirkung auf die Elektronen dar, vielmehr treten in einem dynamischen System mit bewegten Ladungsträgern stets Magnetfelder auf. Diese lassen sich jedoch für die Betrachtung vernachlässigen, wie im Folgenden gezeigt wird.

Zunächst weist die Mikrowelle neben dem elektrischen auch ein magneti-

sches Feld auf. In einer stehenden Welle im Resonator fallen die Bäuche des elektrischen Feldes mit den Knoten des magnetischen Feldes zusammen und umgekehrt. Da die Zündung in einem Bauch des elektrischen Feldes erfolgt, kann daher das Magnetfeld der Mikrowelle für die Betrachtung vernachlässigt werden.

Weiterhin führt die periodische Verschiebung der Elektronenwolke gegenüber dem Ionenhintergrund zu einem Strom und damit zu einem magnetischen Feld, welches wiederum mit den Teilchen wechselwirkt. Der Einfluss auf die Elektronenbewegung lässt sich am einfachsten über eine Selbstinduktionsbetrachtung abschätzen und resultiert in einem scheinbaren zusätzlichen elektrischen Feld

$$\mathbf{E}'(r, t) = -\dot{\mathbf{A}}(r, t) = -\mathbf{e}_z \cdot \frac{\mu_0 I_0 \omega}{4\pi} \int_{-z_0}^{+z_0} \frac{dz}{\sqrt{r^2 + z^2}}, \quad (4.40)$$

wobei eine zylinderförmige homogene Ladungsträger- und Stromdichteverteilung angenommen wurde. I_0 ist der Gesamtstrom durch diesen Zylinder vom Radius r_0 und lässt sich nach oben abschätzen durch

$$I_0 = en_e v_d \cdot \pi r_0^2 = \frac{\pi r_0^2 e^2 n_e E_0}{m_e \nu_m}. \quad (4.41)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Elektronen frei im äußeren Feld E_0 driften können. Tatsächlich liegen die mittleren Driftgeschwindigkeiten der Elektronen in z -Richtung aufgrund der sich aufbauenden starken Polarisationsfelder bei hohen Ladungsträgerdichten bis um den Faktor 3 niedriger. Für eine maximale Elektronendichte $n_e = 10^{21} \text{ m}^{-3}$, eine Stoßfrequenz $\nu_m = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, ein elektrisches Feld $E_0 = 4 \cdot 10^6 \text{ Vm}^{-1}$ und einen Radius der Ladungsträgeransammlung von $r_0 = 0.5 \text{ mm}$ ergibt sich so ein maximaler Strom von ungefähr 30 A. Setzt man diesen Wert in Gl. 4.40 ein und nimmt ferner die halbe Länge der Ladungsträgeransammlung mit $z_0 = 5 \text{ mm}$ an, so erhält man für $\mathbf{E}'$ am Rand der Ladungsträgeransammlung ($r = 0.5 \text{ mm}$) rund 0.33 MVm^{-1} , also rund 8 % des äußeren Feldes. Bei Elektronendichten oberhalb etwa 10^{21} m^{-3} würde die Vernachlässigung des Magnetfeldes also zu erheblichen Fehlern führen, so dass dieser Wert in den Rechnungen nicht überschritten werden darf.

Die Elektronen werden der Reihe nach abgearbeitet, wobei die im Folgenden beschriebenen Vorgänge auf jedes Elektron angewendet werden. Zu Beginn des Zeitschritts wird zunächst ein sogenannter Pseudo-Stoß ausgeführt. Hierbei stößt das Elektron nicht wirklich, es wird vielmehr lediglich die Zeit bis zum nächsten Stoß erneut ausgelost. Dies geschieht gemäß der Beziehung [91]

$$\tau = -\frac{\ln R}{\nu_m(E_{\text{kin}})}. \quad (4.42)$$

R ist dabei eine Zufallszahl aus dem Intervall $]0 \dots 1[$ und $\nu_m(E_{\text{kin}})$ die von der kinetischen Energie abhängige Stoßfrequenz. Nur wenn τ kleiner als Δt ist, wird tatsächlich der Stoß nach der Zeit τ ausgeführt, ansonsten wird der Wert zu Beginn des nächsten Zeitschritts neu ausgelost. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Energieabhängigkeit der Stoßfrequenz besser berücksichtigt wird. Ohne dieses Konzept werden einigen langsamen Elektronen sehr hohe Werte für τ zugewiesen. Die innerhalb dieser Zeitspanne erfolgende Beschleunigung lässt diese u.U. sehr hohe Energien erreichen. Tatsächlich erhöht sich mit dem Anwachsen der Energie aber auch die Stoßwahrscheinlichkeit, was durch die Pseudo-Stöße berücksichtigt wird.

Für die Integration der Bewegungsgleichungen hat sich das sog. *Leap-Frog*-Verfahren [9] bewährt, bei dem die Berechnung der Geschwindigkeit eines Teilchens um einen halben Zeitschritt zur Berechnung seines Ortes und der auf es wirkenden Kräfte erfolgt, wodurch sich die Genauigkeit erhöht. Im vorliegenden Fall finden i.A. jedoch mehrere Stöße innerhalb eines Zeitschritts statt, die Richtung und Betrag der Geschwindigkeit ändern. Deshalb wird die Bewegungsgleichung

$$m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4.43)$$

bis zum Stoß bzw. Zeitschrittsende integriert:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) - \Delta t \cdot \frac{e}{m_e} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4.44)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}(t) - \frac{1}{2} \Delta t^2 \cdot \frac{e}{m_e} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4.45)$$

Findet ein Stoß statt, so wird dessen Typ ausgelost. Werden die in Frage kommenden Stoßtypen nummeriert ($i = 1 \dots n$), so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit p_i , dass ein Stoß des Typ i ausgeführt zu

$$p_i = \frac{\sigma_i(\epsilon)}{\sum_{j=1}^n \sigma_j(\epsilon)}, \quad (4.46)$$

wobei $\sigma_i(\epsilon)$ der von der Elektronenenergie ϵ abhängige Stoßquerschnitt für den Stoßtyp i ist. Die energieabhängigen Querschnitte für die Stöße wurden [76] entnommen. Die berücksichtigten Prozesse sind in Tab. 4.2.3 aufgelistet.

Eine explizite Betrachtung der Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander unterbleibt. Der Rechenaufwand würde quadratisch mit der Zahl der Elektronen wachsen und deren mögliche Zahl auf maximal einige tausend beschränken.

Elastische Stöße

Es wird ein vereinfachtes Modell für die Stöße verwendet, welches die Schwerteilchen als ruhende harte Kugeln annimmt, so dass der Stoß instantan stattfindet. Eine umfassende Behandlung von Teilchenstößen findet sich z.B. in [56].

Im Falle eines elastischen Stoß werden die Stoßwinkel θ und ϕ ausgelost. Der Winkel θ ist der Winkel zwischen den Richtungsvektoren vor und nach dem Stoß $\angle(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$. Die möglichen neuen Richtungsvektoren nach dem Stoß $\mathbf{v}'$ bilden einen Kegel im Geschwindigkeitsraum, dessen Achse in Richtung des Geschwindigkeitsvektors vor dem Stoß $\mathbf{v}$ zeigt. Um die Richtung eindeutig zu bestimmen, ist ein zweiter Winkel ϕ erforderlich, der sich einfach durch

$$\phi = 2\pi \cdot R \quad (4.47)$$

mit einer Zufallszahl $R \in [0 \dots 1[$ bestimmen lässt. θ liegt hingegen zwischen 0 und π und die Verteilung der θ -Werte hängt von den Eigenschaften des Moleküls und der Energie des Elektrons ab. Für die Auslosung von θ wird

Prozess	Anregungsart	Schwellenen. / eV	
–	–	0.0	el. Stoß
$\rightarrow J + 1$	Rotation	0.02	inel. Stöße
$\rightarrow v = 1$	Vibration	0.29	
$\rightarrow v = 2$	Vibration	0.59	
$\rightarrow v = 3$	Vibration	0.88	
$\rightarrow v = 4$	Vibration	1.17	
$\rightarrow v = 5$	Vibration	1.47	
$\rightarrow v = 6$	Vibration	1.76	
$\rightarrow v = 7$	Vibration	2.06	
$\rightarrow v = 8$	Vibration	2.35	
$\rightarrow N_2(A), v = 0 - 4$	elektronisch	6.17	
$\rightarrow N_2(A), v = 5 - 9$	elektronisch	7.00	
$\rightarrow N_2(B)$	elektronisch	7.35	
$\rightarrow N_2(W)$	elektronisch	7.36	
$\rightarrow N_2(A), v \geq 10$	elektronisch	7.80	
$\rightarrow N_2(B')$	elektronisch	8.16	
$\rightarrow N_2(a')$	elektronisch	8.40	
$\rightarrow N_2(a)$	elektronisch	8.55	
$\rightarrow N_2(w)$	elektronisch	8.89	
$\rightarrow N + N$	Dissoziation	9.80	
$\rightarrow N_2(C)$	elektronisch	11.30	
$\rightarrow N_2(E)$	elektronisch	11.87	
$\rightarrow N_2(a)$	elektronisch	12.25	
$\rightarrow$ Singletzustände	elektronisch	13.00	
$\rightarrow N_2^+$	Ionisation	15.60	

Tabelle 4.3: Auflistung aller berücksichtigten Stoßprozesse ($e + N_2$) mit Ausnahme der Rekombination

folgender Ausdruck für den relativen differenziellen Streuquerschnitt aus [81] benutzt:

$$f(\epsilon, \theta) = \frac{\epsilon}{4\pi (1 + \epsilon \sin^2(\theta/2)) \ln(1 + \epsilon)}. \quad (4.48)$$

ϵ ist die Elektronenenergie in eV. Gl. 4.48 stellt eine allgemeine analytische

Annäherung der Winkelabhängigkeit bei Stößen dar, wobei die Schwer-
teilchensorte nicht berücksichtigt wird (in [81] wird dieser Ausdruck für
Argon und Sauerstoff verwendet). Bei kleinen Energien ist die Verteilung
zunächst annähernd isotrop, mit wachsender Energie werden aber kleine
Streuwinkel zunehmend wahrscheinlicher (Vorwärtsstreuung).

Da das Elektron abhängig vom Stoßwinkel Impuls auf das Ion überträgt,
verliert es die Energie

$$E' = E - 2 \frac{m_e}{M_{\text{ion}}} (1 - \cos \theta). \quad (4.49)$$

Die Ionen werden dabei als ruhend angenommen werden, da sie neben
der rund 50000fach höheren Masse auch eine fast zwei Größenordnungen
geringere Energie besitzen. Zwar ist der Energieübertrag bei elastischen
Stößen um mehrere Größenordnungen geringer als bei inelastischen Stößen,
andererseits ist der Stoßquerschnitt für elastische Stöße – insbesondere im
Bereich kleiner Energien (< 1.5 eV) – mehrere Größenordnungen höher als
für inelastische Stöße, so dass die Vernachlässigung des Energieverlusts zu
einer merklichen Veränderung der EEVF führt.

Nach dem Stoß wird die Zeit bis zum nächsten Stoß neu ausgelost und
alle Schritte ab dem Lösen der Bewegungsgleichungen wiederholt, bis das
Ende des Zeitschritts erreicht ist.

Inelastische Stöße

In diesem Abschnitt sollen nur Stöße betrachtet werden, bei denen höhe-
re energetische Zustände der Stickstoffmoleküle angeregt werden und das
Elektron somit Energie verliert. Rekombinations- und Ionisationsstöße
werden weiter unten gesondert behandelt. Vernachlässigt werden Stöße
mit bereits angeregten Molekülen oder Stickstoffatomen, bei denen das
Elektron auch Energie vom Schwerteilchen aufnehmen kann, sogenann-
te superelastische Stöße. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da der Anteil
angeregter Teilchen im Promillebereich liegt. Lediglich das unterste Vibra-
tionsniveau erreicht Anteile von einigen Prozent. Andererseits liegt es mit
0.29 eV energetisch nur wenig über dem Grundzustand, so dass es sich
bezüglich weiterer Anregung dem Grundzustand recht ähnlich verhält.

Bei der Ausführung des Stoßes wird die Energie des Elektrons um die Anregungsenergie vermindert und seine Bewegungsrichtung im Schwerpunktsystem des als ruhend angenommenen Ions neu ausgelost, wobei jede Raumrichtung gleich wahrscheinlich ist.

Rekombination

Wird ein Rekombinationsstoß ausgelost, so wird das Elektron aus der Liste gelöscht. Um kein “Loch” in der Liste entstehen zu lassen, wird das letzte Element an die Stelle des gelöschten Elements kopiert und die Listenlänge sowie der Listenindex für das nächste zu bearbeitende Element werden um eins reduziert. Die Ionendichte in der Gitterzelle und den benachbarten Zellen wird entsprechend verringert, wobei das CIC-Verfahren angewendet wird, s. Kap. 4.2.4.

Ionisation

Tritt ein Ionisationsprozess auf, so wird die um die Ionisationsenergie verminderte kinetische Energie des Elektrons zufällig auf das alte und neue Elektron aufgeteilt. Das neue Elektron wird am Ende der Liste angefügt. Beide Elektronen erhalten zufällige Richtungen im Raum. Die Ionendichte in den betreffenden Gitterzellen wird entsprechend dem in Kap. 4.2.4 beschriebenen CIC-Verfahren erhöht. Zusätzlich wird der Zeitpunkt der Entstehung gespeichert, so dass das neu entstandene Elektron für die Restdauer des Zeitschritts verfolgt werden kann.

Anpassung der Elektronenzahl

Aufgrund der permanenten Neubildung von Elektronen nimmt deren Zahl immer weiter zu und die benötigte Rechenzeit je Zeitschritt steigt dementsprechend an. Da es sowohl von der Rechenzeit als auch vom Speicherplatz (derzeitig) undenkbar wäre etliche Billionen Elektronen zu verfolgen, muss deren Zahl reduziert werden, ohne dass die physikalischen Aussagen sich ändern. Dies wird dadurch erreicht, dass bei Überschreiten einer vorgegebenen Maximalzahl der Elektronen jedes zweite Elektron aus der

Liste gelöscht wird. Jedes Elektron in der Liste trägt nun die doppelte Ladung und besitzt die doppelte Masse. Da der Quotient q/m konstant bleibt, ändert sich an den Bewegungsgleichungen nichts. Alle Stoßprozesse können formal genauso durchgeführt werden wie bisher. Man beachte, dass die reduzierte Masse für die Berechnung des Energieverlusts nicht angepasst werden darf. Das Löschen jedes zweiten Elektron führt zu einer statistischen Auswahl. Einfacher wäre es, die Listenlänge zu halbieren. Dies würde jedoch dazu führen, dass alle in den letzten Schritten durch Ionisation neu entstandenen Elektronen entfernt würden, da sie immer am Listenende angefügt werden. Die Auswahl wäre nicht mehr statistisch, da aus Raumgebieten mit starker Ionisation übermäßig viele Elektronen entfernt würden.

Anpassung der Quasineutralität

Durch die endliche Größe des Gitters kann es dazu kommen, dass Ladungsträger “verloren” gehen, da sie den Bereich des Gitters verlassen. Dies betrifft insbesondere die beweglichen Elektronen, aber auch der Ionenhintergrund diffundiert. Der Effekt tritt vorwiegend in der Anfangsphase mit kleinen Ladungsträgerdichten auf, im fortgeschrittenen Stadium verhindern hingegen meist starke Raumladungsfelder, dass Elektronen das Gitter verlassen können. Ist die Quasineutralität verletzt, so führt dies zu zusätzlichen elektrischen Feldern, die sogar das Verfahren instabil werden lassen können. Deshalb ist es insbesondere in der Anfangsphase wichtig, Quasineutralität zu erzwingen. Dazu wird nach jedem Zeitschritt die Ionendichte über das Gittervolumen aufintegriert und mit der Elektronengesamtladung ins Verhältnis gesetzt. Für die relative Abweichung ergeben sich Werte von einigen 10^{-14} , wenn keine Elektronen das Gitter verlassen. Sie resultieren aus den Rundungsfehlern bei der Berechnung und spiegeln im Wesentlichen die Genauigkeit der verwendeten 64 bit-Fließkommazahlen (double) wider. Verlässt ein Elektron das Gitter, so ergeben sich Werte von einigen 10^{-7} . Ergeben sich in der Anfangsphase noch höhere Werte, so ist das Gitter zu klein gewählt. Um zu verhindern, dass diese Abweichungen zu einer permanenten Verfälschung der elektrischen Felder führen, wird Qua-

sineutralität erzwungen. Die Gesamtladungsmenge der Elektronen Q_e und Ionen Q_i wird dazu auf das geometrische Mittel beider Werte korrigiert. Bei den Elektronen wird die Ladung q_e des Einzelektrons sowie dessen Masse m_e angepasst, bei den Ionen die Dichte in den Zellen $n_i(j)$:

$$q'_e = q_e \cdot \sqrt{\frac{Q_i}{Q_e}} \quad (4.50)$$

$$m'_e = m_e \cdot \sqrt{\frac{Q_i}{Q_e}} \quad (4.51)$$

$$n'_i(j) = n_i(j) \cdot \sqrt{\frac{Q_e}{Q_i}}. \quad (4.52)$$

4.2.4 Berechnung der Elektronendichteverteilung

Die Projektion jedes einzelnen Elektrons auf das Gitter erfolgt in der Weise, dass der Schwerpunkt der Ladung erhalten bleibt. Dazu wird die Ladung des Elektrons auf die Gitterzelle und die drei nächstliegenden benachbarten Zellen aufgeteilt (CIC-Verfahren). Bezeichnet man die Elektronenposition in Zylinderkoordinaten mit r und z , die Koordinaten der Mitte (i.A. $\neq$ Schwerpunkt) der zugehörigen Gitterzelle mit r_0 und z_0 sowie mit h_r und h_z die Zellabmessungen, so ergeben sich in z -Richtung für $z < z_0$ die Wichtungsfaktoren

$$w_C = \frac{z - z_0 + h_z}{h_z}, \quad (4.53)$$

$$w_S = \frac{z_0 - z}{h_z},$$

für $z > z_0$

$$w_N = \frac{z - z_0}{h_z}, \quad (4.54)$$

$$w_C = \frac{z_0 - z + h_z}{h_z}.$$

In r -Richtung muss die Abhängigkeit des Zellvolumens vom Index i der Zelle ($r = i \cdot h_r$) berücksichtigt werden, so dass der Schwerpunkt des Ladungsträgers erhalten bleibt. Man erhält für $r < r_0$

$$w_W = \frac{L}{(i-1)(L+1)}, \quad (4.55)$$

$$w_C = \frac{1}{i(L+1)},$$

mit

$$L = \frac{r_0 - r}{r - r_0 + h_r}. \quad (4.56)$$

Für $r > r_0$ entsprechend

$$w_C = \frac{1}{i(1+R)}, \quad (4.57)$$

$$w_E = \frac{R}{(i+1)(1+R)},$$

mit

$$R = \frac{r_0 - r}{r - r_0 - h_r}. \quad (4.58)$$

Für Teilchen in der innersten Zelle ($r < \frac{1}{2}h_r$) gilt

$$w_C = \frac{8(h_r - r)}{h_r}, \quad (4.59)$$

$$w_E = \frac{r}{h_r},$$

für solche mit $\frac{1}{2}h_r < r < h_r$ entsprechend

$$w_W = \frac{8(h_r - r)}{h_r}, \quad (4.60)$$

$$w_C = \frac{r}{h_r}.$$

Die der jeweiligen Gitterzelle zuzuschlagende Dichte ergibt sich durch

$$\Delta N_{rz} = \frac{q \cdot w_r \cdot w_z}{2\pi h_z h_r^2}, \quad (4.61)$$

wobei q die Ladung des Teilchens repräsentiert und für w_r und w_z die entsprechenden Wichtungsfaktoren eingesetzt werden müssen.

4.2.5 Berechnung der Ionenbewegung

Die Ionenbewegung wird makroskopisch über die Ionendichte beschrieben, die jeder Gitterzelle zugewiesen ist. Die Änderung der Ionendichte setzt sich aus drei Teilen zusammen: Diffusion, Drift und Produktion/Vernichtung. Für die Ionendichte gilt die Kontinuitätsgleichung [8, 71]

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma} = p. \quad (4.62)$$

$\mathbf{\Gamma}$ ist der Ionenfluss und p ein Quellterm, der die Produktion und die Verluste durch Rekombination enthält. Der Fluss

$$\mathbf{\Gamma} = n_i \mu \mathbf{E} - D \nabla n_i \quad (4.63)$$

enthält einen zum elektrischen Feld proportionalen Driftterm und einen Diffusionsterm mit der Diffusionskonstante D . μ ist die Ionenbeweglichkeit. Für $p = 0$ und $\mathbf{E} = 0$ ergibt sich die klassische Diffusionsgleichung. Die Lösung erfolgt ähnlich wie bei der Lösung der Poissongleichung, indem die Differenzialgleichung auf dem Gitter als lineares Gleichungssystem dargestellt wird. Die zeitlichen Ableitungen der Ionendichte in den Gitterzellen lassen sich dann durch

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_k = \left(\sum_l A_{kl} \cdot n_l \right) + b_k \quad (4.64)$$

berechnen. Die neue Dichte ergibt sich einfach durch Integration:

$$n'_{i,k} = n_{i,k} + \left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_k \cdot dt. \quad (4.65)$$

Die zu dem Gleichungssystem gehörende Matrix $\mathbf{A}$ und der Vektor $\mathbf{b}$ haben dieselbe Gestalt wie im Falle der Poissongleichung. Bezeichnet man mit i den Index der Zelle in r -Richtung, so gilt $r = i \cdot h_r$ und die Gleichung lautet in Differenzendarstellung für Gitterpunkte im Volumen

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_C = -\mu \left[n_{i,C} \frac{n_{i,C} - n_{e,C}}{\varepsilon_0} + \frac{n_{i,N} - n_{i,S}}{2h_z} E_{z,C} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{n_{i,E}(7-2i) + n_{i,C}(4i-4) + n_{i,W}(1-2i)}{6h_r} E_{r,C} \Big] \quad (4.66) \\
& + D \left[\frac{n_{i,E} - 2n_{i,C} + n_{i,W}}{h_r^2} + \frac{n_{i,E} - n_{i,C}}{ih_r^2} + \frac{n_{i,N} - 2n_{i,C} + n_{i,S}}{h_z^2} \right]
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial n_i}{\partial t} \right)_C &= -\mu \left[n_{i,C} \frac{n_{i,C} - n_{e,C}}{\varepsilon_0} + \frac{2}{3} \frac{n_{i,E} - n_{i,C}}{h_r} + \frac{n_{i,N} - n_{i,S}}{2h_z} E_{z,C} \right] \\
& + D \left[3 \frac{n_{i,E} - n_{i,C}}{h_r^2} + \frac{n_{i,N} - 2n_{i,C} + n_{i,S}}{h_z^2} \right] \quad (4.67)
\end{aligned}$$

für Punkte auf dem Rand $r = 0$. Man beachte, dass kein Quellterm mehr auftritt. Die Ionisation und Rekombination wird bei der Monte-Carlo-Simulation der Elektronen bereits dadurch berücksichtigt, dass die Ionendichte der entsprechenden Zelle erhöht bzw. erniedrigt wird, wenn ein entsprechender Prozess auftritt. Der Diffusionskoeffizient wurde berechnet nach

$$D = \frac{0.53 \text{ Pa m}^2 \text{ s}^{-1}}{p}, \quad (4.68)$$

aus [71] womit sich für $p = 100 \text{ kPa}$ der Wert $D = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ergibt. Man beachte, dass hier der Diffusionskoeffizient für die freie Diffusion eingesetzt werden muss. Ferner ist die Diffusion der Schwerteilchen zu gering, um nennenswerten Einfluss auf die Entladungsentwicklung zu haben, so dass sie im Prinzip in den Rechnungen vernachlässigt werden könnte. Da ihre Berechnung andererseits nur einen vergleichsweise geringen Mehraufwand an Rechenzeit bedeutet, wird sie dennoch berücksichtigt. Für die Beweglichkeit der Ionen wird der Ausdruck [71]

$$\mu = \frac{e}{M_i \nu_m} \quad (4.69)$$

verwendet. Die Stoßfrequenz wird mit $\nu_m = 3 \cdot 10^7 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot p$ angesetzt, womit sich für $p = 100 \text{ kPa}$ $\mu = 1.14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ergibt.

4.2.6 Überprüfung des Modells

Neben dem Vergleich mit Aufnahmen der Plasmaentwicklung wurde das Modell einigen Tests unterzogen. So wurde mit dem Poissonsolver die Potenzialverteilung für einfache Situationen berechnet (z.B. eine dielektrische Kugel in einem homogenen Feld, s.o.), für die sich die Poissongleichung analytisch lösen lässt. Ebenso wurde die ambipolare Diffusion Plasmakugel mit Gauß'förmiger Dichteverteilung bei unterdrückter Rekombination ohne äußeres Feld berechnet und mit der analytischen Lösung verifiziert. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die zeitliche Entwicklung der Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF), welche gut mit der im nulldimensionalen Modell übereinstimmt. Darüber hinaus wurde das Modell auf die in [2, 3] beschriebene gepulste Mikrowellenentladung bei 1 kPa angewendet. Bei dieser Entladung liegen sehr detaillierte Messdaten über die zeitliche Entwicklung der eingekoppelten Leistung, der elektrischen Feldstärke, der maximalen Elektronendichte und des Plasmadurchmessers vor. Das Modell vermag die Elektronendichte in der Zündphase bis auf etwa 10 % genau vorherzusagen.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse und Vergleich mit der Modellierung

Gegenstand dieses Kapitels sind die an den Entladungen mit den in Kap. 3 beschriebenen Diagnostiken erzielten Messergebnisse und deren Interpretation mit Hilfe der in Kap. 4 beschriebenen Modelle. Die vier in Kap. 2 beschriebenen Quellen werden einzeln behandelt und schließlich die experimentellen und theoretischen Resultate miteinander verglichen. Neben der zentralen Fragestellung nach der Eignung der Quellen zur Stickoxidreduktion und ihrer Abhängigkeit von den Entladungsparametern wurden auch die Plasmaeigenschaften untersucht. In gepulsten Entladungen mit sehr kurzen Pulsen ($\ll 1\mu\text{s}$) kommt der Zündphase besondere Bedeutung zu, da während des Zündvorgangs der Großteil der Energieeinkopplung erfolgt. Die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) während der Zündphase bestimmt weitgehend die Zusammensetzung und Dichten der im Plasma gebildeten Spezies, die für die im Afterglow (Nachleuchten) ablaufenden chemische Reaktionen verantwortlich sind.

Stickstoff stellt in den Experimenten stets den Großteil der im Plasma vorhandenen Gase dar, so dass seine isolierte Untersuchung unerlässlich ist. Daher wurden neben Plasmen in synthetischen Abgasen aus N_2 , O_2 und NO unterschiedlicher Zusammensetzung auch Plasmen in reinem N_2 untersucht. Die fehlende Anlagerung der Elektronen an O hat eine reduzierte Zündfeldstärke zur Folge. Der vibratorischen Anregung von N_2 kommt eine zentrale Bedeutung zu, da die effektive Abregung durch Stöße mit O -Atomen fehlt und die V-T -Kopplung in reinem Stickstoff sehr gering, die V-V -Kopplung hingegen stark ausgeprägt ist, was sich in den deutlich höheren Vibrationstemperaturen widerspiegelt. Die Beschreibung des Plasmas durch das Modell vereinfacht sich erheblich, da sämtliche sauerstoffhaltigen Spezies entfallen und somit auch zahlreiche Reaktionen.

5.1 2.46 GHz–Entladung

Zu Beginn des Projektes stand lediglich Mikrowellentechnik für die Industriestandardfrequenz 2.46 GHz zur Verfügung. Deshalb wurde zunächst ein Experiment bei dieser Frequenz durchgeführt.

5.1.1 Vorversuche

In Vorversuchen wurde dazu eine aus einem vorangegangenen BMBF-Projekt stammende stationäre Plasmaquelle [68] verwendet, wobei lediglich das Mikrowellennetzteil durch ein gepulstes Netzteil ersetzt wurde ($P_{\text{Puls}} \approx 4000 \text{ W}$, $T_{\text{Puls}} = 0.5 \dots 200 \mu\text{s}$, $\nu_{\text{rep}} \leq 100 \text{ kHz}$), vgl. Kap. 2.1.1 und Abb. 2.1.

Im stationären Fall kann im Vollstrom lediglich in sauerstofffreien N_2/NO -Gemischen Reduktion erzielt werden, da es aufgrund der hohen Temperaturen von bis zu 7000 K in der Plasmamitte [68] sonst zu starker thermischer NO -Bildung von mehreren 1000 ppm kommt, wenn das Gas in der Abkühlungsphase den Temperaturbereich von etwa 1000 – 5000 K durchläuft [75]. Eine Möglichkeit, auch in sauerstoffhaltigen Abgasen Reduktion zu erzielen, besteht darin, zunächst ein stationäres Plasma in rei-

nem Stickstoff zu erzeugen und dieses durch eine Düse als Plasma-Jet in das Abgas zu expandieren [72, 57, 68]. Der dafür benötigte reine Stickstoff als Plasmagas steht jedoch insbesondere bei mobilen Applikationen nicht zur Verfügung.

Die in den Vorversuchen mit gepulstem Mikrowellennetzteil gewonnenen Erkenntnisse führten zunächst zur Entwicklung einer hinsichtlich der Resonatorgüte und Strömungsführung verbesserten Entladung bei derselben Mikrowellenfrequenz, s. auch Abb. 2.1 in Kap. 2.1.1, die – wie im Folgenden gezeigt wird – aufgrund ihrer Konzeption dennoch keine befriedigenden Reduktionsergebnisse liefern kann.

Die gepulste Anlage sollte zum einen weiterhin viele angeregte Spezies bereitstellen, die zur NO-Reduktion führen, zum anderen muss die Gastemperatur durch die Wahl der Entladungsparameter jedoch deutlich unter 1000 K gehalten werden, um thermische Stickoxidbildung zu vermeiden.

Die gepulste 2.46 GHz-Entladung kann in einem weiten Parameterbereich betrieben werden. So kann die Pulsdauer zwischen 0.5 und 200 μs und die Repetitionsfrequenz zwischen 200 Hz und 100 kHz variiert werden. Ein stabiler Betrieb setzt jedoch Tastverhältnisse oberhalb etwa 0.05 in O_2 - und/oder NO-haltigen Gemischen und 0.02 in reinem N_2 voraus. Abhängig von der Wahl der Repetitionsfrequenz und der Pulsdauer sind so mittlere Leistungseinkopplungen von etwa 10 – 300 W erzielbar. Der Einsatz von Entladungsrohren aus Quarzglas mit unterschiedlichem Durchmesser (max. $d_a = 30$ mm) – mit und ohne Umkehrströmung – ist möglich und die Flussrate lässt sich von einigen slm bis zu 60 slm variieren. Ein stabiler Betrieb ist für beliebige Zusammensetzungen der Arbeitsgase N_2 , O_2 und NO realisierbar, mit der Einschränkung, dass keine Versuche mit NO-Konzentrationen oberhalb 2 % durchgeführt wurden. Typischerweise wurde mit einer Pulsdauer von 50 μs und einer Wiederholrate von 2000 Hz bei einer Flussrate von 20 slm gearbeitet. Bei einer Mikrowelleneinkopplung von 25 – 30 mJ pro Puls ergibt sich so eine mittlere Energieeinkopplung von 150 – 180 Jl^{-1} .

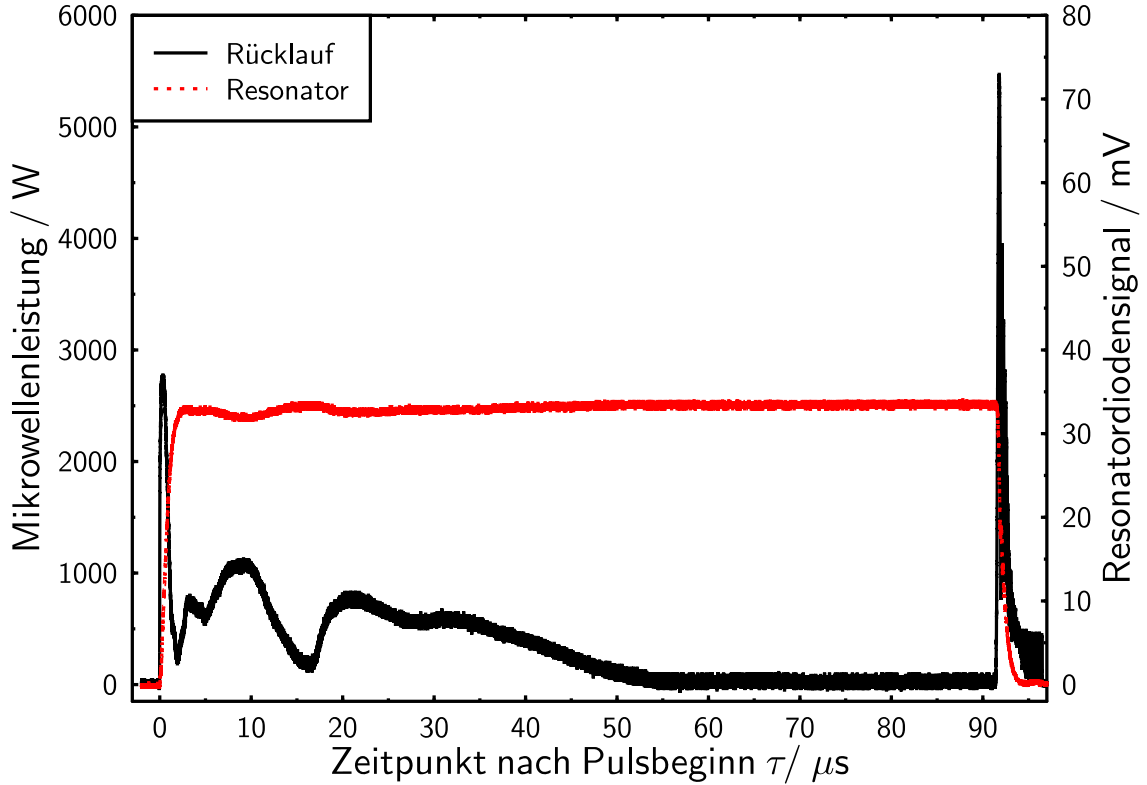


Abbildung 5.1: Mikrowellenrücklauf und Resonatordiodensignal in der 2.46 GHz-Entladung ohne Injection-Locking bei unterdrückter Zündung. Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 45 \text{ Hz}$, $T_{\text{Puls}} = 92 \text{ } \mu\text{s}$, $f_{\text{Mikro}} \approx 2463 \text{ MHz}$

5.1.2 Frequenzstabilisierung durch Injection-Locking

Wie bereits in Kap. 2.1.1 dargestellt, zeigt das zur Speisung des Resonators der 2.46 GHz-Entladung mit Mikrowellenpulsen verwendete Magnetron nicht tolerierbare Frequenzschwankungen von einigen 100 kHz auf einer Mikrosekunden-Zeitskala. Da die Güte des Resonators rund 15000 beträgt, ist die Breite der Resonanzkurve $\Delta f = \frac{f}{Q}$ mit rund 200 kHz in der Größenordnung der Frequenzschwankungen des Senders. Dies bewirkt eine von Puls zu Puls wechselnde Energieeinkopplung in das Plasma und damit unreproduzierbare Verhältnisse.

In Abb. 5.1 ist der Verlauf des Resonatorantennensignals sowie des Mi-

krowellenrücklaufs bei unterdrückter Plasmazündung aufgetragen. Die Schwankungen der Signale aufgrund der Frequenzschwankungen sind am Rücklauf deutlich zu erkennen. Reproduzierbare Messungen sind unter diesen Bedingungen nicht durchführbar.

Deshalb wurde die Frequenz des Resonators mittels des in Kap. 2.1.1 bereits beschriebenen Verfahren des “Injection-Lockings” stabilisiert. In einem Bereich von etwa ± 2 MHz um die Mittenfrequenz des Magnetrons lässt sich Injection-Locking realisieren. Das Magnetron schwingt dann bereits rund 100 – 200 ns nach Pulsbeginn mit der vom Mikrowellensignalgenerator vorgegebenen Frequenz. Die Resonatorladekurve, s. Abb. 5.2, ist bis auf wenige Prozent reproduzierbar. Wenn das Antennensignal nach etwa 2 μ s sein Maximum erreicht hat, d.h. der Aufladevorgang des Resonators abgeschlossen ist, verschwindet der Mikrowellenrücklauf fast vollständig. Dann koppelt die gesamte vom Magnetron erzeugte Mikrowellenleistung in den Resonator ein und wird in der Resonatorwand dissipiert.

Weicht die Frequenz des Signalgenerators zu stark von der Mittenfrequenz des Magnetrons ab (im vorliegenden Fall mehr als etwa 2 MHz), so zeigt die Frequenz des Magnetrons ein oszillatorisches Verhalten. Dies ist deutlich am periodischen Schwanken des Mikrowellenrücklaufs mit einer Frequenz von ungefähr 1 MHz in Abb. 5.3 zu erkennen.

Injection-Locking wurde daher für alle im Folgenden vorgestellten Messungen an der 2.46 GHz-Entladung verwendet.

5.1.3 Plasmen in reinem Stickstoff

Reiner Stickstoff lässt den größten Parameterbereich für einen reproduzierbaren Entladungsbetrieb zu und erlaubt kleine Tastverhältnisse (~ 0.02) und Wiederholraten (~ 100 Hz). Grund hierfür ist das Fehlen des Anlagerungsprozesses von Elektronen an O-Atome und O₂-Moleküle, das einen raschen Abfall der Elektronendichte nach dem Puls bewirkt und so die Wiederzündung erschwert. Darüber hinaus stellt die Anlagerung einen zusätzlichen Verlustkanal für die Elektronen in der Zündphase dar.

Die erreichte Gastemperatur, die der Rotationstemperatur gleichgesetzt

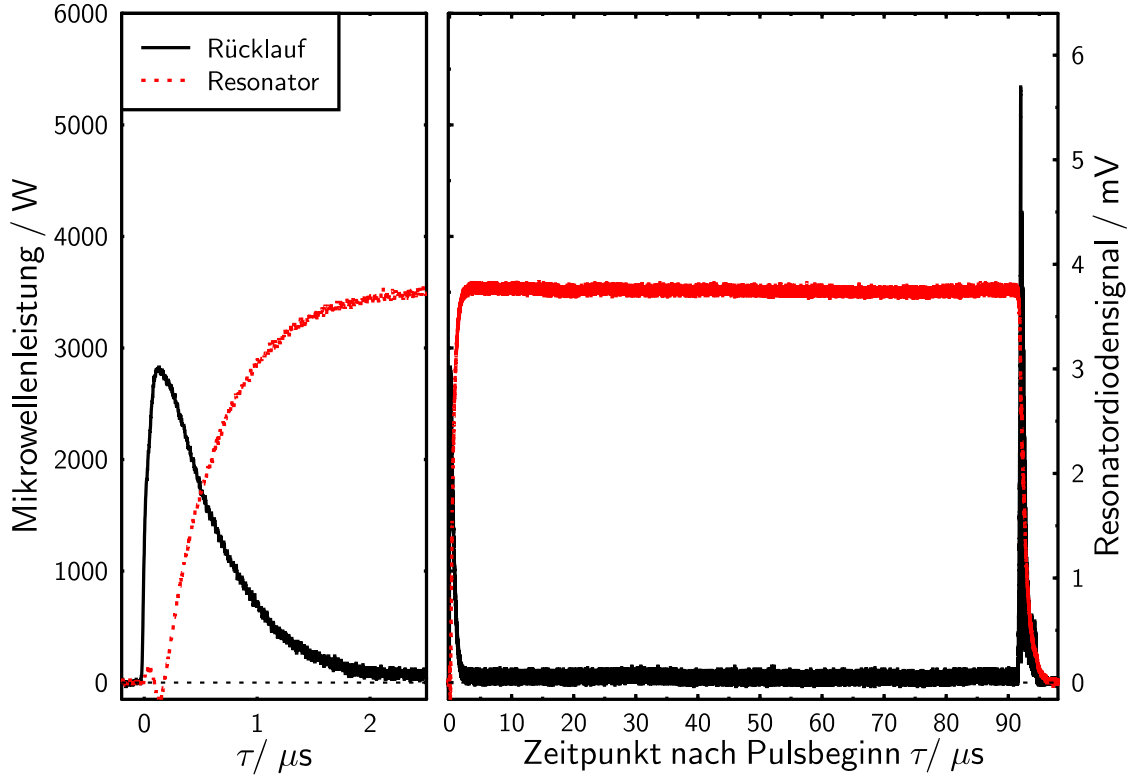


Abbildung 5.2: Mikrowellenrücklauf und Resonatordiodensignal in der 2.46 GHz-Entladung mit Injection-Locking bei unterdrückter Zündung. Im linken Teil ist der Pulsanfang vergrößert dargestellt. Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 45 \text{ Hz}$, $T_{\text{Puls}} = 92 \text{ } \mu\text{s}$, $f_{\text{Mikro}} = 2462.9 \text{ MHz}$, $P_{\text{inj}} \approx 5 \text{ W}$

wird, hängt im Wesentlichen nur von der eingekoppelten mittleren Leistung ab, s. Abb. 5.4. Dabei ist es im zugänglichen Parameterbereich unerheblich, ob die mittlere Leistung bei hohen Wiederholraten und kurzen Pulsen oder niedrigen Wiederholraten und langen Pulsen eingebracht wird. So führt beispielsweise die Verdopplung der Wiederholrate bei gleichzeitiger entsprechender Reduktion der Pulsdauer zu keinen messbaren Unterschieden. Die Vibrationstemperatur liegt stets merklich über der Gastemperatur, da durch Elektronenstöße viel Energie in die niedrig liegenden Vibrationsniveaus ($E_{v=1} = 0.29 \text{ eV}$) fließt. Im Gegensatz zur Gastemperatur wächst die Vibrationstemperatur bei gleicher mittlerer

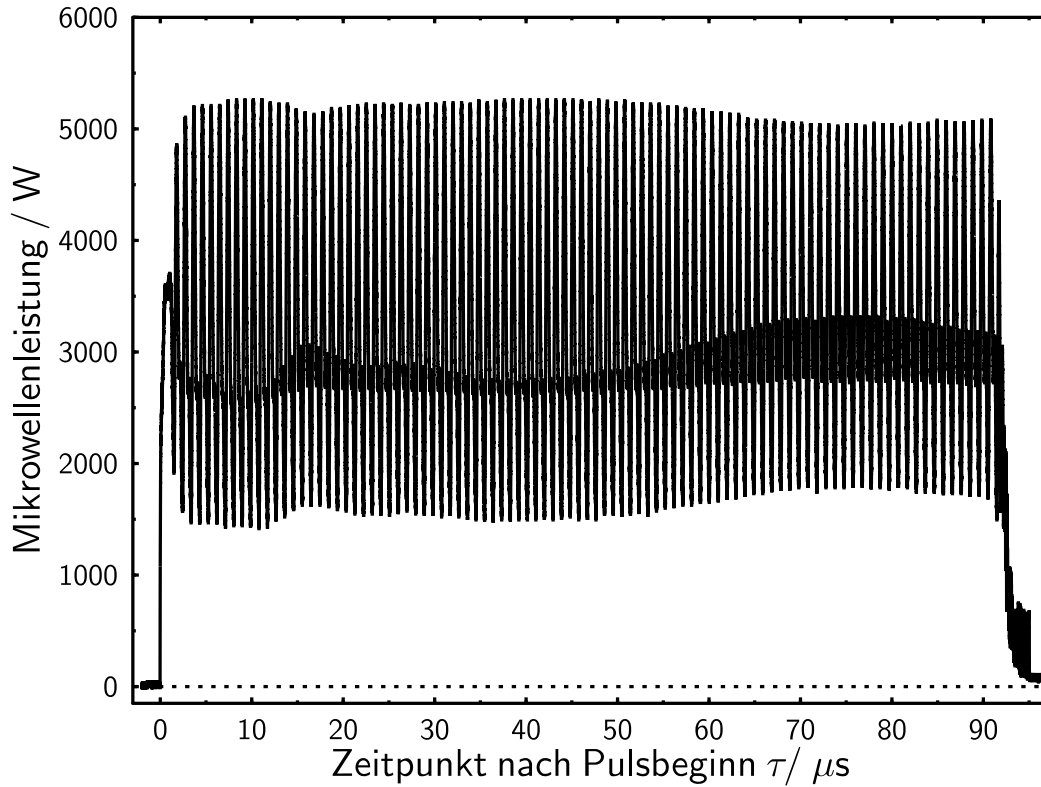


Abbildung 5.3: Mikrowellenrücklauf in der 2.46 GHz-Entladung bei fehlgeschlagenem Injection-Locking. Die Frequenz des Signalgenerators $f_{\text{inj}} = 2460.7$ MHz liegt zu weit von der Mittenfrequenz des Magnetrons $f_{\text{mag}} \approx 2463$ MHz entfernt. Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 45$ Hz, $T_{\text{Puls}} = 92 \mu\text{s}$, $P_{\text{inj}} \approx 5$ W

er Leistung jedoch mit steigender Pulsdauer an. Während in Abb. 5.4 beispielsweise bei einer Pulsdauer von $200 \mu\text{s}$ (entsprechend einer mittleren Energieeinkopplung von 152 J l^{-1}) eine Vibrationstemperatur von rund 2100 K erreicht wird, ergibt sich in Abb. 5.5 für $50 \mu\text{s}$ und vergleichbare mittlere Energieeinkopplung nur eine solche von 1300 K. Die längere Pulsdauer führt gemäß Modellrechnungen zu merklich höheren Elektrodendichten am Pulsende als bei kürzeren Pulsen. Diese Dichteerhöhung bewirkt eine starke Vibrationsanregung

Eine zeitliche Variation sowohl der Gas- als auch der Vibrationstemperaturen, die den Mikrowellenpulsen folgt, lässt sich bis herunter zu Wie-

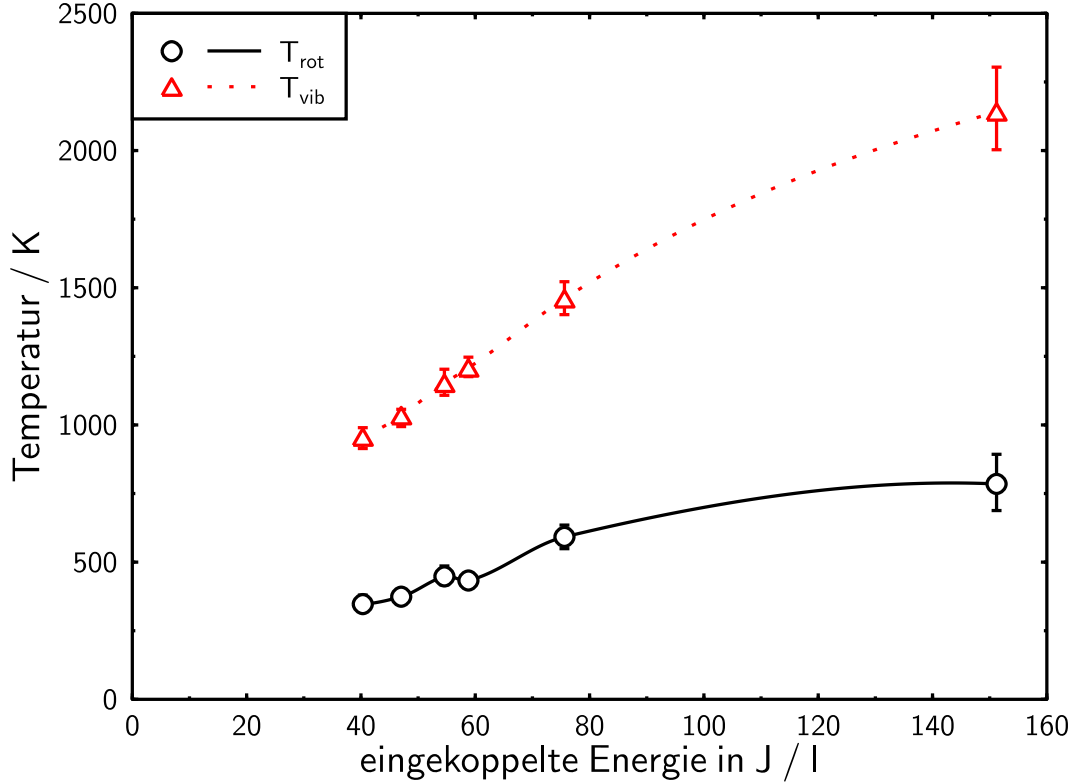


Abbildung 5.4: Abhängigkeit der Rotations(Gas)– und Vibrationstemperatur in der Mitte eines reinen Stickstoffplasmas in der 2.46 GHz–Entladung von der mittleren Energieeinkopplung. Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 350$ Hz, T_{Puls} variabel, $p = 98$ kPa, $\phi_{\text{N}_2} = 25$ slm, Messung unmittelbar nach Pulsende.

derholfrequenzen von 200 Hz nicht beobachten, da die Zeit zwischen zwei Pulsen zu kurz ist, um eine nennenswerte Abkühlung des Plasmas zu bewirken. Ebenso vermag die schwache V–T–Wechselwirkung keine nennenswerte Abregung der Vibration zwischen zwei Pulsen zu leisten. Auch die Abregung der vibratorischen Zustände an der Wand erfolgt mit einer Zeitkonstanten von ~ 20 ms zu langsam, um in den Temperaturmessungen sichtbar zu werden. Die Situation ist anders an der 3.0 GHz–Entladung bei Wiederholraten von 40 Hz, s. Kap. 5.2.3.

Das in Abb. 5.5 gezeigte mit CARS gemessene radiale und axiale Profil durch den Plasmakern in der Mitte des Resonators soll jetzt diskutiert

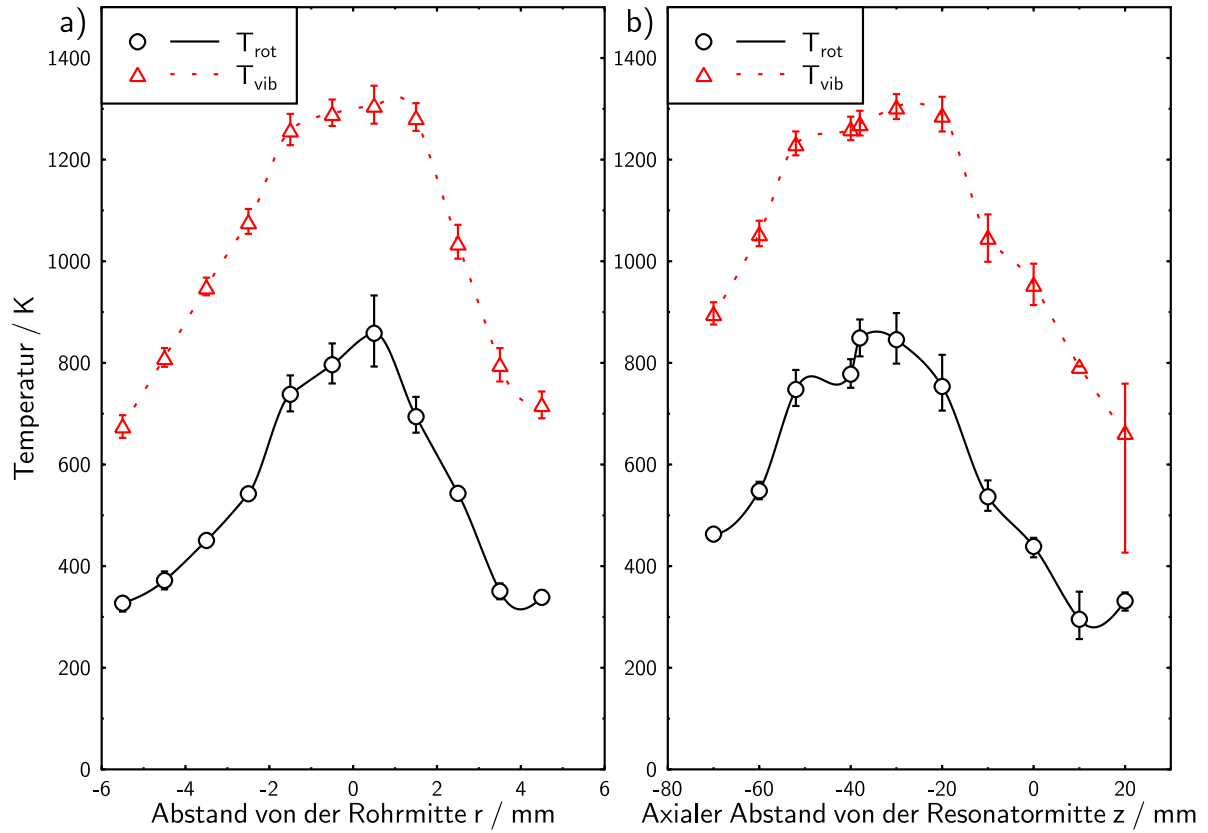


Abbildung 5.5: Profile der Rotations(Gas)- und Vibrationstemperatur in a) radialer und b) axialer Richtung in reinem Stickstoff. Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 2000$ Hz, $T_{\text{Puls}} = 50 \mu\text{s}$, $p = 98$ kPa, $W = 27$ mJ, $\phi_{\text{N}_2} = 20$ slm, Messung unmittelbar nach Pulsende. Die Resonatormittte liegt in axialer Richtung bei $z = 0$.

werden. Das Plasma ist in radialer Richtung deutlich in der Rohrmittte bei $r = 0$ lokalisiert und erreicht hier bei einer mittleren Energieeinkopplung von 162 J l^{-1} eine Gastemperatur von rund 850 K sowie eine Vibrationstemperatur von etwa 1300 K. Die Gastemperatur nähert sich bereits in etwa 5 mm radialer Entfernung von der Rohrmittte der Raumtemperatur an, so dass das Plasma nur einen kleinen Teil des Rohres vom Innenradius $r_i = 13.4$ mm ausfüllt. In axialer Richtung ist der Plasmakern rund 35 mm

auf das Einkoppelloch der Mikrowelle zu verschoben. Dieses generell beobachtete Verhalten einer Mikrowellenentladung wird noch durch die Gass-trömung unterstützt. Da das Feld in Richtung des Einkoppellochs jedoch abnimmt (vgl. Abb. 2.2), stellt sich ein Gleichgewicht ein. Mit wachsender mittlerer Leistungseinkopplung verschiebt sich das Plasma immer weiter auf das Einkoppelloch zu und ist schließlich bei hohen mittleren Leistungen ($\bar{P} \geq 100 \text{ W}$) und im cw-Betrieb weitgehend vollständig in dem Teil des Quarzrohrs lokalisiert, der den Hohlleiter durchsetzt. Da dann bereits ein Großteil der angebotenen Mikrowellenleistung in dem im Hohlleiter gelegenen Plasma absorbiert wird, kann nur noch wenig Mikrowelle in den Resonator einkoppeln. Diese führt dann zur Bildung eines zweiten, weniger heißen Plasmas in der Resonatormitte [23].

5.1.4 Plasmen in $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ -Gasgemischen

Reale Abgase enthalten eine Vielzahl von Bestandteilen. Neben Stickstoff, Sauerstoff und etwas Argon sind dies in erster Linie Wasser und Kohlenstoffdioxid, welche bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Darüber hinaus entstehen unterschiedliche Mengen von Schadstoffen, abhängig von der Vollständigkeit der Verbrennung und der Qualität des verwendeten Kraftstoffs. Dazu gehören unverbrannte oder unvollständig verbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Stickstoffoxide, Schwefeloxide und Rußpartikel. Bei der Behandlung von realen Abgasen mit einem Plasmaverfahren ergibt sich ein nahezu unüberschaubares Feld an Parametern und eine Vielzahl möglicher Reaktionen. Ziel dieser Arbeit soll es aber nicht sein, möglichst reale Abgase zu untersuchen, sondern die grundlegenden Reaktionspfade für den Stickoxidabbau zu studieren. Deshalb werden im Folgenden nur die Gemische N_2/NO , N_2/O_2 und $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ in unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht. Im Vordergrund steht dabei die Reduktion von NO in O_2 -haltigen Gemischen. Als Versuchsbedingungen wurden für die meisten folgenden Messungen die Parameter $\nu_{\text{rep}} = 2000 \text{ Hz}$, $T_{\text{Puls}} = 50 \mu\text{s}$, $\phi_{\text{ges}} = 20 \text{ slm}$, $W = 30 \text{ mJ}$ und $p = 98 \text{ kPa}$ verwendet, wodurch eine direkte Vergleichbarkeit der Messungen gewährleistet ist. Variiert werden die NO- oder O_2 -Konzentration.

Die gemessene Rotationstemperatur (=Gastemperatur) und die ins Plasma eingekoppelte Leistung wurden als Eingangsparameter für die Modellierung verwendet. Das Signal der Resonatorantenne zeigt während des Zündvorgangs kurzzeitig ein 3 – 4 fach höheres Feld an. Dieses wurde im Modell – wie bereits in Kap. 4.1 erwähnt – dadurch berücksichtigt, dass ausgehend von einer Elektronendichte von $n_e = 10^{14} \text{ m}^{-3}$ zunächst für 150 ns ein reduziertes Feld von $E/N = 17 \cdot 10^{-20} \text{ Vm}^2$ angewendet wurde. Bei diesem Feld wird die berechnete Energiedissipation in dieser ersten Phase der gemessenen vergleichbar. Darauf folgt eine zweite Phase bis zum Pulsende mit $E/N = 3.9 - 5.2 \cdot 10^{-20} \text{ Vm}^2$, s. Abb. 4.2a. Der Wert wird im Einzelfall so ermittelt, dass der Energieeintrag ins Plasma mit dem gemessenen übereinstimmt.

N₂/NO-Gemische

Den einfachsten Fall eines synthetischen Abgases stellt ein Gemisch aus N₂ und NO dar, weshalb dieses zuerst betrachtet wird.

Wird reinem Stickstoff NO beigemischt, so nähern sich Rotations(Gas)- und Vibrationstemperatur im Plasma mit wachsender NO-Konzentration einander an, s. Abb. 5.6a. Verantwortlich für diese Annäherung der Temperaturen sind die in der Entladung gebildeten Sauerstoffatome, welche die Vibration des Stickstoffs sehr effizient quenchten.

Das beigemischte NO wird bei kleinen Eingangskonzentrationen im ppm-Bereich fast vollständig zersetzt, bei 500 ppm immerhin noch zur Hälfte, s. Abb. 5.6b. Oxidative Prozesse, wie die Bildung von NO₂ spielen in N₂/NO-Gemischen nur eine untergeordnete Rolle, da der hierfür notwendige Sauerstoff nur aus der Zersetzung von NO stammen kann.

N₂/O₂-Gemische

In der stationären Entladung (siehe [68]) ließen sich nur Reduktionen von NO erzielen, wenn als Plasmagas reiner Stickstoff zum Einsatz kam. Sauerstoff führte aufgrund der hohen Temperaturen von ca. 7000 K im Kern durch Oxydation zu einer starken NO_x-Produktion von bis zu 20000 ppm.

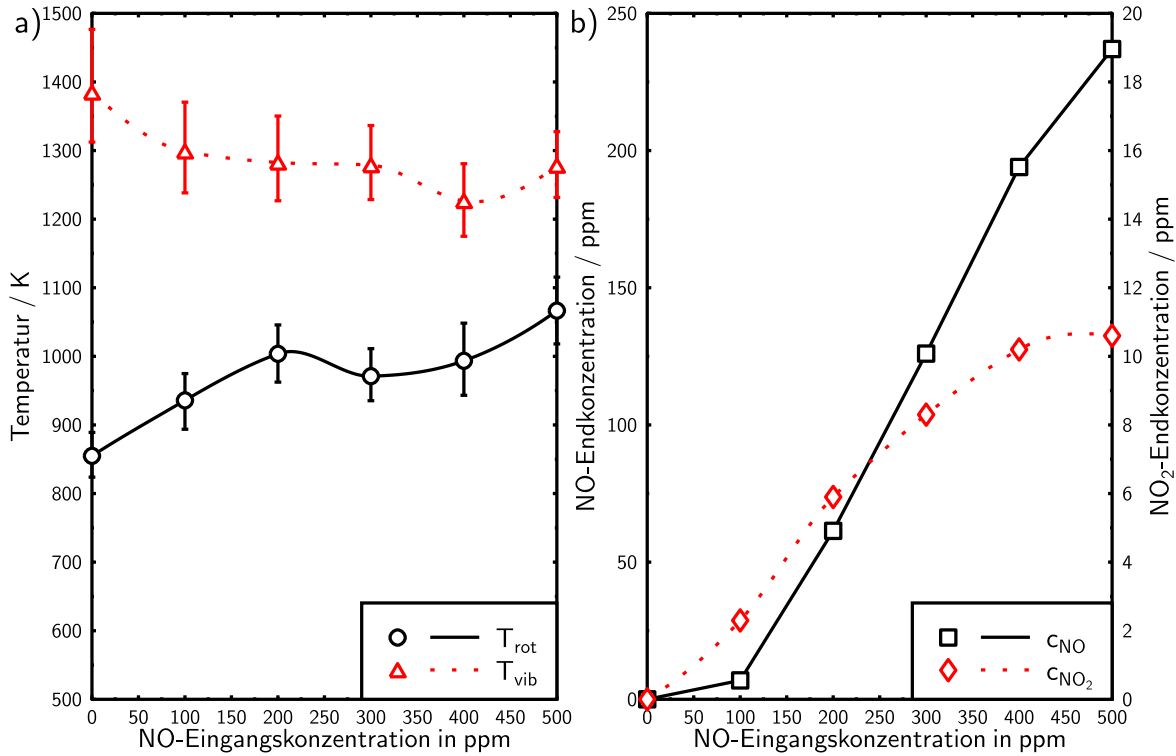


Abbildung 5.6: a) Abhängigkeit der Rotations(Gas)– und Vibrationstemperatur in der Mitte des Plasmas in der 2.46 GHz–Entladung von der NO–Eingangskonzentration. b) Erzielte Endkonzentrationen für NO und NO₂ nach der Behandlung durch die Entladung. Parameter: Gemisch N₂/NO, $\nu_{\text{rep}} = 2000$ Hz, $T_{\text{Puls}} = 50$ μ s, $p = 98$ kPa, $\phi_{\text{ges}} = 20$ slm, $W_{\text{Puls}} = 30$ mJ, Messung unmittelbar nach Pulsende.

Eine Mindestvoraussetzung für eine effiziente NO_x–Minderung in sauerstoffhaltigen Abgasen ist daher eine möglichst geringe NO_x–Bildung in N₂/O₂–Gemischen.

In Abb. 5.7 sind die bei der Behandlung eines solchen Gemisches mit der gepulsten Mikrowellenentladung erzielten Temperaturen und NO_x–Konzentrationen in Abhängigkeit von der O₂–Eingangskonzentration dargestellt. Wie bei Zugabe von NO bewirkt auch die Beimischung von O₂ ein Annähern der Rotations– und Vibrationstemperatur durch Quenchprozes-

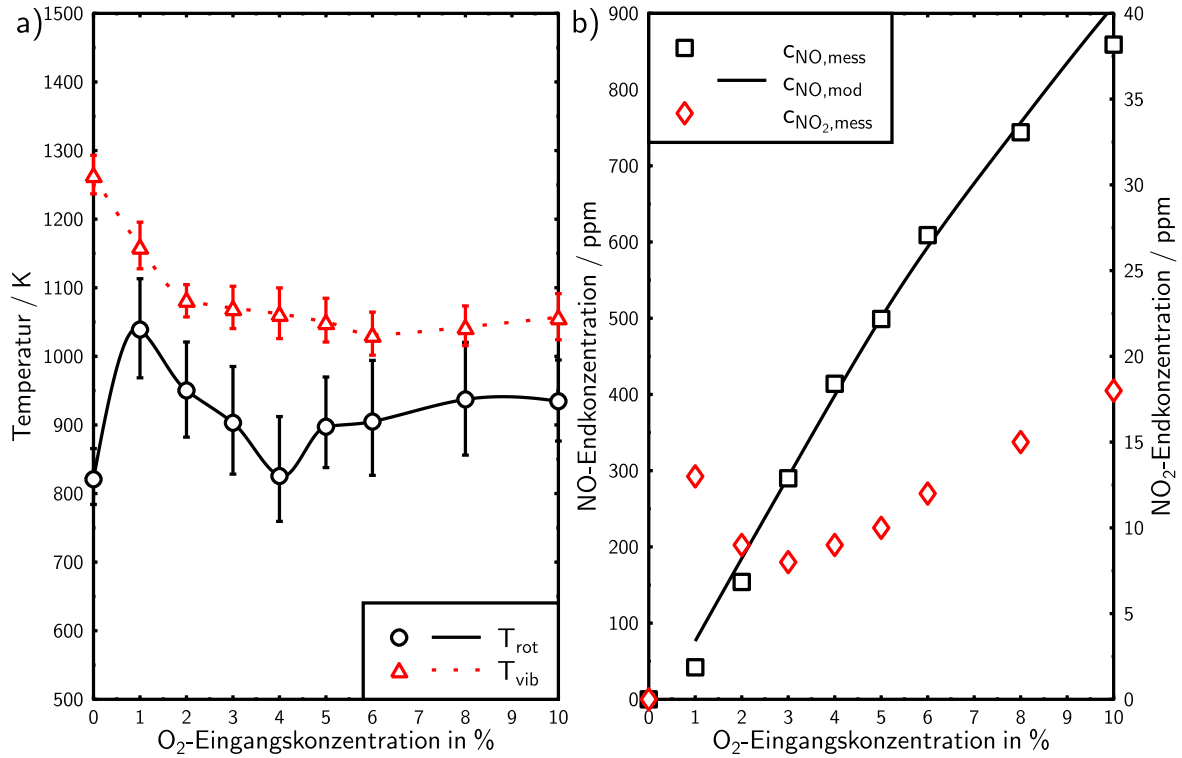


Abbildung 5.7: a) Abhängigkeit der Rotations(Gas)– und Vibrationstemperatur in der Mitte des Plasmas in der 2.46 GHz-Entladung von der O₂-Eingangskonzentration. b) Erzielte Endkonzentrationen für NO und NO₂ nach der Behandlung durch die Entladung. Parameter: Gemisch N₂/O₂, $\nu_{\text{rep}} = 2000 \text{ Hz}$, $T_{\text{Puls}} = 50 \text{ }\mu\text{s}$, $p = 98 \text{ kPa}$, $\phi_{\text{ges}} = 20 \text{ slm}$, $W_{\text{Puls}} = 30 \text{ mJ}$, Messung unmittelbar nach Pulsende.

se. Das hohe Gastemperaturniveau von 900 – 1000 K führt zu einer merklichen NO_x-Produktion von typisch 850 ppm für 10 % O₂. Dieser Wert liegt zwar erheblich günstiger als im Fall der stationären Entladung (s.o.), aber dennoch viel zu hoch, um eine effiziente Reduktion zu ermöglichen, da in realen Abgasen Konzentrationen von typischerweise 100 – 1000 ppm NO auftreten. Das Modell vermag die resultierenden NO-Konzentrationen recht genau vorherzusagen, s. Abb. 5.7.

Die NO₂-Bildung spielt auch in diesem Falle mit weniger als 20 ppm nur

eine untergeordnete Rolle. Darüber hinaus ist in einem N_2/O_2 -Gemisch eine merkliche Ozonproduktion zu beobachten, welche nach Beimischung von NO jedoch fast völlig verschwindet, da O_3 mit NO zu O_2 und NO_2 reagiert. Deshalb wurde auf die aufwändige und fehleranfällige Absolutkalibrierung der Ozonmessung verzichtet. Durch Vergleich der mit dem FTIR-Interferometer gemessenen Absorptionspeaks lässt sich die Konzentration größenordnungsmäßig auf 5 – 50 ppm abschätzen. Nach NO-Beimischung liegt der Wert nahe bei der Nachweisgrenze unterhalb etwa 1 ppm.

$\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ -Gemische

Die starke NO-Bildung in einem N_2/O_2 -Gemisch ist keine gute Voraussetzung für eine NO-Minderung in Gemischen, die zusätzlich noch NO enthalten. In der Tat lassen sich im relevanten Konzentrationsbereich bis 1000 ppm NO keine Minderungen mit den verwendeten Plasmaparametern erzielen. Vielmehr ist sogar eine Erhöhung der gesamten NO_x -Konzentration zu beobachten, s. Abb. 5.8, welche auch von den Modellrechnungen vorhergesagt wird. Verantwortlich hierfür ist auch als wesentlicher Parameter wieder die hohe Gastemperatur.

Abb. 5.9 zeigt den berechneten räumlichen und zeitlichen Verlauf der NO_x -Konzentration in einem Gemisch aus 5 % O_2 und 1000 ppm NO in N_2 entlang der Zylinderachse des Resonators. Der Nullpunkt wurde dabei in die Resonatormitte gelegt und die Achse läuft in Richtung des Einkoppelochs. Für die Berechnung des axialen Verlaufs wurde die z -Achse in Zellen unterteilt, die einzeln modelliert werden, ergänzt um den Teilchen-transport durch Diffusion und Strömung. Das reduzierte Feld wird auch hier so vorgegeben, dass die eingekoppelte Energie und erzielte Vibrations-temperatur mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Ein gegebenes Volumenelement bewegt sich dabei diagonal durch das Diagramm von links nach rechts. Ausgehend von 1000 ppm durchläuft die Konzentration ein Maximum von über 2000 ppm und fällt schließlich auf etwa 1650 ppm ab, was gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt (vgl. Abb. 5.8).

Bei der gewählten Wiederholrate und Pulsdauer lassen sich offenbar keine Reduktionen in sauerstoffhaltigen Gemischen erzielen, weshalb diese Pa-

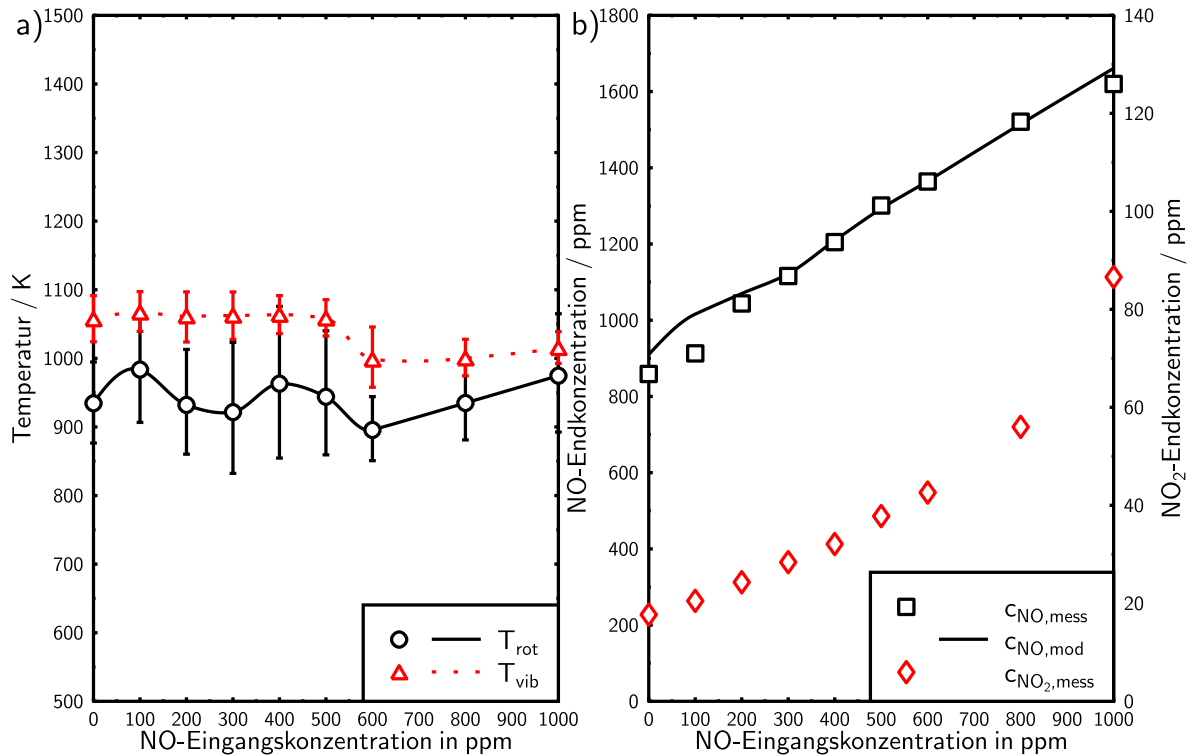


Abbildung 5.8: a) Abhängigkeit der Rotations(Gas)– und Vibrationstemperatur in der Mitte des Plasmas in der 2.46 GHz-Entladung von der NO-Eingangskonzentration. b) Erzielte Endkonzentrationen für NO und NO₂ nach der Behandlung durch die Entladung. Parameter: Gemisch N₂/5 % O₂, $\nu_{\text{rep}} = 2000$ Hz, $T_{\text{Puls}} = 50$ μ s, $p = 98$ kPa, $\phi_{\text{ges}} = 20$ slm, $W_{\text{Puls}} = 30$ mJ, Messung unmittelbar nach Pulsende.

parameter variiert wurden. Dabei wurde bei gegebener Wiederholfrequenz die Pulsdauer jeweils so gewählt, dass sich stets die gleiche mittlere Leistungseinkopplung von 180 J l^{-1} ergab. Abb. 5.10 zeigt jedoch, dass der Einfluss sowohl auf die Temperaturen als auch auf die resultierenden NO_x-Konzentrationen gering ist. Eine Verbesserung der Reduktion von NO_x ist durch diese Parametervariation in den durch das Experiment gegebenen Grenzen nicht zu erreichen.

Auch eine Erhöhung oder Verringerung der mittleren Leistung führt le-

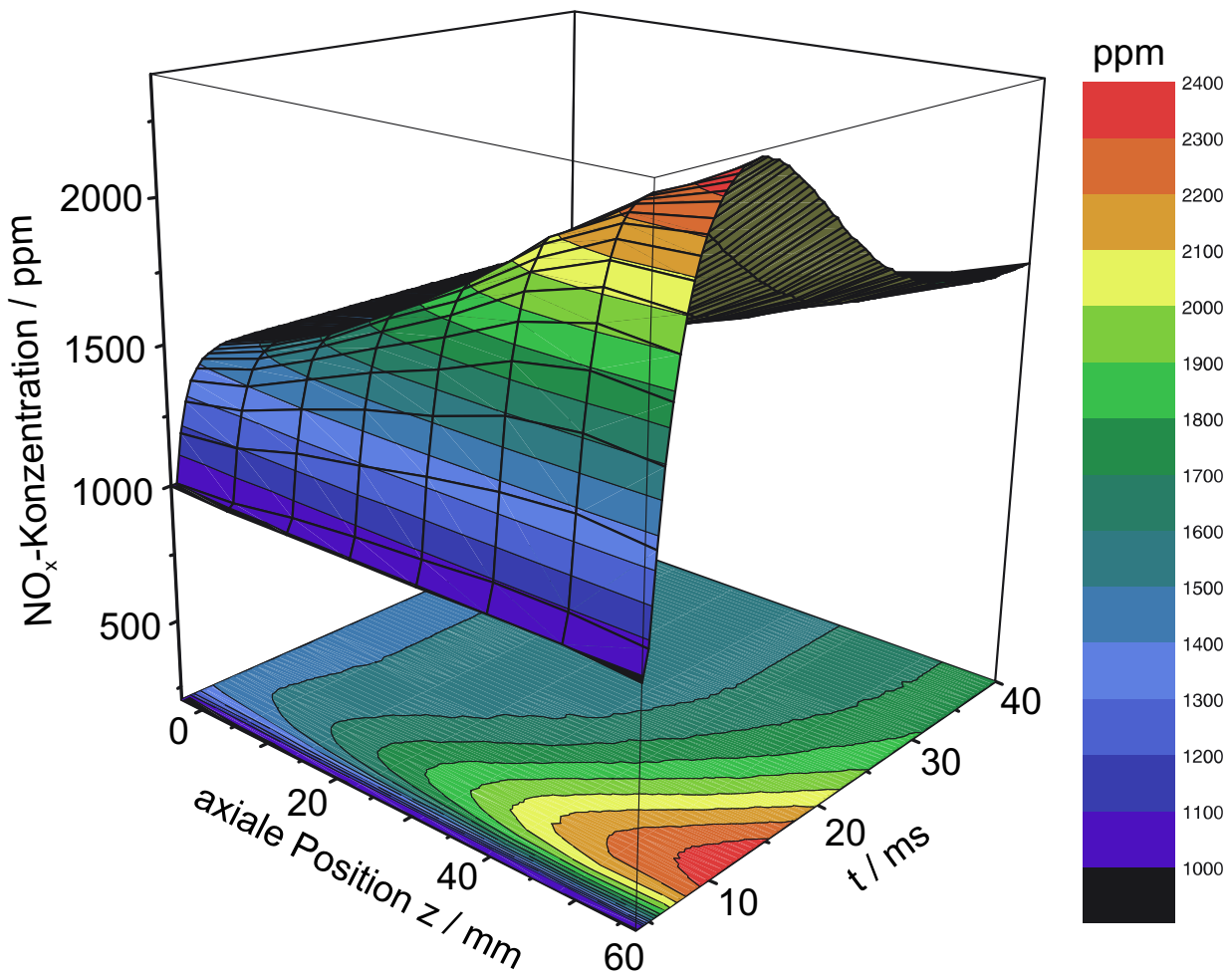


Abbildung 5.9: Berechnete zeitliche und räumliche Entwicklung der NO_x -Konzentration in der 2.46 GHz-Entladung in einem Gemisch aus 5 % O_2 und 1000 ppm NO in N_2 . Aufgetragen ist die momentane NO_x -Konzentration über der Zeit nach Pulsbeginn und über der axialen Position, wobei der Nullpunkt in der Resonatormitte liegt. $\nu_{\text{rep}} = 2000$ Hz, $T_{\text{Puls}} = 50$ μs , $p = 98$ kPa, $W = 30$ mJ, $\phi_{\text{ges}} = 20$ slm.

diglich zu einer verstärkten bzw. verminderten NO_x -Produktion, nicht jedoch zu einer Reduktion. Zwar lässt sich durch Verringerung der Repetitionsfrequenz oder Pulsdauer die Gastemperatur auf rund 500 K reduzieren, so dass praktisch keine durch die erhöhte Temperatur bedingte NO_x -Produktion mehr stattfindet. Dann werden jedoch nur noch sehr wenige angeregte Spezies produziert. Modellrechnungen zeigen, dass die

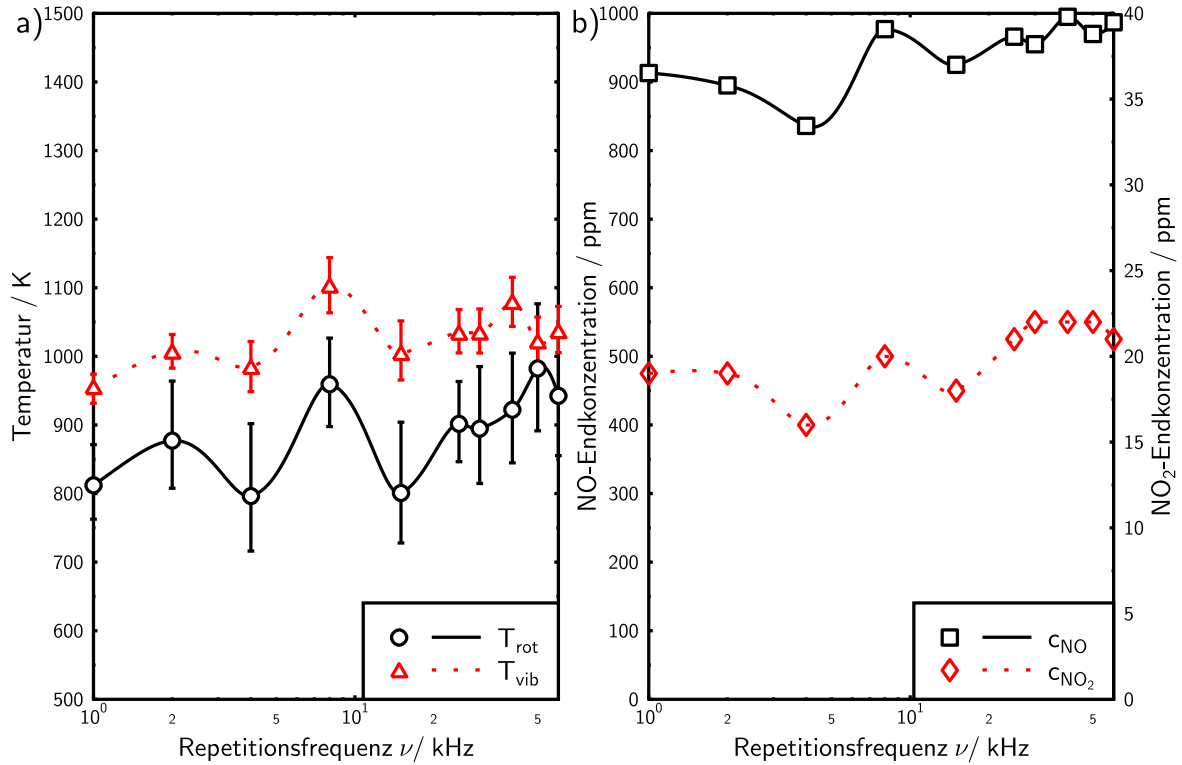


Abbildung 5.10: a) Abhängigkeit der Rotations(Gas)- und Vibrationstemperatur in der Mitte des Plasmas in der 2.46 GHz-Entladung von der Repetitionsfrequenz. Die Pulsdauer wurde in der Weise gewählt, dass die mittlere Leistung konstant bleibt. b) Erzielte Endkonzentrationen für NO und NO₂ nach der Behandlung durch die Entladung. Parameter: Gemisch N₂/5 % O₂/500 ppm NO, $T_{\text{Puls}} = 0.4 \dots 100 \mu\text{s}$, $p = 98 \text{ kPa}$, $\phi_{\text{ges}} = 20 \text{ slm}$, $P_{\text{Mittel}} = 60 \text{ W}$, Messung unmittelbar nach Pulsende.

vergleichsweise geringen reduzierten elektrischen Feldstärken in der Entladung lediglich zu mittleren Elektronenenergien von rund 1.5 eV führen, wodurch aufgrund seiner hohen Dissoziationsenergie von 9.80 eV nur wenig atomarer Stickstoff gebildet werden kann. Für die Bildung atomaren Sauerstoffs mit einer Dissoziationsenergie von nur 5.16 eV stehen hingegen immer noch eine größere Anzahl hinreichend energiereicher Elektronen zur Verfügung.

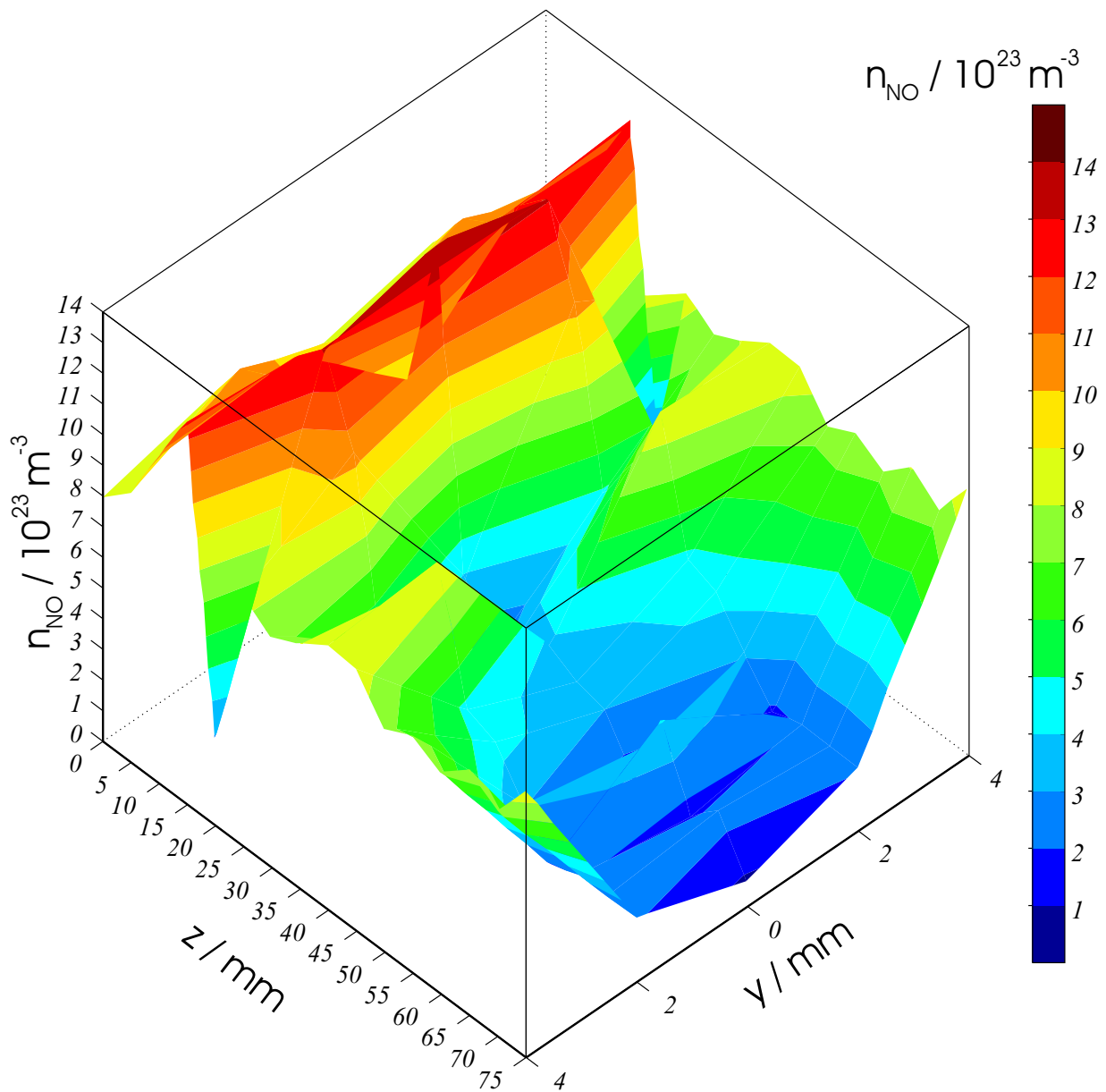


Abbildung 5.11: Höhenprofil der NO-Dichte durch das Plasma in einem Gemisch aus 2 % O_2 und 2 % NO in N_2 . Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 2000 \text{ Hz}$, $T_{\text{Puls}} = 50 \text{ } \mu\text{s}$, $p = 98 \text{ kPa}$, $W = 45 \text{ mJ}$, $\phi_{\text{ges}} = 20 \text{ slm}$, Messung unmittelbar nach Pulsende.

Ortsaufgelöste Messung der NO-Konzentration und der Gastemperatur

Die ortsaufgelöste Messung der NO-Konzentration im Plasma erweist sich wegen der vergleichsweise geringen Konzentration als problematisch.

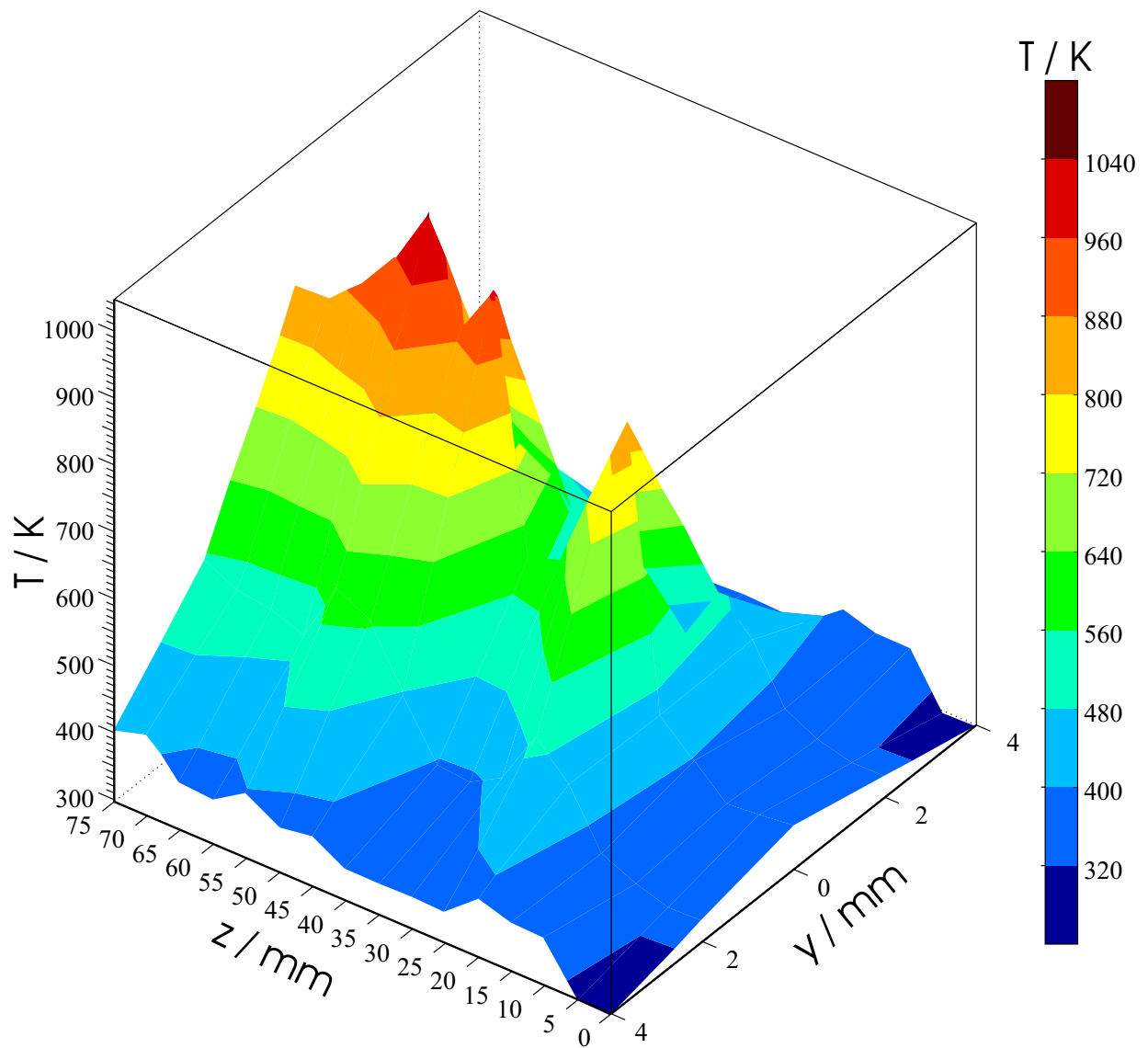


Abbildung 5.12: Höhenprofil der Gastemperatur durch das Plasma in einem Gemisch aus 2 % O_2 und 2 % NO in N_2 . Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 2000 \text{ Hz}$, $T_{\text{Puls}} = 50 \mu\text{s}$, $p = 98 \text{ kPa}$, $W = 45 \text{ mJ}$, $\phi_{\text{ges}} = 20 \text{ slm}$, Messung unmittelbar nach Pulsende.

Einigermaßen verlässliche Ergebnisse lassen sich selbst bei der Verwendung von PolCARS (s. Kap. 3.2.6) nur für unrealistisch hohe NO -Eingangskonzentrationen von mehr als einem Prozent erzielen. Neben der beschränkten Empfindlichkeit des Verfahrens kommen weitere Einflüsse hinzu, die zu großen Messunsicherheiten führen. Der heiße Plasmakern hat

eine geringere Gasdichte, wodurch sein Brechungsindex geringfügig geringer als der des umgebenden kühleren Gases ist. Dadurch kommt es bei den PolCARS-Messungen, abhängig von der Messposition, zu einer geringfügigen Verschiebung des Fokus und einer Verschlechterung der Überlappung der CARS-Laserstrahlen im Hauptzweig (s. Kap. 3.2), wodurch die Signalintensität sinkt. Da der Referenzzweig nicht betroffen ist, liefert die Auswertung eine zu geringe Teilchendichte. Die mit diesen Justagefehlern bestimmte Teilchendichte beträgt teilweise weniger als die Hälfte der tatsächlichen Dichte.

Eine Möglichkeit, diese Fehlerquelle zu beseitigen besteht darin, Kompensationsplatten zu verwenden, die den Strahlverlauf im Hauptzweig anpassen. Die Justage muss jedoch für jeden Messpunkt einzeln durchgeführt werden und ist stark fehlerbehaftet. Als genauer erweist sich die Korrektur der gemessenen NO-Dichte über eine Vergleichsmessung. Dazu wird neben dem NO-Spektrum zusätzlich an jedem Messpunkt unter den gleichen Bedingungen ein N₂-Spektrum aufgezeichnet. Da der Strahlverlauf in beiden Messungen nahezu identisch ist, tritt auch der gleiche relative Fehler für die Dichte auf. Die Rotations(Gas)temperatur kann aus der Stickstoffmessung trotz des Justagefehlers auf etwa $\pm 10\%$ genau ausgewertet werden, weil alle Linien mit demselben relativen Fehler behaftet sind. Da sich mehr als 95% des Stickstoffs im Grundzustand befindet und der Entladungsdruck bekannt ist, lässt sich die absolute Stickstoffdichte mit der Gasgleichung $p = n_{\text{N}_2} k_B T$ berechnen. Der Korrekturfaktor ergibt sich dann als Quotient aus der mit der Gasgleichung berechneten tatsächlichen Dichte und der gemessenen Dichte von N₂:

$$K = \frac{n_{\text{N}_2, \text{theo}}}{n_{\text{N}_2, \text{mess}}}, \quad (5.1)$$

wobei die Absolutkalibrierung der N₂-Dichte vorher einmal an Kaltgas bekannter Dichte, z.B. Raumluft, durchgeführt wird. Die tatsächliche korrigierte NO-Dichte ergibt sich dann zu

$$n_{\text{NO, korr}} = K \cdot n_{\text{NO, mess}} \quad (5.2)$$

Dieses Verfahren bietet noch einen weiteren Vorteil, da die aus der Stick-

stoffmessung gewonnene Temperatur i.A. mit einem deutlich geringeren Fehler behaftet ist als die aus der Messung der Minorität NO folgende. Aufgrund der starken Kopplung von Rotation und Translation können die Rotationstemperaturen von N_2 und NO sowie die Gastemperatur in sehr guter Näherung als identisch angenommen werden. Somit kann die Temperatur für die Auswertung des NO-Spektrums sehr zuverlässig vorgegeben werden, was die Genauigkeit der Dichtebewertung erhöht.

Dennoch ergeben sich für die in Abb. 5.11 dargestellte Messung der NO-Dichte relative Messunsicherheiten zwischen etwa 20 % und 50 %. Dabei wurde ein Gemisch aus 2 % O_2 und 2 % (20000 ppm) NO in N_2 verwendet, da im relevanten Konzentrationsbereich bis 1000 ppm NO die Signalintensität der Minorität NO für die Auswertung zu gering wäre. Die zugehörige Temperaturverteilung ist in Abb. 5.12 dargestellt. Aufgrund des hohen Messaufwands von zwei vollständigen CARS-Spektren je Messpunkt wurde das Profil nur einseitig aufgenommen. Dadurch konnte die Verteilung der Messung auf verschiedene Messtage vermieden werden, welche aufgrund der begrenzten Reproduzierbarkeit erfahrungsgemäß zu zusätzlichen Abweichungen von ca. 10 % geführt hätte. Um dennoch sicherzustellen, dass der radiale Nullpunkt mittig im Plasma liegt, wurden zuvor Schnitte in x - und y -Richtung durch den Plasmakern aufgenommen. In den Abb. 5.11 und 5.12 ist das Profil zur besseren Veranschaulichung beidseitig aufgetragen, indem die Punkte an der Achse gespiegelt wurden.

Aus Abb. 5.12 ist ersichtlich, dass das Plasma zwei heiße Zentren aufweist. Das erste liegt im Resonator bei $z = -25$ mm, das zweite und heißere bei $z = -55$ mm unmittelbar vor dem Einkoppelloch im Hohlleiter. Dieses Verhalten lässt sich – wie bereits erwähnt – dadurch erklären, dass das im Resonator erzeugte Plasma in Richtung Einkoppelloch strömt, s. auch Kap. 5.1.3. Nachfolgende Mikrowellenpulse geben bereits viel Energie an das Plasma in dem Teil des Quarzrohres ab, der sich im Hohlleiter befindet und nur noch ein kleiner Teil koppelt in den Resonator. Letzterer sorgt für das heiße Zentrum bei etwa $z = -25$ mm. Die Verschiebung des Plasmas in Abb. 5.12 gegenüber Abb. 5.5 von der Resonatormitte in das Einkoppelement ist eine Folge der 65 % höheren Energieeinkopplung von 45 mJ

pro Puls, vgl. auch die Diskussion am Ende von Kap. 5.1.3.

Die gepulste 2.46 GHz-Entladung ist in der hier vorliegenden Form für die Reduktion von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Gemischen nicht geeignet, da bei den plasmachemischen Reaktionen offenbar der oxidative Pfad dominiert. Aufgrund der niedrigen Mikrowellenleistung und der begrenzten Resonatorgüte treten nur niedrige reduzierte Feldstärken im Entladungsröhre auf. Die mittlere Elektronenenergie erreicht dann höchstens Werte von rund 1.5 eV, weshalb nur sehr wenige energiereiche Elektronen für die Dissoziation von Stickstoff zur Verfügung stehen. Hinzu kommt, dass Sauerstoff viele niedrig liegende elektronisch angeregte Niveaus hat (ab 0.97 eV) und viel Energie auf diese übertragen wird. Ferner liegt seine Dissoziationsenergie niedriger als im Falle des Stickstoff, so dass die Zahl der Elektronen, die O_2 dissoziieren können, rund zwei Größenordnungen höher als die Zahl der Elektronen ist, welche die für die direkte Dissoziation von Stickstoff nötige Energie zur Verfügung haben. Das führt nach Modellrechnungen dazu, dass mehr als 10 mal soviel atomarer Sauerstoff wie atomarer Stickstoff gebildet wird.

Aufgrund der niedrigen Feldstärken sind darüber hinaus lange Pulsdauern oder hohe Wiederholraten zur Gewährleistung einer Wiedierzündung nötig, so dass viel Energie von den Elektronen auf die Translation der Schwerteilchen übertragen werden kann. Dadurch kommt es zu einem Anstieg der Gastemperatur auf 1000 K und mehr, was thermische NO-Bildung zur Folge hat.

Um Reduktionen zu erzielen, muss die Energie effizient zur Erzeugung von atomarem Stickstoff genutzt werden. Dies lässt sich dadurch erzielen, dass die elektrische Feldstärke erhöht und gleichzeitig die Pulsdauer und Repetitionsfrequenz reduziert werden. Die mittlere Leistung bleibt hierbei in der gleichen Größenordnung, aufgrund des höheren Anteils energiereicherer Elektronen wird jedoch mehr atomarer Stickstoff gebildet und weniger Energie in die Erzeugung von atomarem Sauerstoff und in die Gasaufheizung gesteckt.

5.2 3.0 GHz-Entladung

Die am Ende des letzten Abschnitts beschriebenen mit der 2.46 GHz-Entladung gewonnenen Erkenntnisse wurden bei der Entwicklung der in Kap. 2.4 näher beschriebenen 3.0 GHz-Entladung berücksichtigt. So liefert das Netzteil kurze ($3.5 \mu\text{s}$) und intensive ($\approx 1.5 \text{ MW}$) Mikrowellenpulse. Diese erlauben es, den erheblich größeren Resonator auf höhere Feldstärken aufzuladen, um danach die im Resonator gespeicherte Energie in sehr kurzer Zeit ($\sim 100 \text{ ns}$) in das Plasma einzukoppeln. Es muss darauf hingewiesen werden, dass dem Unterschied in der Magnetronfrequenz beider Quellen nur marginale Bedeutung zukommt. Die gleichen Reduktionsergebnisse ließen sich auch mit einem 2.46 GHz-Magnetron von entsprechendem Leistungsniveau und entsprechender Pulsdauer erzielen.

Ein Teil der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse findet sich auch in [6, 7]. Modellrechnungen zeigen, dass sich die mittlere Elektronenenergie durch Leistungserhöhung und Pulsverkürzung auf rund $4 - 5 \text{ eV}$ erhöht, wodurch viele angeregte Spezies erzeugt werden. Der gegenüber der 2.46 GHz-Entladung höhere Anteil an Elektronen mit mehr als ca. 10 eV sorgt dafür, dass mehr Stickstoffatome direkt durch Elektronenstöße gebildet werden und somit gute Voraussetzungen für die Reduktion von NO geschaffen werden.

Andererseits wird aufgrund der kurzen Pulsdauer nur wenig Energie von den Elektronen auf die Bewegung der Schwerteilchen übertragen, so dass die Gastemperatur nur unwesentlich steigt.

Die gegenüber der 2.46 GHz-Entladung veränderten Bedingungen resultieren in Gastemperaturen unter 500 K und ermöglichen auch noch bei mäßigen Sauerstoffkonzentrationen ($\leq 10\%$) eine Reduktion der NO_x -Konzentration, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

Für die Messungen an der 3.0 GHz-Entladung wurde eine Strömungskonfiguration mit der in Kap. 2.2.2 beschriebenen 8-Loch Düse ohne Umkehrströmung benutzt. Wenn abweichende Konfigurationen eingesetzt wurden ist dies in den Abbildungen gekennzeichnet.

5.2.1 Zündvorgang

Der Zündungsvorgang wird in der 3.0 GHz-Entladung stark durch die Gaszusammensetzung beeinflusst. Während in reinem Stickstoff bei gegebener Strömungskonfiguration der Durchschlag bei 40 Hz Repetitionsfrequenz sehr reproduzierbar ($\pm 2\%$) bei einem vergleichsweise niedrigen Feld erfolgt, minimal etwa 2.2 MVm^{-1} , beträgt der Jitter des Durchschlagszeitpunkts in sauerstoff- und/oder NO-haltigen Gemischen etwa $0.5 - 3 \mu\text{s}$ nach Pulsbeginn, wobei Feldstärken von 3 bis 8 MVm^{-1} auftreten. Die Energieeinkopplung beträgt in Stickstoff rund 80 mJ pro Puls, in Gemischen im Mittel um 500 mJ.

Bereits eine Beimischung von 10 ppm O_2 oder NO genügt, um ein gegenüber reinem Stickstoff stark geändertes Verhalten zu bewirken. Das Durchschlagsfeld schwankt dann von Puls zu Puls stark und erreicht bereits annähernd die oben für Gemische genannten Werte.

Abb. 5.13 zeigt die Abhängigkeit der Durchschlagsfeldstärke vom Druck für verschiedene Gase und die in der Bildunterschrift angegebenen Eigenschaften des Mikrowellenfeldes. Die Fehlerbalken geben das Intervall an, in dem die Durchschlagsfeldstärke von Puls zu Puls schwankt. Der mittlere Wert der Zündfeldstärke ist in Luft etwa doppelt so hoch wie in reinem Stickstoff. Für stationäre Entladungen findet man in der Literatur hingegen sogar etwas geringere Werte für Luft, s. z.B. [71]. Der Grund für das hiervon abweichende Verhalten der Durchschlagsfeldstärke liegt in der starken Neigung der Elektronen, sich an Sauerstoffatome und -moleküle anzulagern, was im Fall kurzer Pulse einen erheblichen Verlustkanal für die Elektronen während der Ausbildung der Lawine darstellt. Bei stationären Entladungen stellt sich hingegen rasch ein Gleichgewicht zwischen Anlagerungs- und Stoßneutralisationsprozessen ein.

Der Verlauf der Feldstärke in reinem Stickstoff sowie im Gemisch über der Zeit ist in Abb. 5.14 dargestellt. Für reinen Stickstoffs ist die Kurve bis zum erfolgten ersten Zusammenbruch des Feldes nach rund $0.6 \mu\text{s}$ sehr reproduzierbar und daher repräsentativ. Die Durchschlagsfeldstärke ist wohldefiniert. Die Schwankungen der Durchschlagsfeldstärke im Gemisch führen hingegen zu von Puls zu Puls unterschiedlichen E -Feldverläufen.

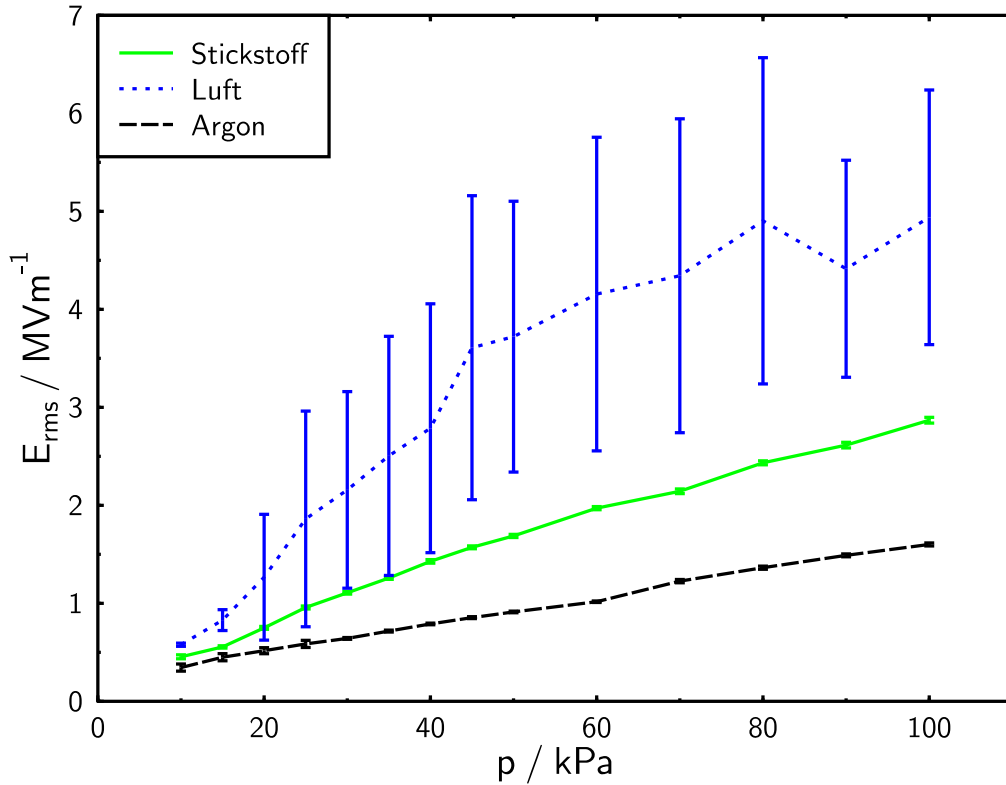


Abbildung 5.13: Durchschlagsfeldstärke mit Schwankungsbereich in unterschiedlichen Gasen. Die Fehlerbalken markieren das Intervall der bei 400 Zündvorgängen beobachteten Feldstärken. Die Repetitionsfrequenz beträgt 43.7 Hz, $T_{\text{Puls}} = 3.5 \mu\text{s}$. $\phi/p = 0.1 \text{ sccm Pa}^{-1}$

Abb. 5.14b zeigt eine willkürlich herausgegriffene Aufladekurve. Die Dauer für den Zusammenbruch des Feldes im Resonator variiert in Gemischen zwischen 50 und 100 ns, wenn der Abfall des elektrischen Feldes vom Maximum auf 10 % dieses Wertes betrachtet wird. In reinem Stickstoff beträgt diese Dauer etwa 100 ns.

Fast die gesamte Energieeinkopplung erfolgt in diesen rund 100 ns, da sich die Dissipation im Plasma erst merklich auf die Energiebilanz des Resonators auswirkt, wenn die Elektronenlawine hinreichend angewachsen ist ($\bar{n}_e \approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$, vgl. Kap. 5.2.2), was zu einem raschen Zusammenbruch des Feldes im Resonator führt. Dass die Energie tatsächlich im Plasma

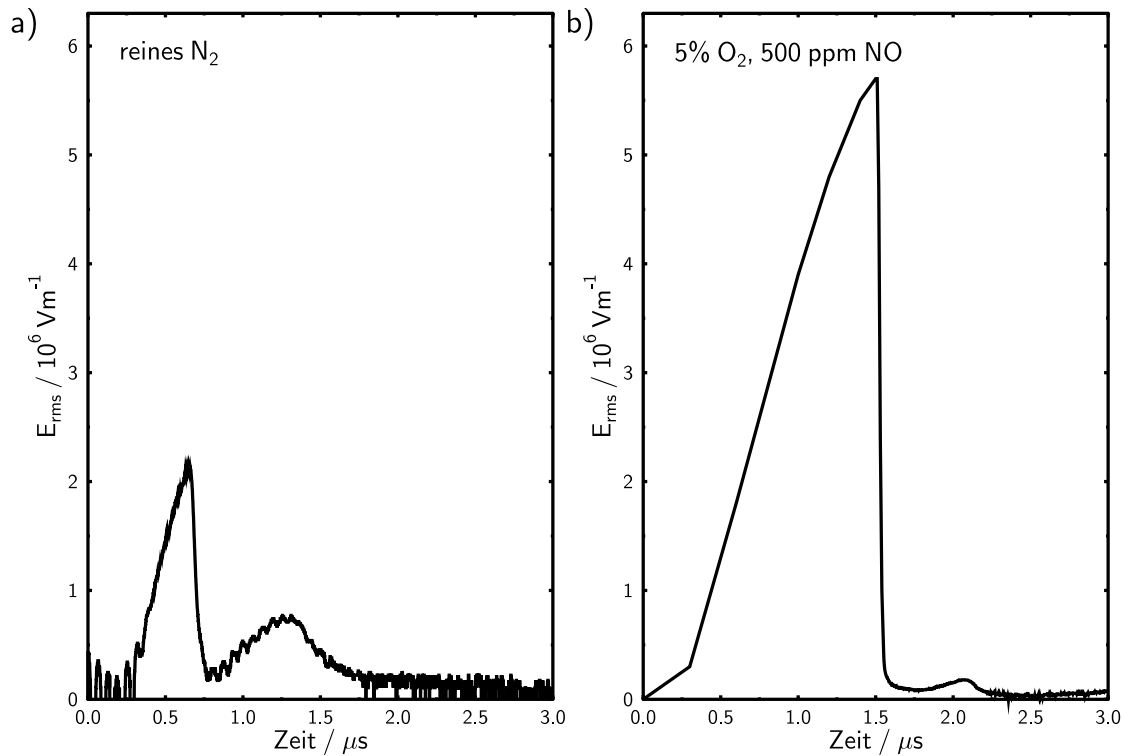


Abbildung 5.14: Feldstärkeverlauf im Resonator als Funktion der Zeit für die 3.0 GHz-Entladung in a) reinem N_2 und b) 500 ppm NO/5 % O_2/N_2 . $\phi = 15 \text{ slm}$

absorbiert wird, erkennt man aus der gemessenen rücklaufenden Mikrowellenleistung in Abb. 5.15b. Sie steigt während der Zündung auf den Wert der eingekoppelten Leistung. Ein Auskoppeln von Mikrowellenleistung, wie dies beispielsweise ohne Plasmazündung nach dem Puls der Fall ist (s. Abb. 5.15a), findet nicht statt. Die Elektronenwolke führt zu einer Verstimmung der Resonanzfrequenz des Resonators, wodurch der Restpuls fast vollständig reflektiert wird.

Nach dem ersten Zusammenbruch des Feldes erfolgt ein zweiter, insbesondere im Gemisch deutlich weniger ausgeprägter Ladevorgang, s. Abb. 5.14a und b. Sowohl im Gemisch als auch in reinem Stickstoff variiert der Verlauf der Feldstärke in diesem Bereich von Puls zu Puls. Aus den Messungen der

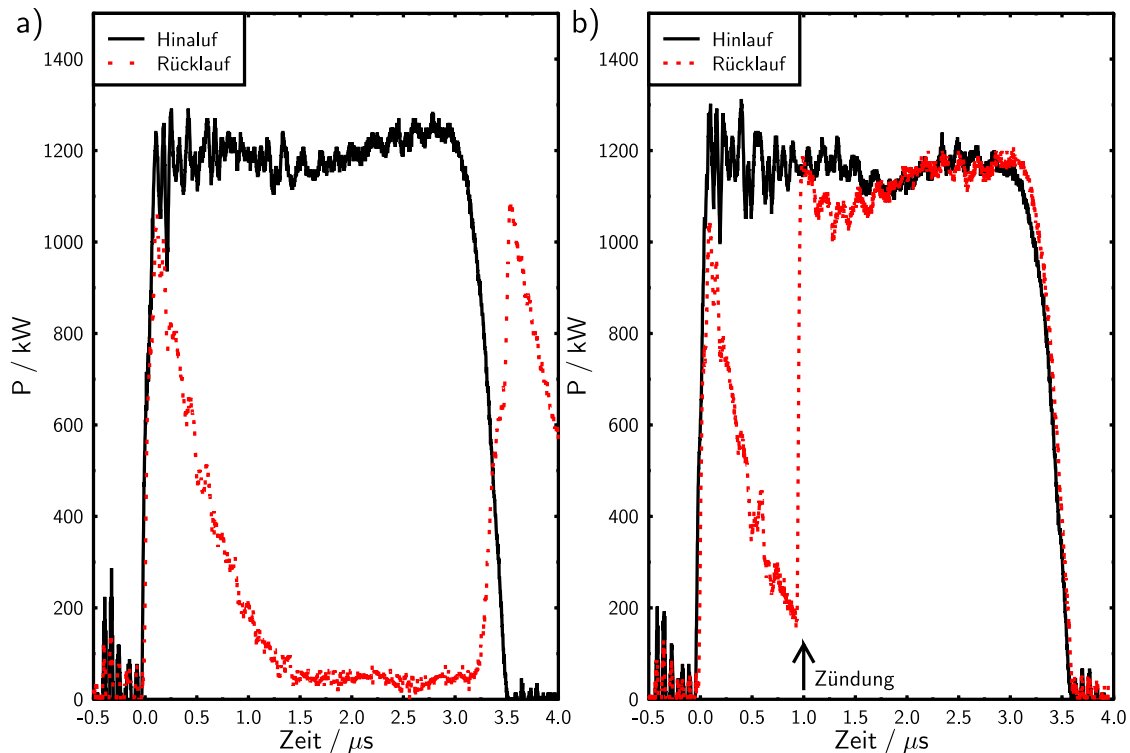


Abbildung 5.15: Verlauf von hinlaufender und rücklaufender Mikrowellenleistung im Resonator als Funktion der Zeit für die 3.0 GHz-Entladung in einem Gemisch aus 500 ppm NO in N₂ a) ohne Zündung und b) mit Zündung. Die gewählte Mikrowellenleistung und die damit erzielbare maximale Feldstärke im Resonator ist zu gering, um ein sicheres Zünden bei jedem Puls zu erzielen.

Leistungsflüsse kann die Energieeinkopplung in dieser Phase im Gemisch auf weniger als 2 mJ, in reinem Stickstoff auf weniger als 10 mJ abgeschätzt werden. Im Gemisch ist die Einkopplung in dieser Phase für die Energiebilanz somit zu vernachlässigen. Die erhöhte Feldstärke während des Restpulses hat allerdings einen nachteiligen Einfluss auf die Reduktion, wie in Kap. 6 noch gezeigt wird.

Die Histogramme in Abb. 5.16 zeigen eine Häufigkeitsverteilung der einzelnen Durchschlagsfeldstärken, wobei jeweils 400 Pulse ausgewertet wurden.

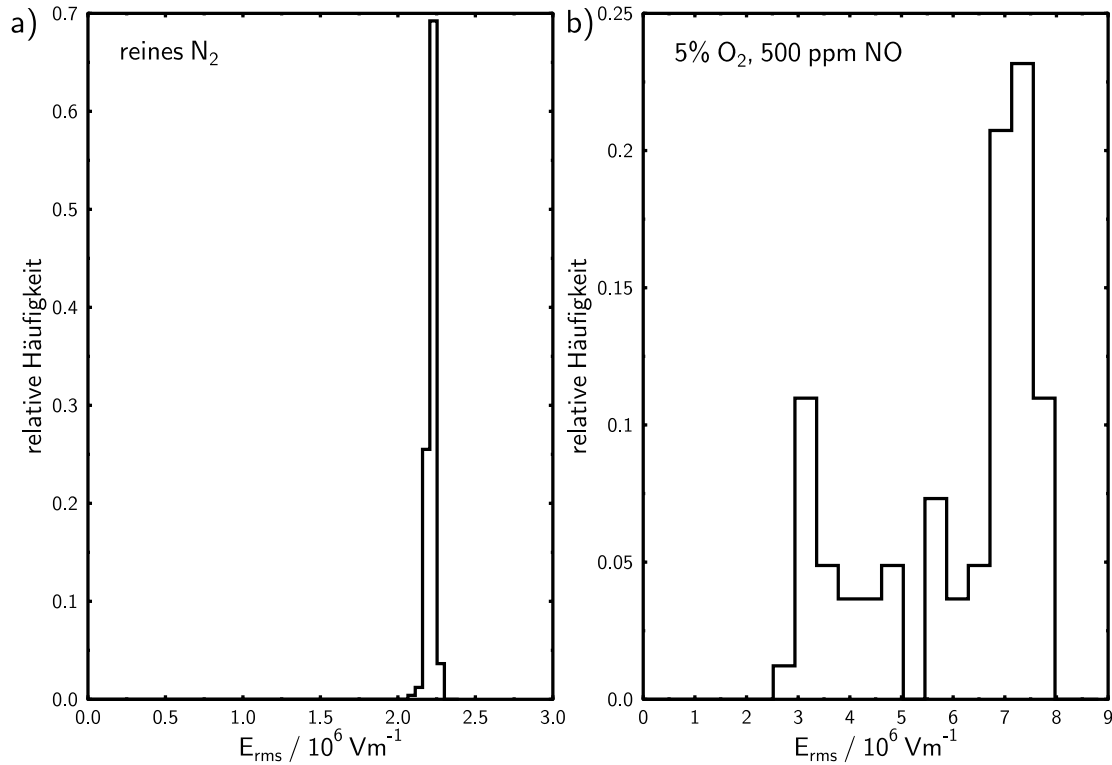


Abbildung 5.16: Häufigkeitsverteilung der Durchschlagsfeldstärke im Resonator der 3.0 GHz-Entladung in a) reinem N_2 und b) 500 ppm NO/2 % O_2/N_2 .

Die Verteilung lässt sich für reinen Stickstoff durch eine Gaußverteilung mit einem Mittelwert $\mu = 2210 \text{ kVm}^{-1}$ und einer Standardabweichung von $\sigma = 45 \text{ kVm}^{-1}$ annähern. Im Falle eines Gasgemisch weicht die Verteilung hingegen erheblich von einer Gaußverteilung ab.

Im plasmachemischen Modell ist es ohne sehr großen Rechenaufwand nicht möglich, die Schwankungen der Durchschlagsfeldstärke zu berücksichtigen, vielmehr wird der Verlauf der elektrischen Feldstärke als Mittelwert fest vorgegeben und so gewählt, dass Energieeinkopplung und Vibrationstemperaturverlauf mit den Messungen übereinstimmen.

5.2.2 Optische Beobachtung der Plasmaentwicklung

Nach der Zündung ist das Quarzrohr von einem diffusen, bläulich leuchtendem Plasma erfüllt. In diesem Plasma beobachtet man eine oder mehrere filamentartige und hell leuchtende Strukturen, deren Ausdehnung quer zum elektrischen Feld weit geringer als in dessen Richtung ist. In der Literatur wird häufig der Begriff des Mikrowellen- oder HF-Streamers verwendet [29, 59, 82].

Mit Hilfe einer intensivierten CCD-Kamera wurde die Ausbildung des Plasmas zeitaufgelöst untersucht. Da die Beobachtung nur durch das Quarzrohr in Richtung des elektrischen Feldes erfolgte, sind Aussagen über die Ausdehnung der Strukturen in Feldrichtung äußerst schwierig. Die maximale Ausdehnung quer zum elektrischen Feld lässt sich hingegen zu ≤ 0.2 mm abschätzen.

Während in reinem Stickstoff der Durchschlagszeitpunkt wohldefiniert ist, variiert dieser in Gasgemischen von Puls zu Puls um bis zu $2.5 \mu\text{s}$, vgl. vorangegangenen Abschnitt. Damit einher geht eine Variation der Energieeinkopplung in das Plasma von mehr als einer Größenordnung. Die Triggerung auf den Beginn des Feldzusammenbruchs erwies sich zudem als nicht hinreichend zuverlässig, um die Durchschlagphase in Gasgemischen zeitaufgelöst zu untersuchen. Deshalb wurde für diesen Fall eine Belichtungszeit von bis zu $4 \mu\text{s}$ verwendet, so dass alle Leuchterscheinungen in der Durchschlagphase erfasst werden. In reinem Stickstoff beträgt der maximale Jitter des Durchschlagszeitpunkts rund 20 ns, wodurch zeitaufgelöste Beobachtungen möglich werden. Um die Zeitauflösung weiter zu erhöhen, wurde parallel zu jeder Aufnahme der zeitliche Verlauf des Resonatorantennensignals sowie des Steuersignals für den Lichtverstärker der CCD-Kamera (Gate-Signal) aufgezeichnet. Durch Vergleich beider Signale lässt sich so der Beobachtungszeitpunkt bis auf wenige Nanosekunden genau fest legen. Der Verlauf des Resonatordiodensignals und somit der elektrischen Feldstärke im Resonator in den $2 \mu\text{s}$ nach erfolgtem Zusammenbruch des Feldes variiert hingegen von Puls zu Puls stark, so dass die zeitaufgelöste Beobachtung in dieser Phase nicht mehr sinnvoll möglich ist, weshalb sie mit einer Belichtungszeit von $2 \mu\text{s}$ summarisch erfasst wird.

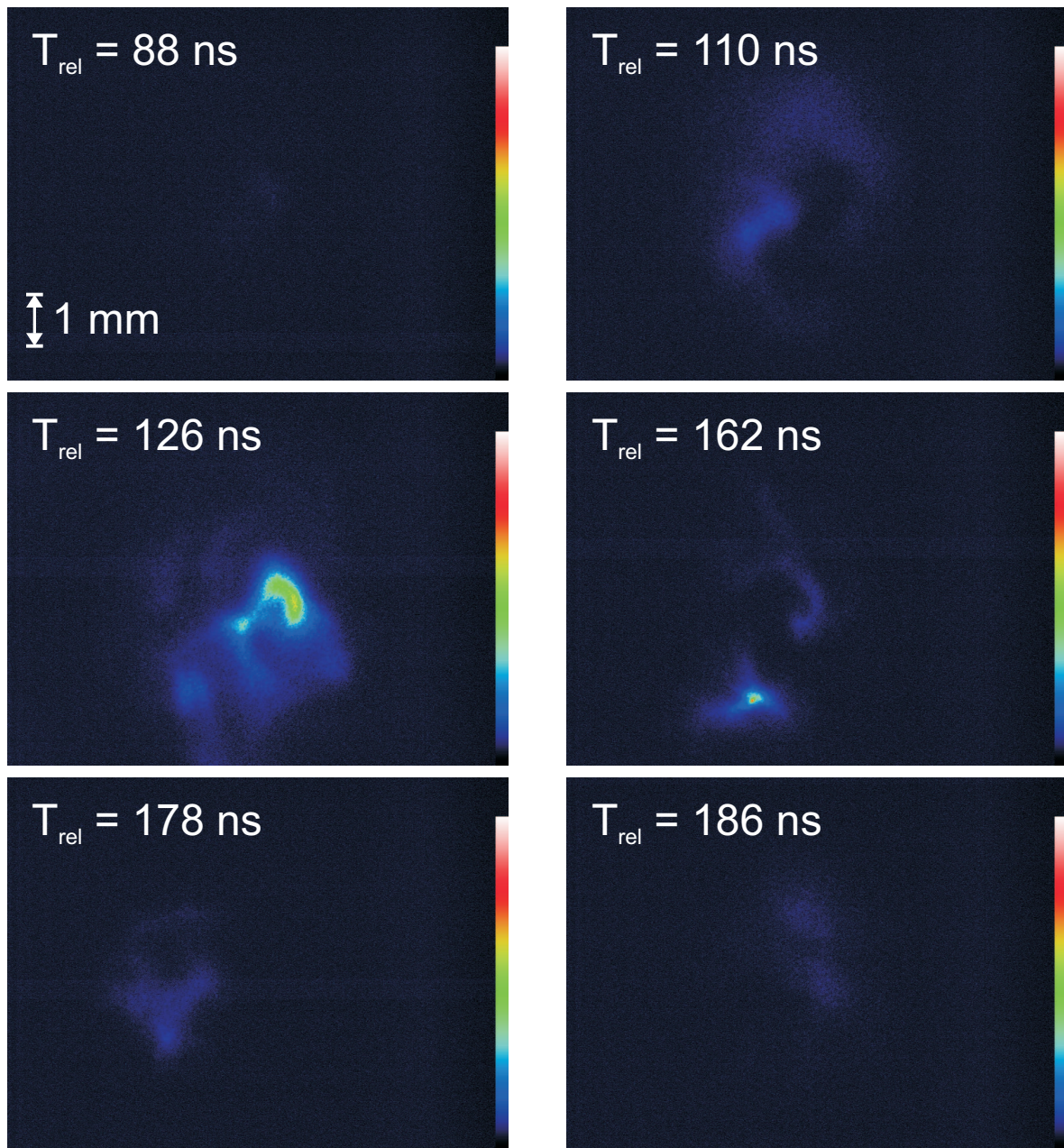


Abbildung 5.17: An der 3.0 GHz-Entladung aufgenommener Verlauf der Leuchtintensität der Entladung nach dem Durchschlag in reinem Stickstoff. Der Zeitnullpunkt wurde auf den Beginn des Feldstärkezusammenbruchs gelegt. Die Energieeinkopplung beträgt 80 mJ, die Wiederholfrequenz 43.7 Hz. Die Einzelbilder wurden jeweils 4 ns lang belichtet.

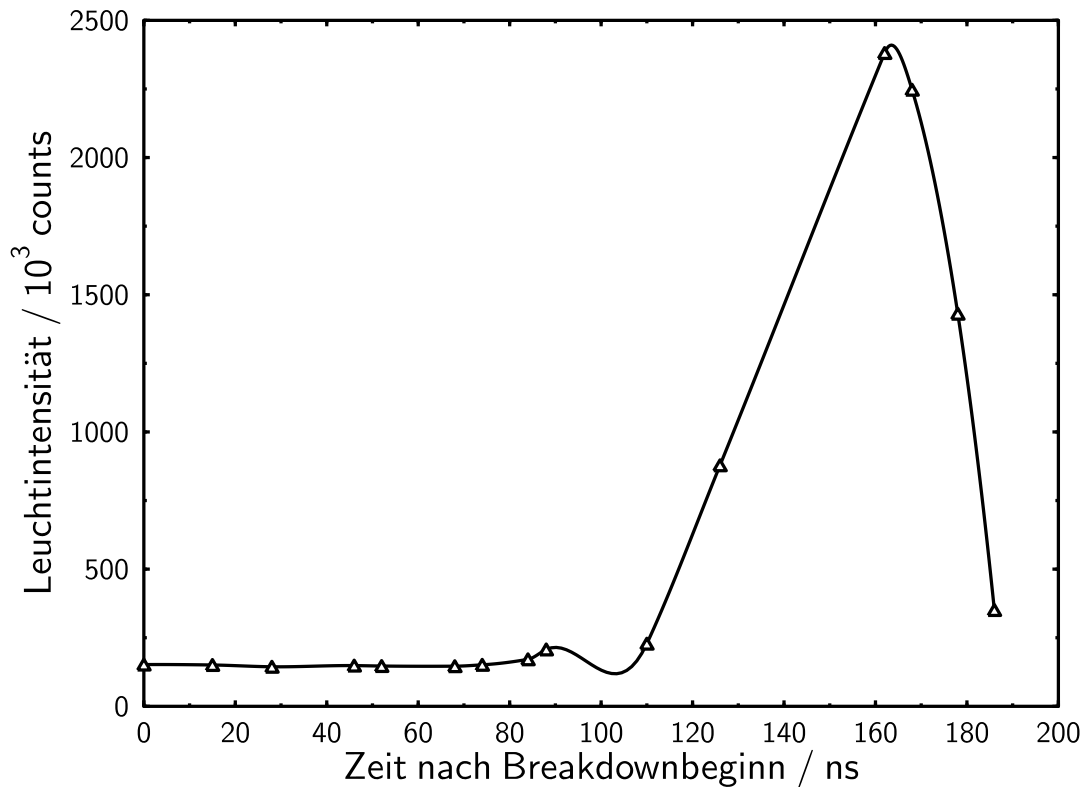


Abbildung 5.18: Verlauf der Leuchtintensität der 3.0 GHz Entladung nach dem Durchschlag in reinem Stickstoff. Der Zeitnullpunkt wurde auf den Punkt gelegt, wo die Feldstärke zusammenzuberechnen beginnt. Die Energieeinkopplung beträgt 80 mJ, die Wiederholfrequenz 43.7 Hz. Die Einzelbilder wurden jeweils 4 ns belichtet.

In reinem Stickstoff beobachtet man während des Feldzusammenbruchs zunächst keine Filamentbildung, sondern vielmehr ein mehrere Millimeter ausgedehntes, inhomogenes Plasma, s. Abb. 5.17. Der aus der in Abb. 5.17 auszugsweise gezeigten Bilderserie bestimmte Intensitätsverlauf ist in Abb. 5.18 dargestellt.

Erst im weiteren Verlauf der Plasmaentwicklung ($\tau > 200$ ns) beobachtet man ein Filament mit ≤ 0.2 mm Durchmesser, s. Abb. 5.19a, obwohl die Energieeinkopplung während dieser Phase mit etwa 10 mJ deutlich geringer ist, als während des Feldzusammenbruchs (~ 70 mJ). Eine Erklärung

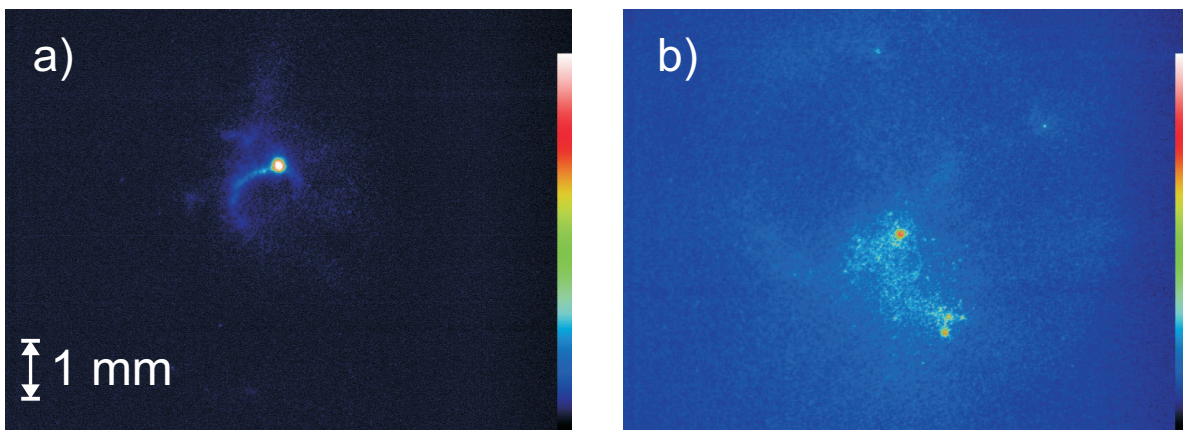


Abbildung 5.19: Aufnahme des Plasmaleuchtens a) während des Restpulses nach erfolgreichem Durchschlag in reinem Stickstoff und b) während des gesamten Pulses in einem Gemisch aus 500 ppm NO/1% O₂ in N₂. Die Energieeinkopplung beträgt 80 mJ bzw. 520 mJ, die Wiederholfrequenz 43.7 Hz. Die Einzelbilder wurden jeweils 2 μ s belichtet.

für dieses Verhalten steht noch aus.

In Gemischen werden gewöhnlich mehrere Filamente beobachtet, die von einem strukturierten Halo umgeben sind (Abb. 5.19b). Durch Verschiebung des Belichtungszeitraums lässt sich der Zeitraum der Filamententstehung etwa auf die dem Feldzusammenbruch folgenden 300 ns eingrenzen. Dazu wurde der Belichtungsbeginn zu $t = 2 \mu$ s nach Pulsbeginn gewählt. Nur wenn der Zusammenbruch des Feldes in den vorangegangenen 300 ns erfolgte, konnten mit der verwendeten Empfindlichkeit der Kamera Leuchterscheinungen beobachtet werden. Die Leuchterscheinungen im späteren Nachleuchten ($\tau > 300$ ns) sind somit um mindestens drei Größenordnungen schwächer als beim ersten Durchbruch. Man könnte daran denken, zum verbesserten Nachweis dieser Phase die Empfindlichkeit der Kamera durch Verringerung der Abschwächung zu erhöhen. Es besteht dann jedoch die Gefahr, dass der Lichtverstärker der Kamera durch das intensive Leuchten des Durchschlags beschädigt wird, da sich die Triggerung der Kamera auf die Leuchterscheinung oder das elektrische Messsignal der Resonatorantenne des ersten Durchschlags als nicht hinreichend verlässlich

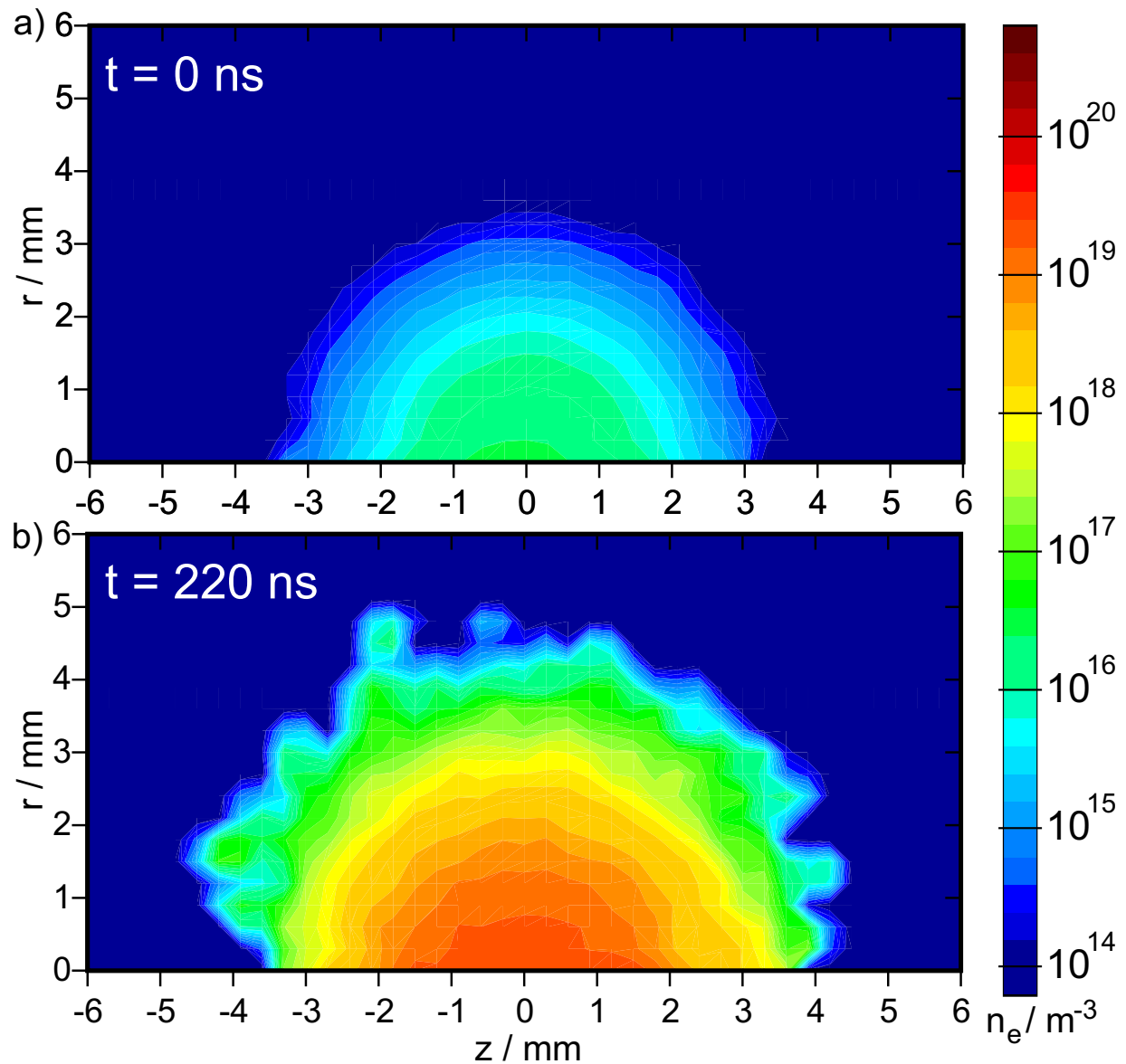


Abbildung 5.20: Berechnete Elektronendichteverteilung im Plasma. a) Ausgangsverteilung, b) 25 ns vor Erreichen des Feldstärkemaximums. Parameter s. Text.

erweist.

Ergebnisse der Modellierung des Zündvorgangs

Mit Hilfe des in Kap. 4.2 beschriebenen Modells wurde die raum-zeitliche Entwicklung einiger Entladungsparameter in reinem Stickstoff berechnet.

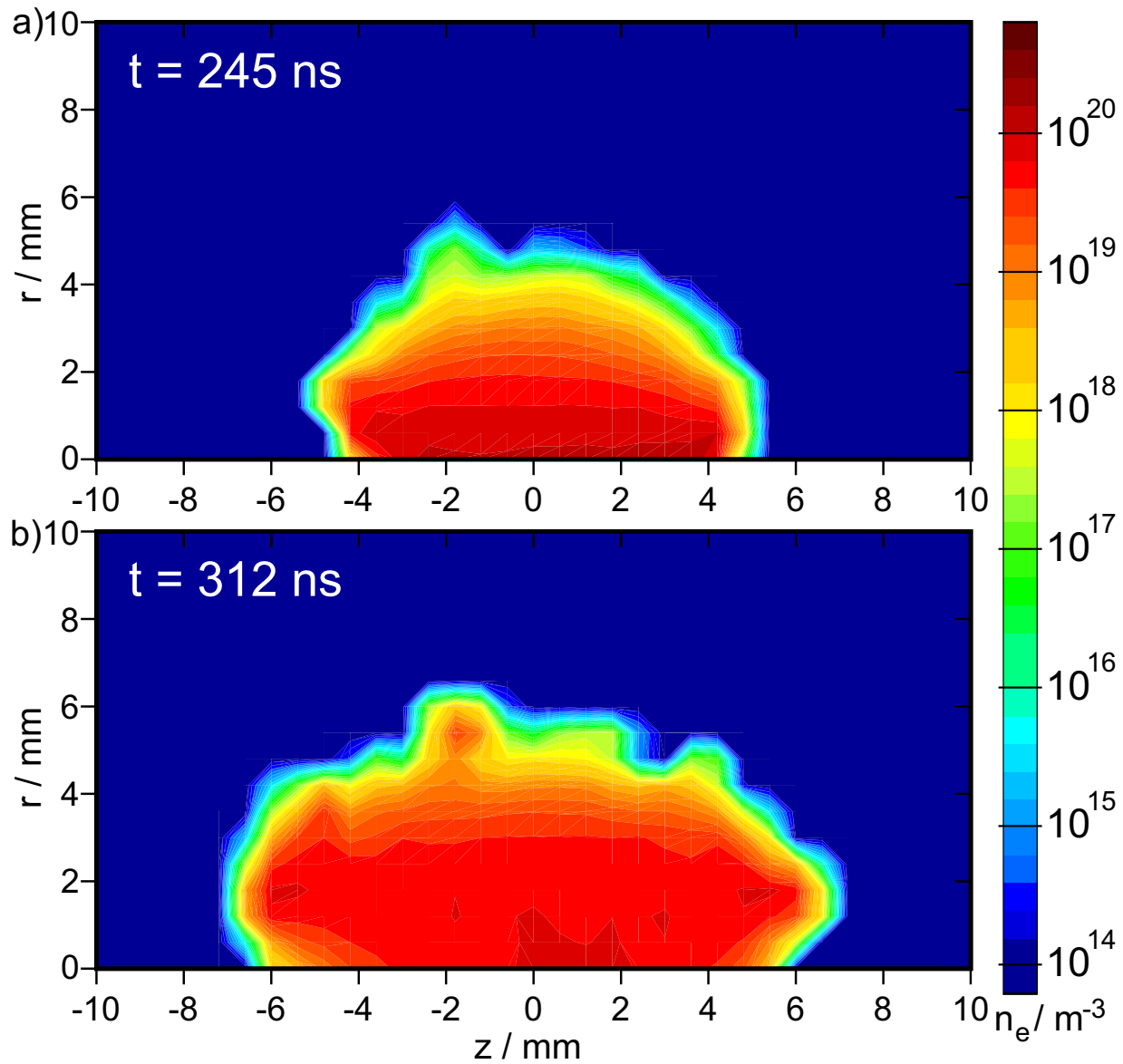


Abbildung 5.21: Berechnete Elektronendichteverteilung im Plasma a) während des Feldstärkemaximums ($t = 245 \text{ ns}$), b) zum Zeitpunkt der größten Ladungsträgerzahl ($t = 312 \text{ ns}$). Parameter s. Text.

In Abb. 5.17 wurde gezeigt, dass sich während der Zündung in Stickstoff ein strukturiertes und mehrere Millimeter ausgedehntes Plasma ausbildet. Die Ausbildung von Filamenten mit Durchmessern unter 0.2 mm wird erst in der darauf folgenden Phase beobachtet, in der das Feld bereits zusammengebrochen ist. Für die Berechnung des Zündvorgangs wurde die

experimentelle Situation möglichst genau berücksichtigt. Das Modellvolumen wird dazu in das periodisch oszillierende äußere Feld eingebracht. Da die Abmessungen des modellierten Plasmas klein gegen die Wellenlänge der Mikrowelle sind, wird das äußere Feld zur Vereinfachung als räumlich konstant angesetzt. Seine Amplitude ergibt sich aus der Wurzel der Resonatorenergie multipliziert mit einer Konstanten (vgl. Gl. 3.1 in Kap. 3.1.2). Die Konstante ist so gewählt, dass sich mit $E_{\text{rms}} = 2075 \text{ kVm}^{-1}$ für $W_{\text{res}} = 75 \text{ mJ}$ nahezu die gleiche Situation wie im Experiment ergibt. Die Resonatorgüte wurde auf $Q = 20000$ gesetzt.

Zur Zeit $t = 0$ wird eine rotationssymmetrische Ladungswolke der Form

$$n_e = n_i = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{s^2}\right) \quad (5.3)$$

vorgegeben, s. Abb. 5.20a, wobei die Abklinglänge zu $s = 1.5 \text{ mm}$ und die Elektronendichte im Zentrum zu $n_0 = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ gewählt wurde, was $5 \cdot 10^8$ Elektronen und Ionen entspricht. Der Wahl dieser Anfangsbedingungen liegt eine gewisse Willkür zugrunde. Eine niedrigere Ausgangselektronendichte führt zu einer geringfügigen Verschiebung (10 – 15 ns je Größenordnung, vgl. Anstieg der Elektronendichte in Abb. 5.25a) des Durchschlags hin zu späteren Zeitpunkten und somit höheren Feldstärken. Die Ausdehnung der Ladungsverteilung beeinflusst ebenfalls das Verhalten der Plasmaentwicklung. Wird die Abklinglänge s zu Beginn groß gewählt, so genügt die Leistungseinkopplung nur zur Ausbildung einer geringen Elektronendichte ($n_e < 10^{20} \text{ m}^{-3}$) im Zentrum. Für kleine Abklinglängen ($s < 1 \text{ mm}$) wächst die Elektronendichte im Zentrum rasch auf Werte über 10^{21} m^{-3} an. Dann ist jedoch die Annahme, dass der Einfluss des Magnetfeldes vernachlässigt werden kann, nicht mehr gerechtfertigt. Ferner treten dann numerische Instabilitäten auf. Die Wahl von $s = 1.5 \text{ mm}$ und $n_0 = 2.6 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ gewährleistet zum einen, dass die Elektronendichte nach der Zündung mit maximal rund $2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ nicht zu groß wird, zum anderen ergibt sich annähernd dieselbe Zündfeldstärke wie im Experiment.

Die im Experiment angebotene Mikrowellenleistung von $P_0 \approx 1200 \text{ kW}$ koppelt während der Aufladephase nur teilweise in den Resonator ein, s.

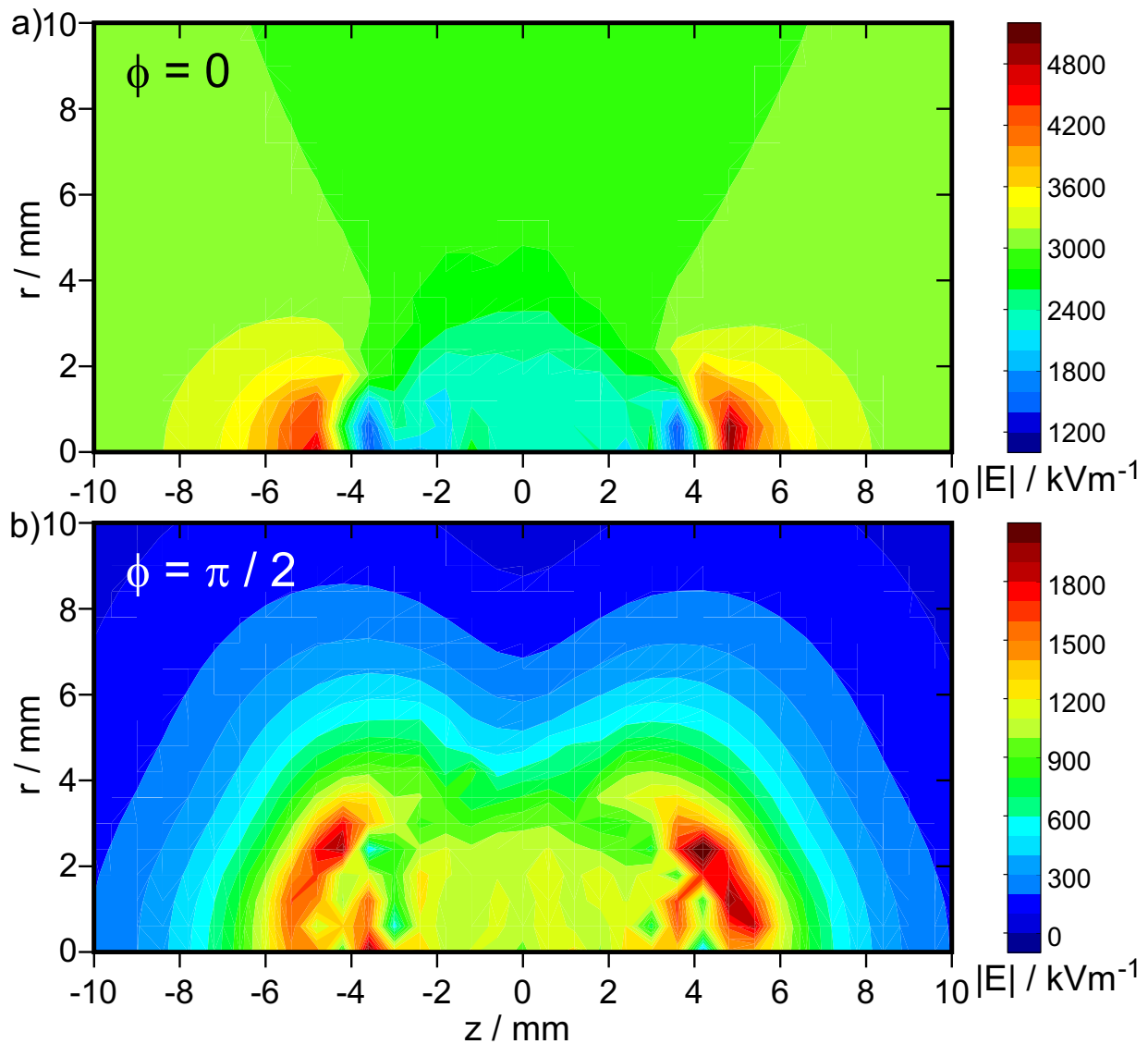


Abbildung 5.22: Berechnete räumliche Verteilung des elektrischen Feldes zur Zeit $t = 245$ ns. Aufgetragen ist der Betrag des Feldes a) während des Maximums des äußeren Feldes und b) während des Nulldurchgangs. Parameter s. Text.

Abb. 5.15 in Kap. 5.2.1. Bis zum Durchschlag steigt die eingekoppelte Leistung bis auf rund 400 kW an. In der Rechnung wird statt dieses Verlaufs in der Aufladephase eine konstante Leistung von $P_{\text{ein}} = 360$ kW eingekoppelt, wodurch das Feld anfangs deutlich schneller steigt als im Experiment, vgl. Abb. 5.14 in Kap. 5.2.1 und Abb. 5.23b. Diese die Rechenzeit verringernde

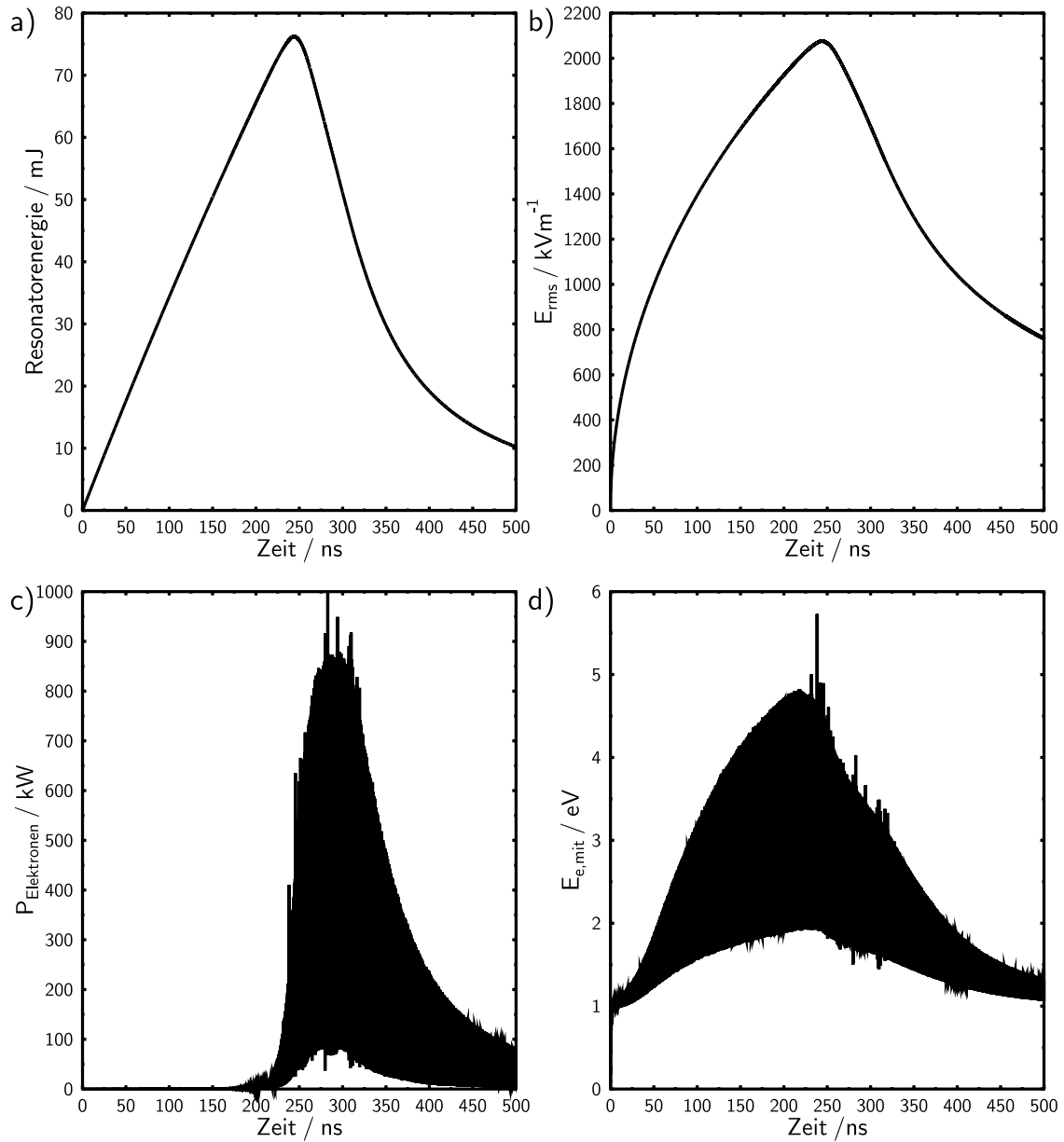


Abbildung 5.23: Berechneter zeitlicher Verlauf a) der im Resonator gespeicherten Energie, b) der elektrischen Feldstärke im Resonator, c) der Leistungsübertragung auf die Elektronen und d) der mittleren Elektronenenergie im Plasma. Parameter s. Text.

Vereinfachung ist legitim, da in den ersten 200 ns im Experiment mit rms-Feldern unter etwa 1.5 MVm^{-1} die Ionisationsraten so gering sind, dass sie

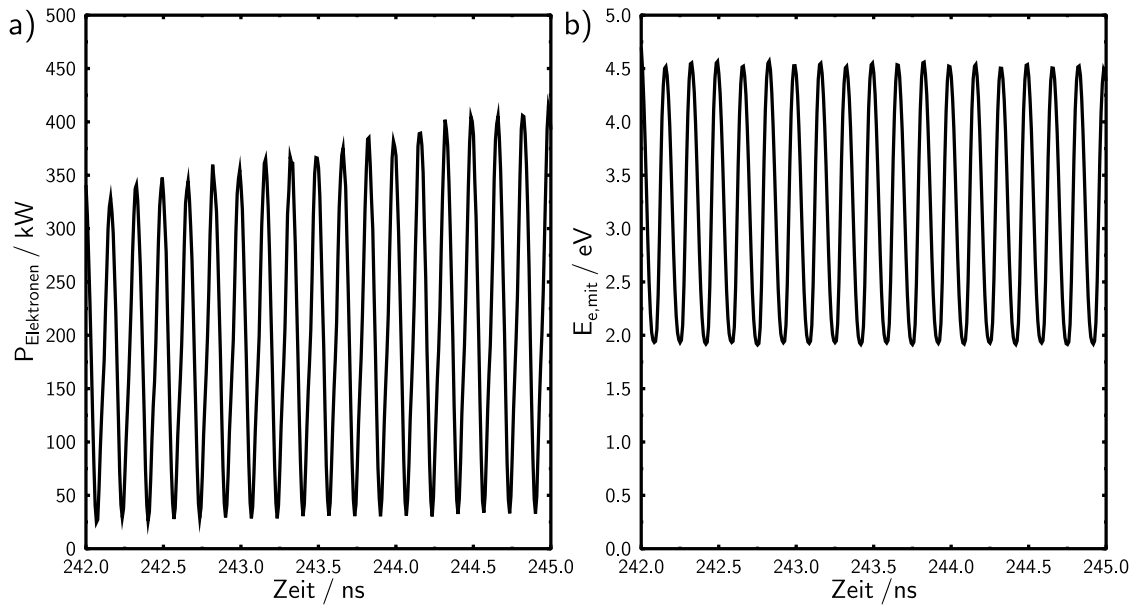


Abbildung 5.24: Ausschnitte aus den in Abb. 5.23 gezeigten berechneten zeitlichen Verläufen a) der Leistungsübertragung auf die Elektronen und b) der mittleren Elektronenenergie im Plasma. Parameter s. Text.

für die Ausbildung der Lawine ohne Bedeutung sind. Im Experiment beobachtet man, dass die angebotene Mikrowelle nahezu vollständig reflektiert wird, nachdem die Lawinenbildung eingesetzt hat. In der Rechnung wird diesem Verhalten dadurch Rechnung getragen, dass die Leistungseinkopplung über eine Zeitspanne von 20 ns linear auf Null heruntergefahren wird. Dabei wurde mit der Reduktion der Leistungseinkopplung nach $t = 240$ ns begonnen. Die mittlere Leistungsdissipation im Plasma beträgt dann rund 160 kW, vgl. Abb. 5.23c.

Zunächst steigt die Energie im Resonator nahezu linear an, s. Abb. 5.23a, da die Wandverluste im Vergleich zur Leistungseinkopplung gering sind und die Verluste in der Elektronenwolke sogar etliche Größenordnungen unter der Leistungseinkopplung liegen. Mit wachsendem Feld im Resonator beginnt die Elektronenwolke jedoch immer schneller zu wachsen, s. Abb. 5.25a. Parallel dazu steigt die mittlere Elektronenenergie an (s. Abb. 5.23d) und damit auch die pro Elektron und Zeiteinheit durch Stöße

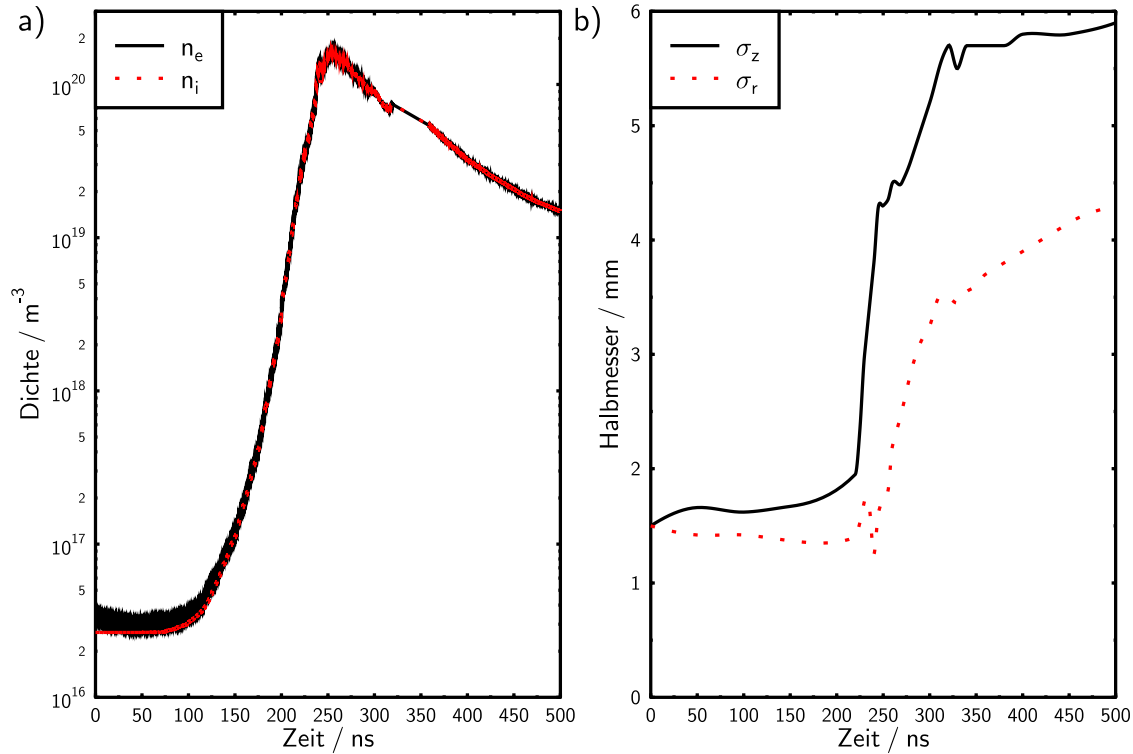


Abbildung 5.25: a) Zeitlicher Verlauf der maximalen Elektronen- und Ionendichte im Plasma. b) Zeitliche Entwicklung der Ausdehnung der Ladungsverteilung in z - und r -Richtung. Dargestellt ist der Abstand vom Zentrum, in dem die Elektronendichte auf den e -ten Teil der maximalen Elektronendichte abgeklungen ist. Parameter s. Text.

auf Schwerteilchen übertragene Energie. Da die Energierelaxationsrate in derselben Größenordnung wie die Frequenz der Mikrowelle liegt (vgl. Diskussion in Kap. 4.1.1), variiert die EEVF mit dem äußeren Feld und weicht erheblich von einer Maxwellverteilung ab, s. Abb. 5.24b und 5.26. Dadurch bedingt variiert auch die Verlustleistung der Elektronen durch Stöße mit Schwerteilchen, s. Abb. 5.24a.

Durch die anwachsende Elektronenlawine und steigende mittlere Elektronenenergie beginnt sich die Energiedissipation im Plasma etwa ab $t = 220$ ns merklich auf die Energiebilanz des Resonators auszuwirken,

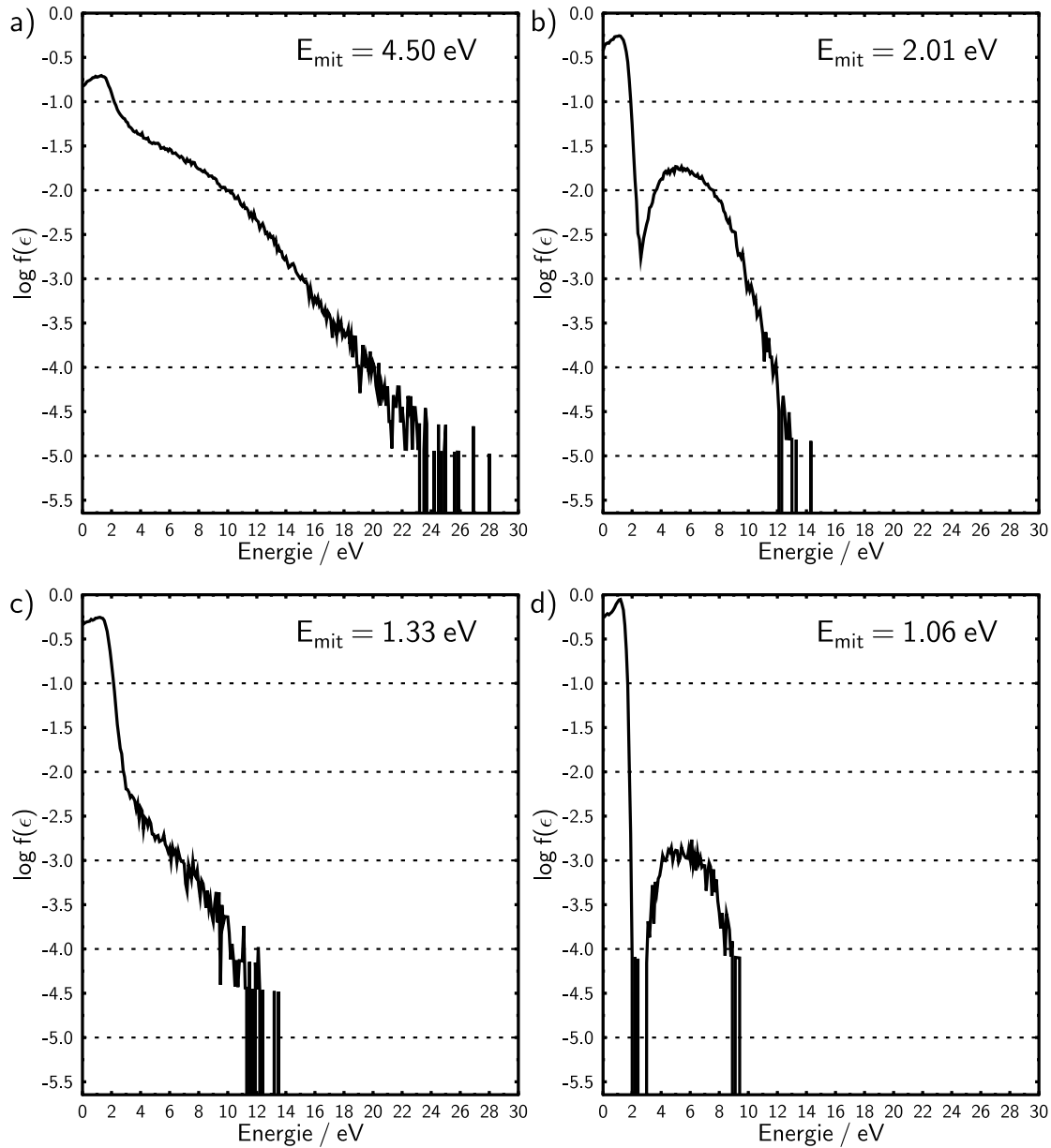


Abbildung 5.26: Berechnete Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) im Plasma zur Zeit $t = 245$ ns a) während des Maximums des äußeren Feldes und b) während des Nulldurchgangs. Parameter s. Text.

s. Abb. 5.23a und c. Das Plasma ist zu diesem Zeitpunkt noch annähernd kugelförmig, vgl. Abb. 5.20b, der Einfluss der Elektronendichte führt jedoch in dieser Phase bereits zu Veränderungen der lokalen elektrischen

Feldstärke von über 100 kVm^{-1} . Die wachsende Dissipation im Plasma leitet zusammen mit der Reduktion der Leistungseinkopplung den Zusammenbruch des Feldes im Resonator ab etwa $t = 245 \text{ ns}$ ein. Der spätere Zeitpunkt des Zusammenbruchs im Experiment $t \approx 400 \text{ ns}$ ist durch die niedrigere Leistungseinkopplung in der Anfangsphase der Resonatoraufladung bedingt (s.o.).

Das Plasma weist zu diesem Zeitpunkt bereits eine merkliche Abweichung von der Kugelform auf, s. Abb. 5.21a und die maximale Elektronendichte erreicht mit $n_e \approx 1.6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ bereits annähernd den Maximalwert von $n_e = 1.8 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ zur Zeit $t = 255 \text{ ns}$. Mit Gl. 3.47 aus Kap. 3.4 lässt sich die Länge, auf der sich der Leistungsfluss der Welle durch Absorption im Plasma auf den e -ten Teil reduziert hat, auf rund 2 cm abschätzen. Es muss allerdings bedacht werden, dass das Plasma nur einen sehr kleinen Teil des Resonatorvolumens ausfüllt und so die Welle dennoch zahlreiche Male im Resonator umlaufen kann. Das elektrische Feld weicht lokal erheblich vom äußeren Feld ab. Während des Maximums des äußeren Feldes (Phase $\phi = 0$, s. Abb. 5.22a) ist es an den Polen des Plasmoids in Feldrichtung um bis zu 60% erhöht, wodurch es in diesen Bereichen zu verstärkter Ionisation kommt. Während des Nulldurchgangs des äußeren Feldes (Phase $\phi = \pi/2$, s. Abb. 5.22b) werden immer noch Feldstärkewerte von gut der Hälfte des Scheitelwertes des äußeren Feldes beobachtet. Als Folge davon wächst das Plasma stark anisotrop. Definiert man die halben Ausdehnungen des Plasmas in r - und z -Richtung durch die Länge, auf der die Elektronendichte in r - bzw. z -Richtung auf den e -ten Teil der maximalen Elektronendichte abgefallen ist, so wächst das Verhältnis s_z/s_r zwischen $t \approx 220 \text{ ns}$ und $t \approx 250 \text{ ns}$ von etwa 1.2 auf etwa 3 an. Die Ausdehnung in r -Richtung bleibt dabei annähernd konstant bei 1.5 mm . Für das zügige weitere Anwachsen beider Halbmesser nach dem Einsatz des Feldzusammenbruchs ist vorwiegend die Abnahme der maximalen Elektronendichte durch Rekombination und Diffusion verantwortlich, wodurch die $n_{e,\text{max}}/e$ -Isodensite weiter nach außen rückt. In den äußeren Bereichen des Plasmas erfolgt die Rekombination aufgrund der niedrigeren Elektronendichte langsamer.

Bedingt durch das im weiteren Verlauf wieder sinkende elektrische Feld fällt auch die mittlere Elektronenenergie ab. Die zunächst durch Ionisationsprozesse weiter anwachsende Elektronenlawine erhöht die Energiedissipation im Plasma jedoch vorerst noch weiter und beschleunigt den Zusammenbruch des Feldes.

Wenn das äußere Feld nach $t = 312$ ns etwa $E_{\text{rms}} = 1600 \text{ kVm}^{-1}$ unterschritten hat, überwiegen die Elektronenverluste durch Rekombination die Ionisation und sowohl die Elektronenzahl als auch die Dissipation im Plasma beginnen wieder zu sinken. Insgesamt enthält das Plasma zu diesem Zeitpunkt rund $2.4 \cdot 10^{13}$ Elektronen und Ionen.

Zu diesem Zeitpunkt zeigt sich bereits eine deutliche Einbuchtung des Plasmas auf der z -Achse, s. Abb. 5.21b. Ein solches Verhalten ist auch andeutungsweise bei den Modellierungsergebnissen in [59] zu erkennen, eine Erklärung dafür wird jedoch nicht gegeben. Als Gas wurde hier allerdings Luft verwendet und die zeitlich konstante Amplitude des Feldes liegt mit $\hat{E} = 6 \text{ MVm}^{-1}$ etwa doppelt so hoch wie in der hier beschriebenen Rechnung.

Eine mögliche Erklärung liegt in der ponderomotorischen Kraft auf die Elektronen [17]

$$\mathbf{F}_{\text{pond}} = -\frac{e^2}{2\omega^2 m_e} \nabla (\text{Re } \varepsilon_r |E|^2). \quad (5.4)$$

Diese bewirkt eine Drift der Elektronen in Richtung niedriger werdender mittlerer Energiedichte des elektrischen Feldes. Die ponderomotorische Kraft auf die Ionen ist wegen ihrer gegenüber den Elektronen größeren Masse vernachlässigbar. In Abb. 5.27 ist die räumliche Verteilung des über eine Periode gemittelten Wertes von $|E|^2$ zur Zeit $t = 230$ ns dargestellt. Er erreicht am Rand des Plasmas auf der z -Achse sein Maximum. Neben einer Kraft entlang der z -Achse spüren die Elektronen auch eine solche in radialer Richtung. Die Kraft auf ein einzelnes Elektron kann mit Gl. 5.4 und einem maximalen Gradienten von $10^{16} \text{ V}^2\text{m}^{-3}$ nach oben abgeschätzt werden zu $F_{\text{pond}} \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ N}$. Daraus ergibt sich eine Driftgeschwindigkeit $\mathbf{v}_{\text{dr}} = \frac{\mathbf{F}}{m_e \nu_m}$ [71] in radialer Richtung von etwa 140 kms^{-1} , wobei $\nu_m = 3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ verwendet wurde. Diese kann die beobachteten Effekte

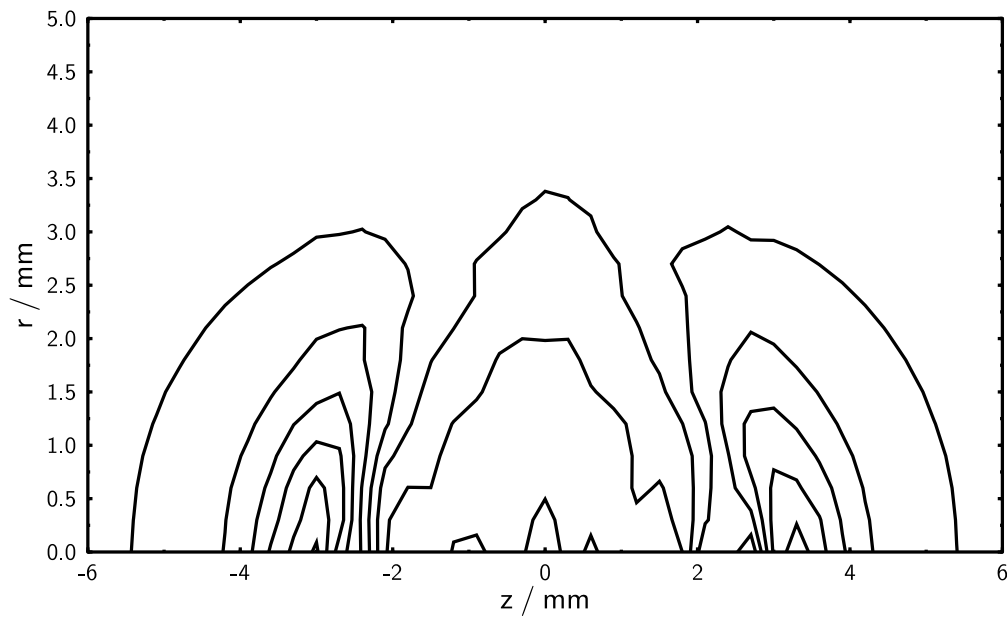


Abbildung 5.27: Berechnete Verteilung des über eine Mikrowellenperiodendauer gemittelten Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke zur Zeit $t = 230$ ns. Gezeigt sind Isodensiten. Die Zahlenwerte sind mit $10^{12} \text{ V}^2\text{m}^{-2}$ zu multiplizieren. Parameter s. Text.

erklären, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass die Drift rasch durch die sich aufbauenden Raumladungsfelder gebremst wird.

Vergleich mit dem Experiment

Die Rechnungen ergeben eine dem Experiment vergleichbare Zündfeldstärke, bei der die durch die Elektronenlawine bedingten Verluste die Energieeinkopplung in den Resonator überwiegen. Die radiale Ausdehnung des Plasmas von einigen mm deckt sich mit den Beobachtungen für die erste Zündung in Stickstoff (vgl. Abb. 5.17). Ein Vergleich der Längsausdehnung ist nicht möglich, da die Beobachtung nur in z -Richtung erfolgte. Eine erhebliche Diskrepanz zwischen Experiment und Rechnung ergibt

sich in der Phase nach Einsetzen des Feldzusammenbruchs. Während sich der Abfall der Feldstärke aufgrund der sinkenden Elektronenenergie und -anzahl in der Rechnung verlangsamt und die Feldstärke 250 ns nach Einsetzen des Zusammenbruchs etwa 35 % des Maximalwertes erreicht (Abb. 5.23b), beobachtet man im Experiment einen Abfall auf etwa 10 % des Maximalwertes bereits 110 ns nach Beginn des Zusammenbruchs (vgl. Abb. 5.14a). Der sich auch bei niedrigen Feldstärkewerten weiter fortsetzende rasche Abfall des elektrischen Feldes im Experiment lässt sich nur dadurch erklären, dass die Zahl der Elektronen im Plasma durch Elektronen produzierende Prozesse zunächst nicht abnimmt oder sogar noch anwächst. In der Tat belegen die Ergebnisse des nulldimensionalen Modells eine annähernd konstante Elektronendichte während der dem Durchschlag folgenden 20 μs , s. Abb. 5.30. Verantwortlich hierfür sind Reaktionen von elektronisch angeregten Stickstoffmolekülen, die N_4^+ und Elektronen nachliefern (vgl. Gl. 5.5). Diese Prozesse werden im hier verwendeten Zündmodell jedoch nicht berücksichtigt.

Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeiten

Es gibt zahlreiche Arbeiten, die sich mit der Entstehung filamentartiger Strukturen in HF-Entladungen beschäftigen (vgl. Literaturangaben am Anfang von Kap. 5.2.2), wobei sich die zugrundeliegenden Bedingungen jedoch teilweise erheblich von den hier vorliegenden unterscheiden. Die beste Vergleichsmöglichkeit bietet [59]. Druck ($p = 100 \text{ kPa}$) und Mikrowellenfrequenz ($f = 3.3 \text{ GHz}$) stimmen gut mit den hier vorliegenden Bedingungen überein. Allerdings bezieht sich die Arbeit auf Luft und das zeitlich konstante äußere Feld liegt mit $\hat{E} = 6 \text{ MVm}^{-1}$ etwa doppelt so hoch wie in der hier beschriebenen Rechnung. Es wird ebenfalls eine räumlich gaußförmige Elektronendichteverteilung gemäß Gl. 5.3 angesetzt mit $n_0 = 10^{15} - 10^{18} \text{ m}^{-3}$, jedoch einer erheblich kleineren Abklinglänge von $s = 0.1 \text{ mm}$. Die hohe Feldstärke beschleunigt den Ionisierungsprozess, so dass bereits nach $t = 5.1 \text{ ns}$ im Zentrum eine Elektronendichte von fast 10^{21} m^{-3} erreicht wird. Das anisotrope Wachstum ist zu diesem Zeitpunkt mit einem Verhältnis von ca. $s_z/s_r \approx 6$ ausgeprägter als in der hier

vorliegenden Rechnung ($s_z/s_r \approx 3$).

Erweiterung des Modells

Um den im Experiment beobachteten raschen Abfall der elektrischen Feldstärke bis auf ein Zehntel des Maximalwerts beschreiben zu können, ist die detaillierte Bilanzierung der wichtigsten angeregten Spezies und Reaktionen zwischen diesen erforderlich. Die Erklärung der Entstehung von Filamenten während der zweiten Zündung in Stickstoff erfordert ferner die Berücksichtigung von Magnetfeldern, um den Dichtebereich jenseits von 10^{21} m^{-3} erschließen zu können. Wünschenswert wäre ebenfalls die Integration der Strahlung in das Modell, welche in DC-Feldern entscheidend an der Entstehung eines Streamers beteiligt ist.

5.2.3 Temperaturen und Dichten in der 3.0 GHz-Entladung

Plasmen in reinem Stickstoff

Die vibratorische Anregung spielt in einem reinen Stickstoffplasma eine zentrale Rolle, da die Energieschwellen für elektronische Anregung (6.17 eV), Dissoziation (9.80 eV) und Ionisation (15.6 eV) verglichen mit der Anregungsenergie der unteren Vibrationsniveaus ($v = 1$: 0.29 eV) sehr hoch liegen. Darüber hinaus besitzt der vibratorisch angeregte Stickstoff in einem reinen Stickstoffplasma eine hohe Lebensdauer, da die Kopplung an die Translation (V-T-Stöße) sehr gering ist.

In Abb. 5.28 ist der gemessene und berechnete Verlauf der Vibrations-temperatur dargestellt. Der wesentliche Teil der Energieeinkopplung ist bereits nach 100 ns abgeschlossen (Durchbruch im Resonator). Der etwa bis $3.5 \mu\text{s}$ andauernde Restpuls koppelt nur noch zu einem sehr kleinen Teil in den Resonator ein und trägt mit weniger als 10 mJ zur gesamten eingekoppelten Energie von rund 75 mJ bei. Die Vibrationstemperatur steigt erst $5 \mu\text{s}$ nach dem Puls auf ihren höchsten Wert von 3000 K an und fällt danach mit einer Abklingzeit von etwa 20 ms ab. Die Rechnung lie-

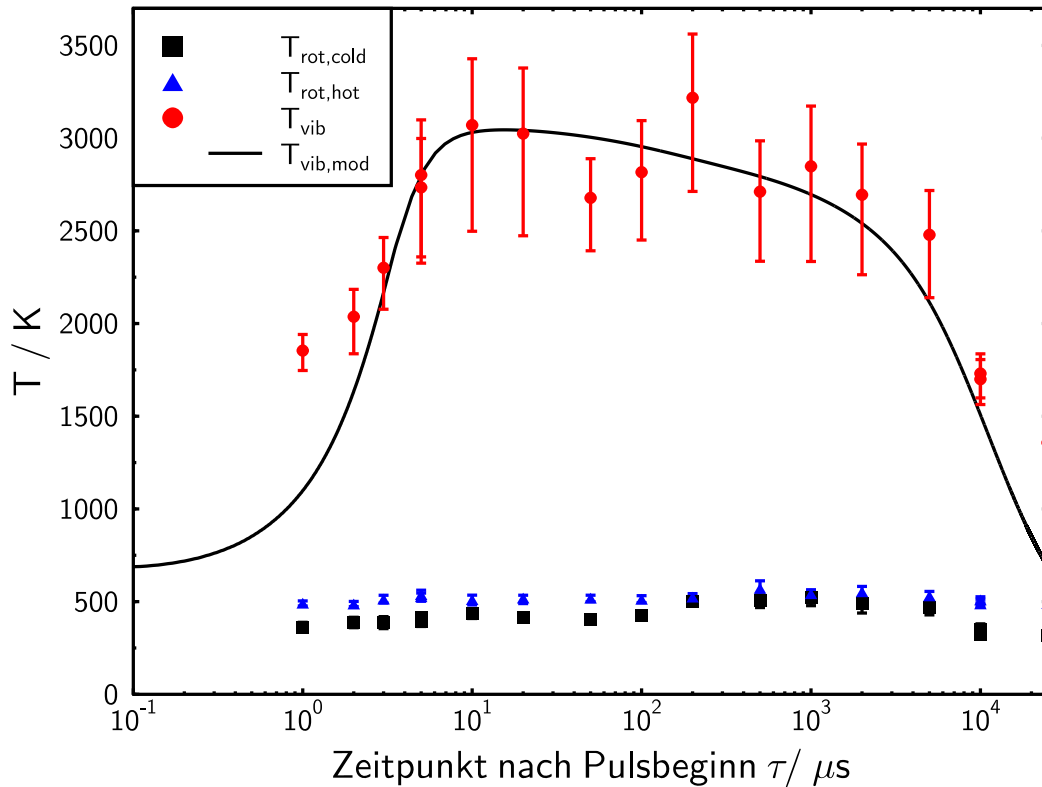


Abbildung 5.28: Vergleich der gemessenen und berechneten Rotations(Gas)- und Vibrationstemperatur während eines Pulses in der 3.0 GHz-Entladung in reinem Stickstoff. Die Rotationstemperatur wurde sowohl aus den Linien des Cold-Bands ($v = 0 \rightarrow v = 1$) als auch aus denen des ersten Hot-Bands ($v = 1 \rightarrow v = 2$) bestimmt, die Vibrationstemperatur aus dem Besetzungsverhältnis beider Bänder. Die Repetitionsfrequenz beträgt 40 Hz, die Energieeinkopplung 75 mJ pro Puls.

fert eine Abklingzeit von nur rund 10 ms. Letztere wird maßgeblich durch die gewählte Abregungswahrscheinlichkeit an der Wand bestimmt, die hier auf 0.08 gesetzt wurde. Die in der Literatur angegebenen Abregungswahrscheinlichkeiten variieren in weiten Bereichen. Eine gute Übereinstimmung der Abklingzeiten wird unter Verwendung von einer Abregungswahrscheinlichkeit $\gamma = 0.005$ aus [32] erzielt, vgl. Kap. 4.1.2, welche deshalb für alle

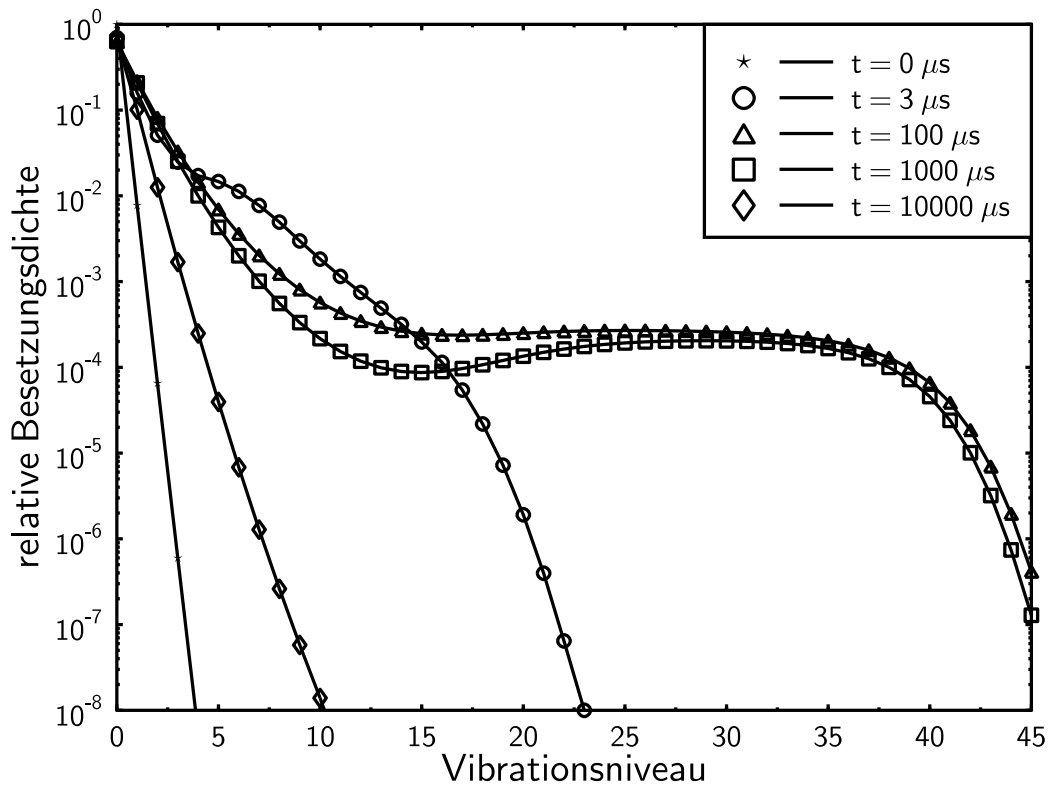


Abbildung 5.29: Berechnete zeitliche Entwicklung der momentanen Besetzungsdichte der Vibrationsniveaus während eines Pulses in der 3.0 GHz-Entladung. Die Repetitionsfrequenz beträgt 40 Hz, die Energieeinkopplung 75 mJ pro Puls.

weiteren Rechnungen verwendet wurde.

Die Vibrationstemperatur wurde hier – wie bereits in Kap. 3.2.8 beschrieben – lediglich über das Besetzungsverhältnis der Niveaus $v = 0$ und $v = 1$ definiert. Eine einheitliche Besetzungstemperatur der vibratorischen Zustände kann nicht eingeführt werden, da die Besetzung der Vibrationsniveaus erheblich von der Boltzmannverteilung abweicht. Zur Zeit $t = 0$ liegt eine Boltzmannverteilung vor. In der in Abb. 5.29 gewählten einfach logarithmischen Darstellung ergibt sich eine gerade Linie. Zur Zeit $t = 10$ ms ist dies näherungsweise wieder der Fall. Dazwischen zeigt sich eine starke Überbesetzung höherer Vibrationsniveaus. Rund 1 ms nach

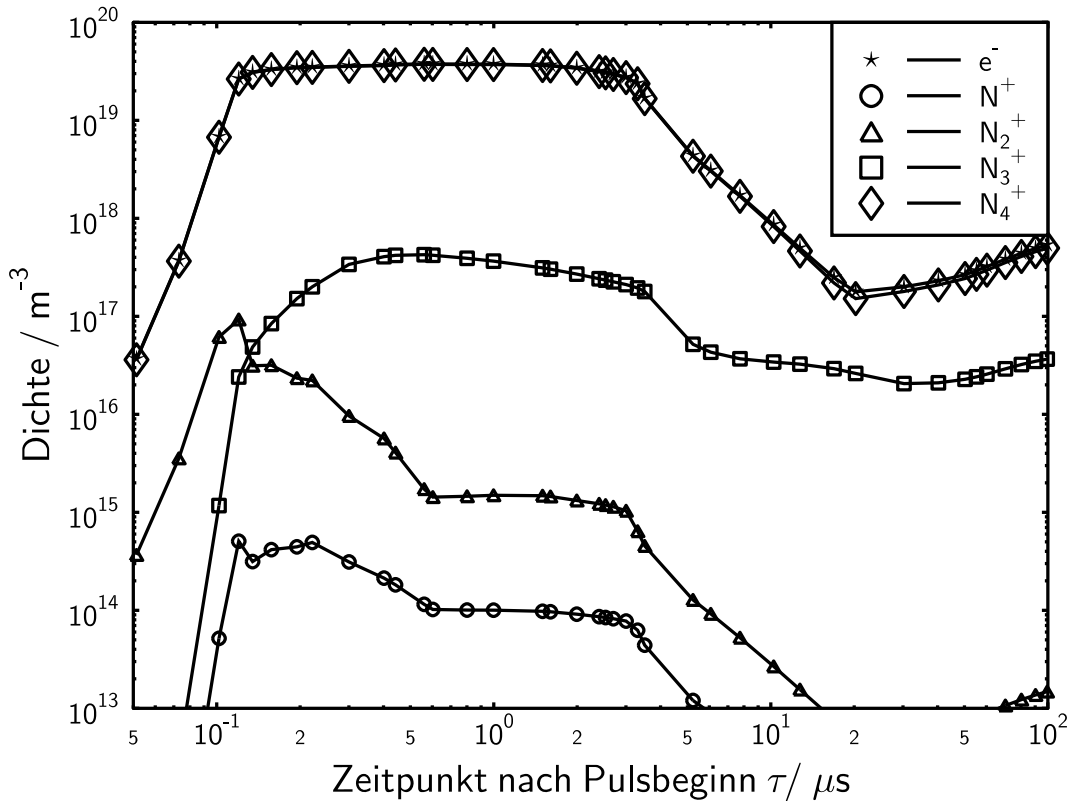


Abbildung 5.30: Modellierter zeitlicher Entwicklung der Dichten der wichtigsten Ladungsträger während eines Pulses in der 3.0 GHz-Entladung in reinem Stickstoff. Die Repetitionsfrequenz beträgt 40 Hz, die Energieeinkopplung 75 mJ pro Puls. Man beachte, dass die Verläufe von n_e und $n_{N_4^+}$ fast deckungsgleich sind.

Pulsende kommt es sogar zu einer leichten Besetzungsinversion im Bereich $v = 15 \dots 30$ (s. Abb. 5.29). Dieses Verhalten ist das Resultat einer starken V-V-Kopplung, die zu einem ausgeprägten “Leiterklettern” der Vibrationszustände führt. Dabei verliert ein vibratorisch niedriger angeregtes N_2 -Molekül ein Vibrationsquant an ein höher angeregtes Molekül. Dieser Prozess ist gegenüber dem Umkehrprozess begünstigt, da die Vibrationsniveaus mit wachsender Vibrationsquantenzahl energetisch immer dichter beieinander liegen.

Bei der Ionisation von N_2 entsteht zunächst N_2^+ , welches sich jedoch in-

nerhalb weniger Nanosekunden an ein weiteres N_2 -Molekül unter Bildung von N_4^+ anlagert. N_4^+ ist mit einem Anteil von 99 % der Elektronendichte während des Pulses und über 90 % im Afterglow das klar dominierende positive Ion in der Entladung, s. Abb. 5.30. Der Rest der positiven Ladungsträger besteht während der Durchschlags-Phase bis etwa 100 ns im Wesentlichen aus N_2^+ , im weiteren Verlauf aus N_3^+ , dessen Bildung einige 100 ns benötigt.

Dominierende elektronisch angeregte neutrale Spezies ist das $\text{N}_2(\text{A})$ (s. Abb. 5.31) mit einer Dichte von rund $2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$, was etwa einem Promille der Grundzustandsdichte entspricht. Für die Reduktion von Stickoxiden sind jedoch atomarer Stickstoff sowie $\text{N}_2(\text{a}')$ von großer Bedeutung, da sie unmittelbar NO zersetzen können. Beide erreichen Dichten von mehr als 10^{21} m^{-3} ; dies ist die Größenordnung typischer NO-Dichten. Allerdings beträgt die Abklingzeit für $\text{N}_2(\text{a}')$ lediglich rund 10 μs , so dass kein hoher Beitrag zum NO-Abbau zu erwarten ist. Die Lebensdauer des atomaren Stickstoffs liegt hingegen mit einigen Millisekunden auf einer Zeitskala, auf der chemische Prozesse typischerweise ablaufen. Der starke Wiederanstieg der Dichte des atomaren Stickstoffs im Grundzustand rund 8 μs nach dem Puls resultiert aus der Relaxation von $\text{N}(^2\text{P})$, welches sich im frühen Afterglow bildet. Eine unmittelbare Folge der im Afterglow wieder ansteigenden Dichte von N im Grundzustand ist die Produktion von elektronisch angeregten N_2 -Molekülen durch Rekombination von N-Atomen, wodurch ihre Dichten ebenfalls anwachsen.

Plasmen in Gasgemischen

In der gepulsten 2.46 GHz-Entladung führt die Beimischung von O_2 und NO zu einem Anstieg der Gastemperatur auf rund 1000 K, wodurch es zu merklicher NO_x -Bildung kommt und keine Reduktion mehr möglich ist. In der 3.0 GHz-Entladung übersteigt die Gastemperatur hingegen 500 K nicht, s. Abb. 5.32, so dass es nicht zu thermischer NO-Bildung kommen kann.

Die vibratorische Anregung des Stickstoffs wird auch hier wie in der 2.46 GHz-Entladung durch Sauerstoff abgeregt, dennoch liegt die Vibra-

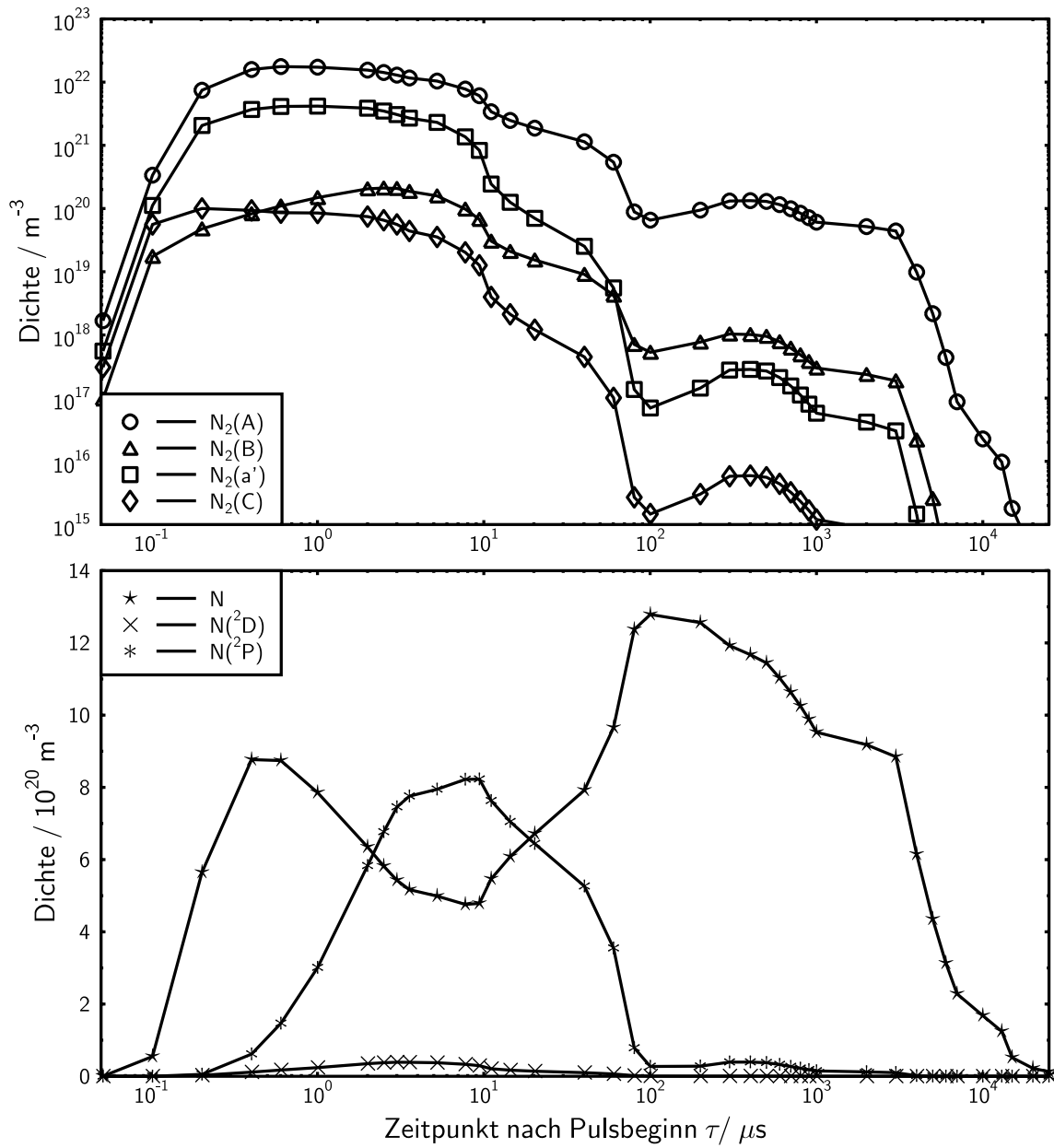


Abbildung 5.31: Modellierte zeitliche Entwicklung der Dichten elektronisch angeregter Stickstoffmoleküle und –atome sowie der Stickstoffatome im Grundzustand während eines Pulses in der 3.0 GHz–Entladung. Parameter: $\phi_{\text{N}_2} = 15 \text{ slm}$, $\nu_{\text{Rep}} = 40 \text{ Hz}$, $W_{\text{Puls}} = 75 \text{ mJ}$

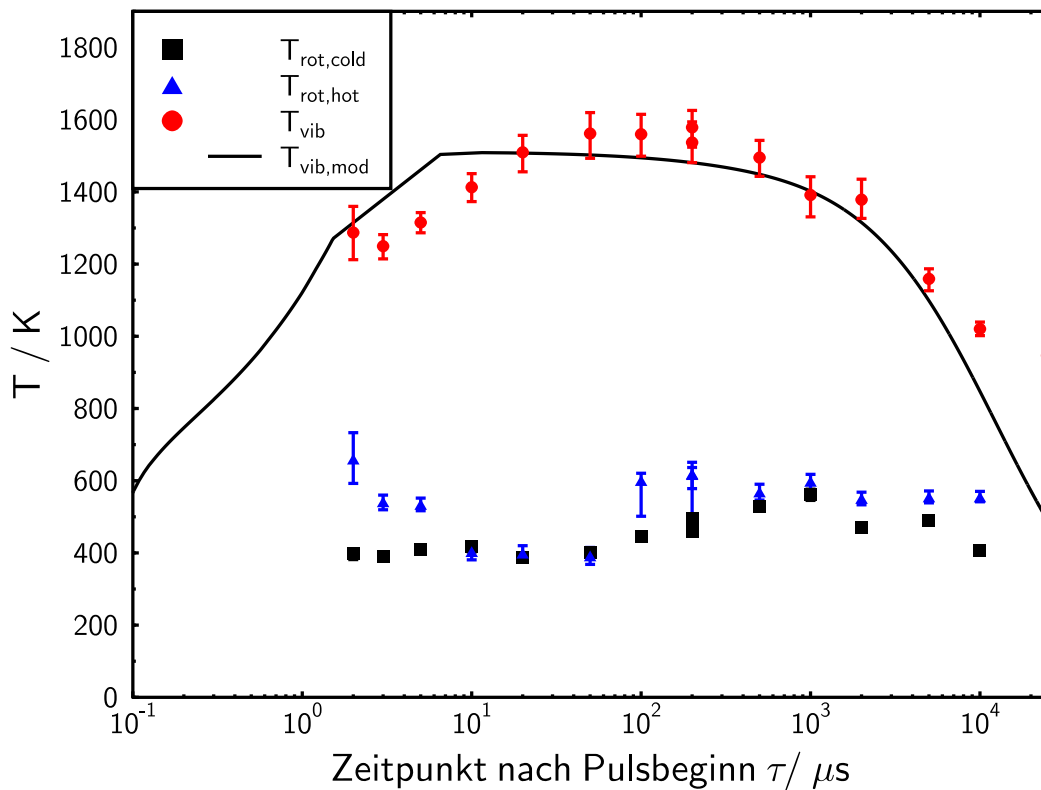


Abbildung 5.32: Vergleich der berechneten und gemessenen zeitlichen Entwicklung der Rotations(Gas)- und Vibrationstemperatur während eines Pulses in der 3.0 GHz-Entladung in einem Gemisch aus 5 % O_2 und 500 ppm NO in N_2 . Die Rotationstemperatur wurde sowohl aus den Linien des Cold-Bands als auch aus denen des ersten Hot-Bands bestimmt, die Vibrationstemperatur aus dem Besetzungsverhältnis beider Bänder. Die Repetitionsfrequenz beträgt 40 Hz, die mittlere Energieeinkopplung 520 mJ pro Puls und die Pulsdauer $3.5 \mu\text{s}$.

tionstemperatur mit bis zu 1800 K sehr viel deutlicher über der Gastemperatur.

Die gegenüber der 2.46 GHz-Entladung niedrigere Gastemperatur erklärt sich durch die erheblich kürzere effektive Pulsdauer in Verbindung mit einer moderaten Wiederholrate. Die Mikrowellenenergie wird während der Pulsdauer fast ausschließlich von den Elektronen aufgenommen, die dann

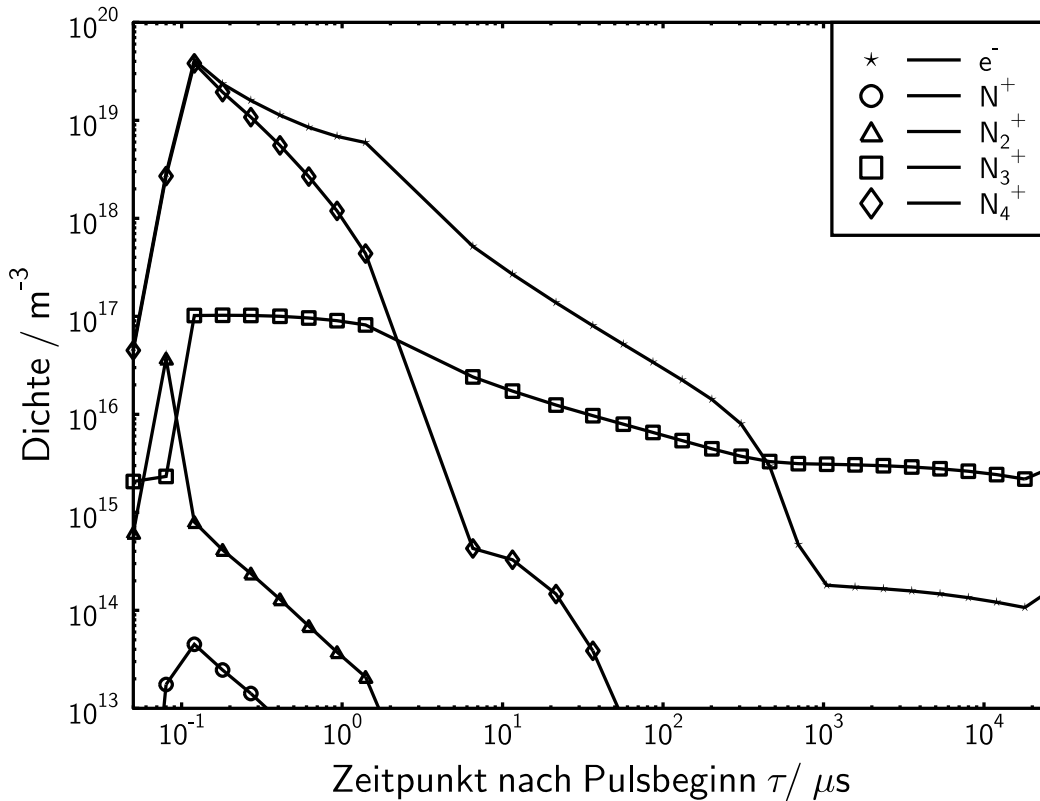
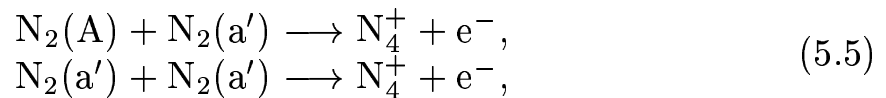


Abbildung 5.33: Berechnete zeitliche Entwicklung der Dichten der wichtigsten Ladungsträger während eines Pulses in der 3.0 GHz-Entladung in einem Gemisch aus 5 % O_2 und 500 ppm NO in N_2 . Die Repetitionsfrequenz beträgt 40 Hz, die Energieeinkopplung 520 mJ pro Puls.

durch Stöße auf die Schwerteilchen übertragen wird. Aufgrund der fast fünf Größenordnungen höheren Masse der Schwerteilchen im Vergleich zu den Elektronen bedarf es dazu sehr vieler elastischer Stöße. Darüber hinaus haben die im Vergleich zur 2.46 GHz-Entladung höheren Feldstärken eine höhere mittlere Elektronenenergie zur Folge, wodurch sich der Anteil der inelastischen Stöße erhöht und somit ein zunehmender Anteil der eingekoppelten Energie für die Bildung angeregter Spezies verwendet wird. So ist z.B. die gegenüber der 2.46 GHz-Entladung erhöhte Vibrationstemperatur eine unmittelbare Folge der erhöhten mittleren Elektronenenergie und -dichte in der Entladung.

Auch im sauerstoffhaltigen Gasgemisch ist in der Zündphase zunächst N_4^+ das dominierende Ion, s. Abb. 5.33. Sobald das Feld im Restpuls reduziert ist, beginnt seine Dichte im Gegensatz zum Plasma in reinem Stickstoff (s. Abb. 5.30) jedoch zu fallen, da nur noch wenig N_2^+ durch Elektronenstöße produziert wird, wodurch durch Rekombination verlorengegangenes N_4^+ nachgebildet werden kann. In reinem Stickstoff stellen die Reaktionen



einen wichtigen Kanal dar, der N_4^+ nachliefert. Im Gemisch liegen die Dichten von $N_2(A)$ und $N_2(a')$ jedoch rund eine Größenordnung niedriger, vgl. Abb. 5.31 und Abb. 5.34. Die N_3^+ -Dichte sinkt bis zum Beginn des nächsten Pulses nur um den Faktor 40 ab und liegt rund $1 \mu s$ nach Pulsende über der N_4^+ -Dichte und im späten Afterglow ($t > 0.5 \text{ ms}$) bis zu einer Größenordnung über der Elektronendichte. Die positive Ladung wird in dieser Phase der Entladung durch O_2^- kompensiert.

Dominierende elektronisch angeregte Spezies ist auch hier das $N_2(A)$ (s. Abb. 5.34) mit einer Dichte von rund $3 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Der für die Reduktion von Stickoxiden wichtige atomare Stickstoff sowie $N_2(a')$ erreichen jeweils eine Dichte von etwa $7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ entsprechend etwa 35 ppm. $N_2(a')$ wird im Gasgemisch jedoch stark abgeregt, so dass seine Dichte bereits während des Restpulses um fast zwei Größenordnungen fällt und so für den NO-Abbau irrelevant ist. Die Dichte des atomaren Stickstoffs fällt hingegen erst auf einer Zeitskala von einigen Millisekunden, so dass NO-Abbau gemäß



erfolgen kann.

Die elektronisch angeregten Zustände des atomaren Stickstoffs $N(^2P)$ und $N(^2D)$ werden ebenfalls stark abgeregt, spielen jedoch – im Gegensatz zum Plasma in reinem Stickstoff – nur eine untergeordnete Rolle.

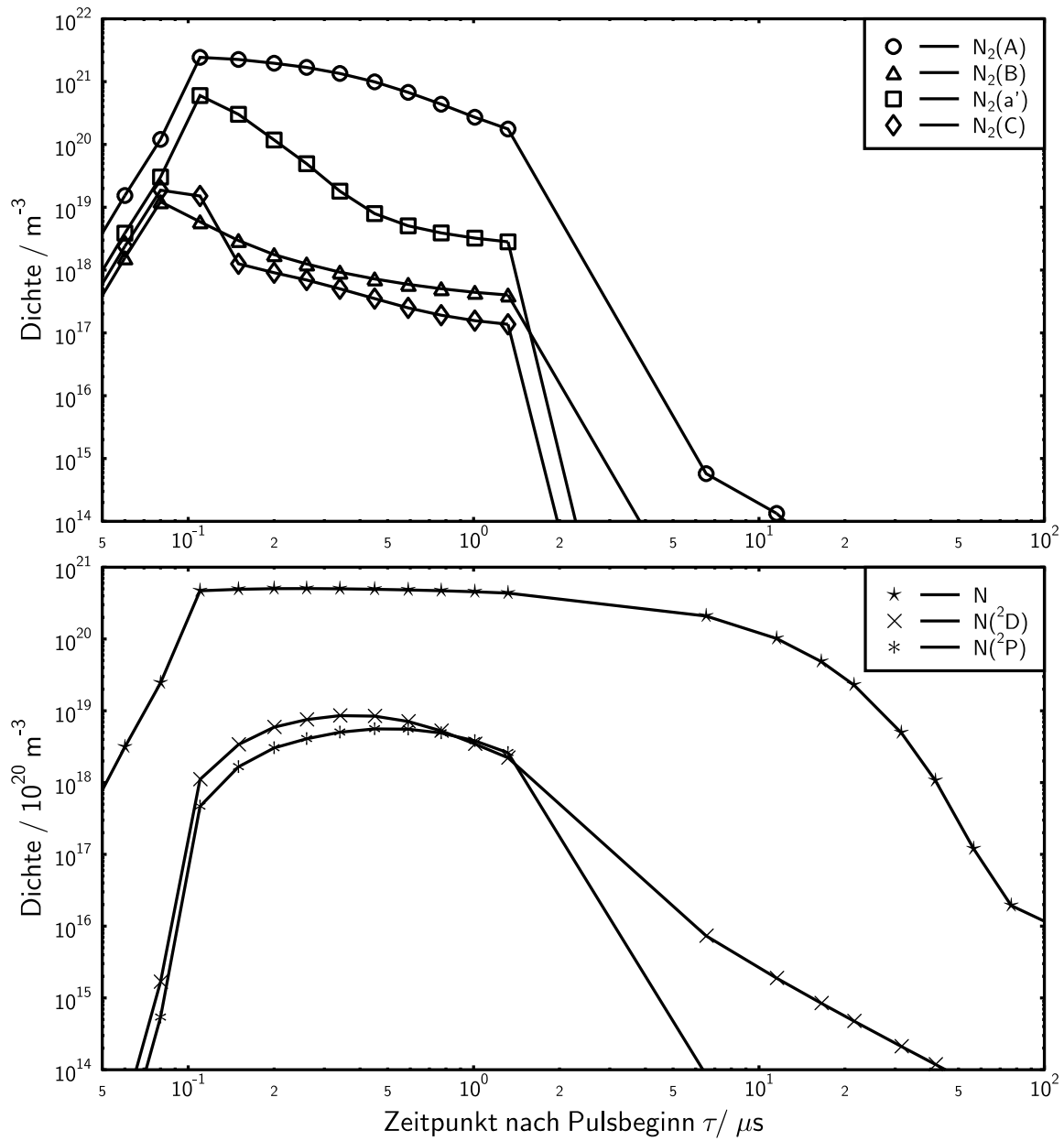


Abbildung 5.34: Modellierte zeitliche Entwicklung der Dichten elektronisch angeregter Stickstoffmoleküle und –atome sowie der Stickstoffatome im Grundzustand während eines Pulses in der 3.0 GHz–Entladung in einem Gemisch aus 5 % O_2 und 500 ppm NO in N_2 . Parameter: $\phi = 15 \text{ slm}$, $\nu_{\text{Rep}} = 40 \text{ Hz}$, $W_{\text{Puls}} = 520 \text{ mJ}$

5.2.4 Stickoxidreduktion

Die 3.0 GHz-Entladung bietet mit ihrer niedrigen Gastemperatur mit Werten unter 500 K und gleichzeitig einer mittleren Elektronenenergie von rund 4 – 5 eV bessere Voraussetzungen für effiziente Stickoxidminderungen als die 2.46 GHz-Entladung.

Im Gegensatz zur 2.46 GHz-Entladung lassen sich selbst in sauerstoffhaltigen Gemischen Reduktionen erzielen. Die erzielbare Reduktion nimmt allerdings mit wachsendem O₂-Anteil rasch ab, bis schließlich oberhalb etwa 10 % O₂ keine Reduktion mehr möglich ist (s. Abb. 5.35). Bei Sauerstoffkonzentrationen unter etwa 5 % hat auch die Führung der Gasströmung maßgeblichen Einfluss auf die Reduktion (s. auch Kap. 2.2.2). Die Verwendung einer Düse mit 4 oder 8 Düsenlöcher bewirkt in sauerstofffreien Gemischen eine Verdopplung der Reduktion gegenüber einer Düse mit 2 Löchern. Mit wachsender Sauerstoffbeimischung schwindet dieser Vorteil jedoch. Die Verwendung der mittels der Software *CFD-ACE* optimierten 8-Loch-Düse ermöglicht die höchsten absoluten Reduktionen, wobei auf die Umkehrströmung verzichtet werden kann. Dies ist insofern ein Vorteil, da letztere den möglichen Bereich für den Durchfluss auf Werte unterhalb etwa 8 slm begrenzt, ohne diese jedoch Flüsse bis zu 60 slm möglich sind. So entspricht die relative Reduktion mit der 8-Loch-Düse zwar weitgehend der der 4-Loch-Düse mit Umkehrströmung, jedoch wird diese mit der 8-Loch-Düse auch noch bei einem 2.5 fach höherem Fluss erzielt. In Kap. 5.2.2 wurde gezeigt, dass das Plasma filamentartige Strukturen aufweist, die von einem diffusen Halo umgeben sind, der sich über den gesamten Rohrquerschnitt erstreckt. Letzterer dürfte der Grund dafür sein, dass die Verwendung der Umkehrströmung keine weiteren Verbesserungen bringt, da der diffuse Halo eine vollständige Behandlung des Gases bewirkt.

Neben der geringen Gastemperatur in der 3.0 GHz-Quelle finden die erzielbaren Reduktionen ihre Begründung in der erhöhten mittleren Elektronenenergie und der daraus resultierenden, im Vergleich zur O-Produktion erhöhten N-Produktion. Das Modell sagt für Sauerstoffgehalte ab etwa 2 % etwas höhere Reduktionen voraus als die Messung mit der 8-Loch-Düse

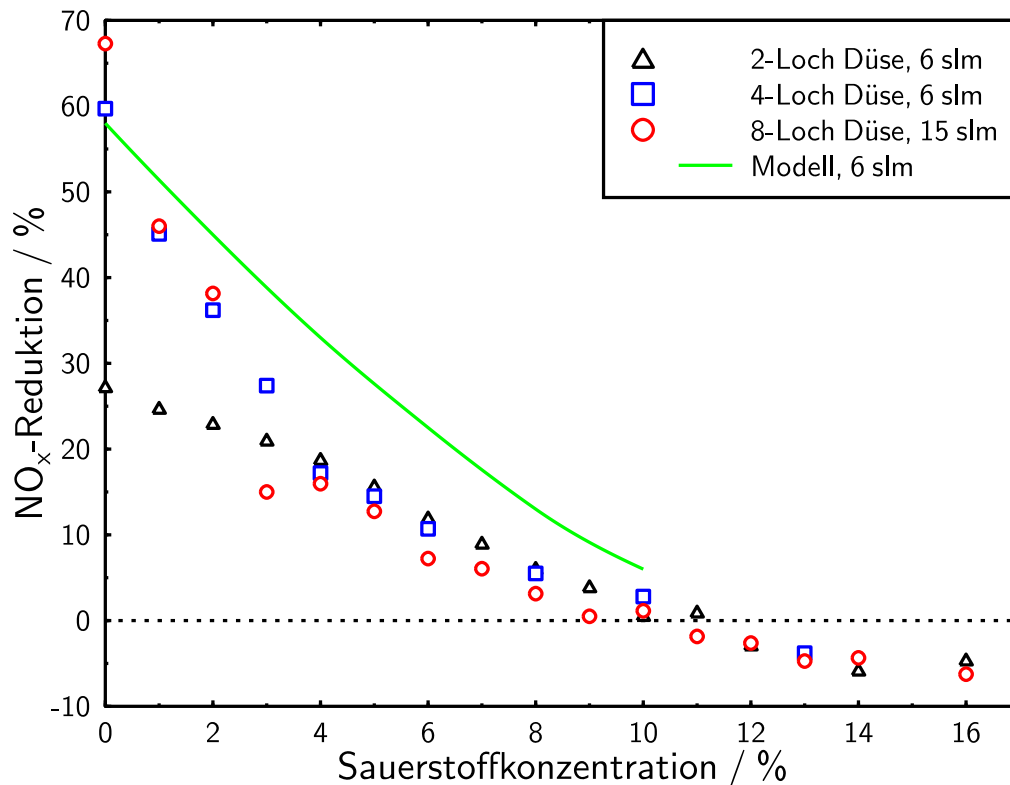


Abbildung 5.35: Vergleich berechneter und gemessener Stickoxidreduktion in einem Gemisch aus 500 ppm NO in N_2 und variabler O_2 -Konzentration. Bei der 2- und 4-Loch-Düse kommt die Umkehrströmung zum Einsatz, bei der 8-Loch-Düse hingegen nicht. Die Energieeinkopplung variiert in einem Bereich von 400 – 580 mJ je Puls, die Repetitionsfrequenz beträgt 43.7 Hz.

liefert, s. Abb. 5.35. Eine mögliche Ursache könnte die Annahme eines völlig homogenen Plasmas im Modell sein, was in der Praxis jedoch nicht gegeben ist, vgl. Kap. 5.2.2.

Abb. 5.36 zeigt neben der erzielbaren relativen NO_x -Reduktion den spezifischen Energieverbrauch pro reduziertem NO-Molekül $E_{\text{Molek.}}$ in Abhängigkeit von der Flussrate für drei verschiedene Sauerstoffkonzentrationen. Dieser lässt sich aus der spezifischen Energieeinkopplung pro

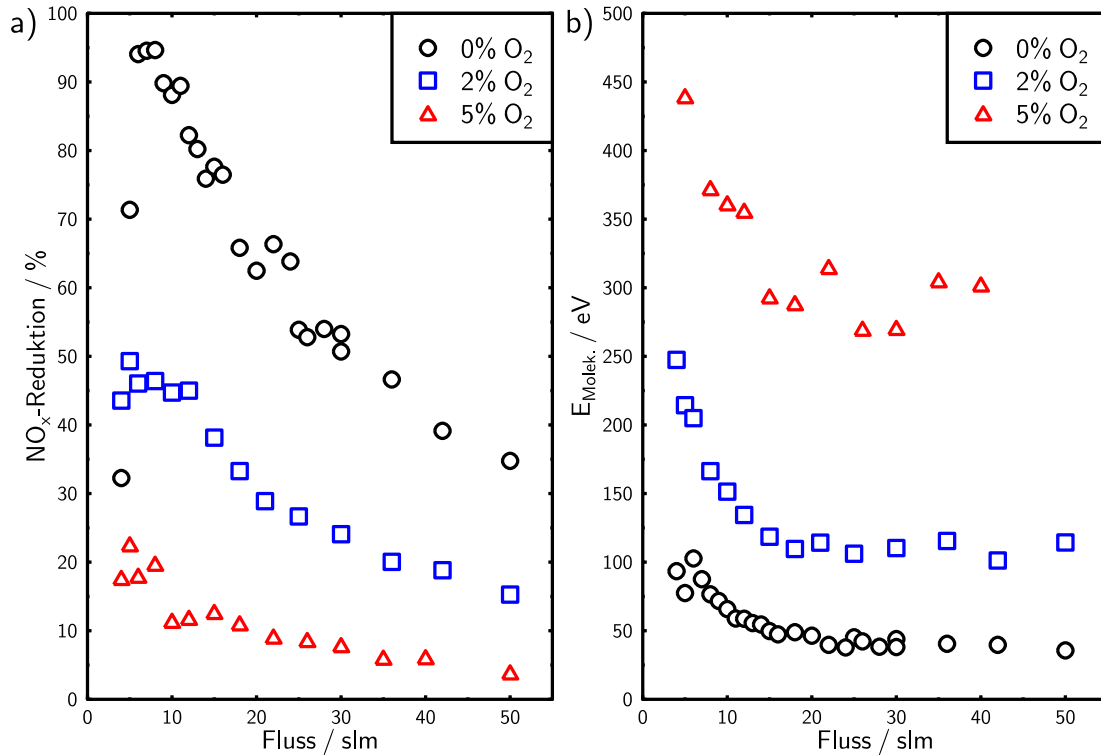


Abbildung 5.36: a) Stickoxidreduktion in einem Gemisch aus 500 ppm NO in N₂ und 0, 2 oder 5 % O₂ in Abhängigkeit von der Flussrate bei Verwendung der 8-Loch-Düse. b) Spezifischer Energieverbrauch je reduziertem NO_x-Molekül. Die Energieeinkopplung variiert mit dem Fluss in einem Bereich von 100 – 580 mJ je Puls, die Repetitionsfrequenz beträgt 43.7 Hz.

Volumen $E_{\text{Vol.}}$ und der NO_x-Konzentrationsminderung Δc berechnen aus

$$E_{\text{Molek.}} = E_{\text{Vol.}} \cdot \frac{22.4 \text{ l mol}^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}} \cdot \frac{1}{\Delta c}, \quad (5.7)$$

woraus sich die handliche Zahlenwertgleichung

$$E_{\text{Molek.}} [\text{eV}] \approx 232 \cdot \frac{E_{\text{Vol.}} [\text{J/l}]}{\Delta c [\text{ppm}]} \quad (5.8)$$

bilden lässt. Mit sinkender Flussrate wächst die relative Reduktion

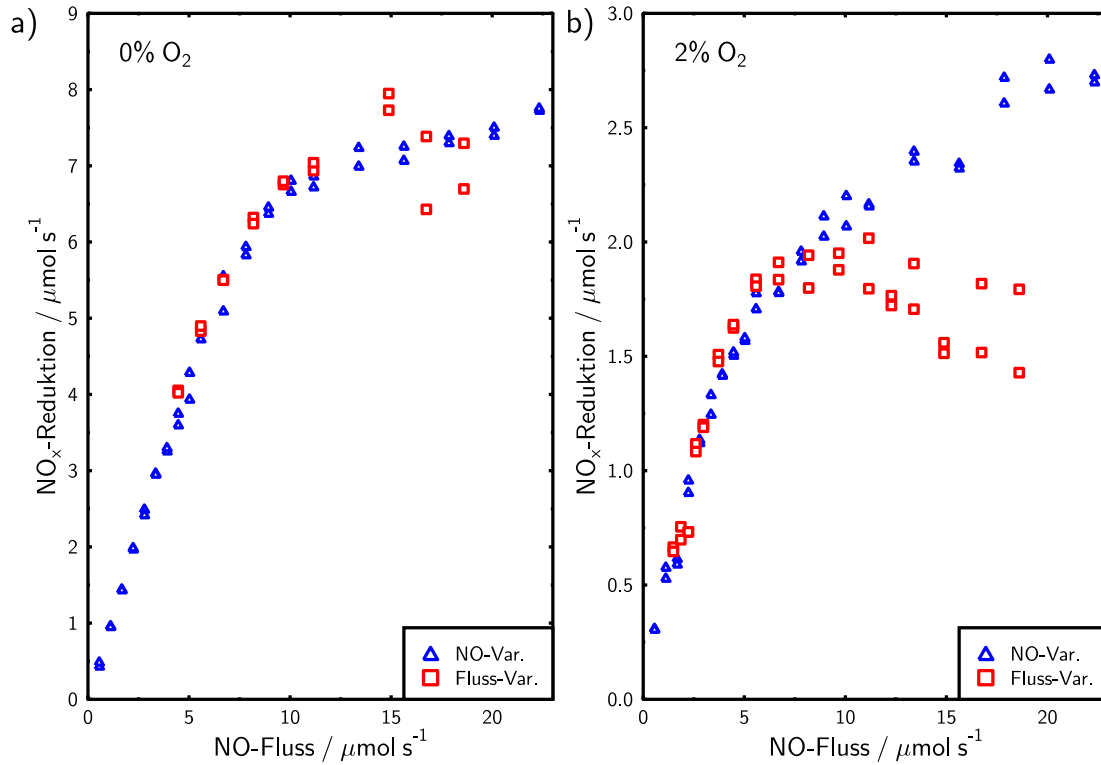


Abbildung 5.37: Absoluter NO_x -Abbau in der 3.0 GHz-Entladung in Abhängigkeit vom absoluten NO-Fluss, wobei dieser einmal bei konstantem Gesamtfluss (15 slm) durch Variation der NO-Konzentration und einmal durch Variation des Gesamtflusses bei fester NO-Konzentration (500 ppm) erzielt wird. Messung für a) 0% O_2 und b) 2% O_2 . Die Energieeinkopplung variiert in einem Bereich von 400 – 600 mJ je Puls, die Repetitionsfrequenz beträgt 43.7 Hz.

zunächst, es kommt dann jedoch zu einer Sättigung. In sauerstofffreien Gemischen wird bei mäßigen Flussraten (≤ 10 slm) ein nahezu vollständiger NO-Abbau beobachtet. Dies kann als zusätzlicher Hinweis auf ein den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllendes Plasma gewertet werden.

Die Variation der Flussrate entspricht letztlich einer Variation der einströmenden NO-Menge. Eine weitere Möglichkeit, diese zu verändern besteht darin, dass bei konstanter Flussrate die NO-Konzentration variiert

wird. Interessanterweise hängt der erzielbare absolute NO-Abbau in weiten Grenzen bei fester Sauerstoffkonzentration nur vom absoluten NO-Volumenstrom ab, s. Abb. 5.37.

Einfluss von weiteren Beimengungen

Die Untersuchung weiterer Beimischungen war nicht das Ziel dieser Arbeit (vgl. Diskussion in Kap. 5.1.4). Dennoch wurde in einigen Messreihen der Einfluss von Kohlenwasserstoffen und Wasser auf die Reduktion untersucht, ohne jedoch die detaillierten chemischen Reaktionen zu betrachten. Diese Messungen sollten lediglich eine Vorstellung davon vermitteln, wie sich die Entladung in realen Abgasen verhalten könnte.

Als Kohlenwasserstoffbeimengungen wurden Methan (CH_4) und Ethen (C_2H_4) verwendet. Ein nennenswerter Einfluss auf die Reduktion konnte jedoch in beiden Fällen nicht festgestellt werden. Die einfache Vorstellung, dass Kohlenwasserstoffe die Reduktion begünstigen, trifft demnach nicht zu.

Die Beimengung von Wasser wurde dadurch realisiert, dass ein Teil des Stickstoffstroms durch eine sich in einem Wärmebad befindende Waschflasche mit Wasser geleitet wurde, wodurch sich über den sich einstellenden Dampfdruck ein fester Wasseranteil resultiert. Bereits im Wärmebad wird dieser feuchte Stickstoff mit weiterem Stickstoff gemischt, um Kondensation außerhalb des Bades zu vermeiden. Auf diese Weise lassen sich allerdings nur Wasserkonzentrationen bis zu rund 2 % erzielen, da andernfalls der gesamte Gasweg durch die Anlage beheizt werden müsste, um Kondensation zu vermeiden. Reale Abgase enthalten hingegen bis über 10 % Wasser.

Ein weiteres Problem stellt der hohe Absorptionsquerschnitt von Wasser im Infrarotbereich dar. Die FTIR-Spektren des Wassers überdecken fast vollständig die FTIR-Spektren der Stickoxide. Bei kleinen Wasserkonzentrationen ($\leq 0.2\%$) gelingt die Auswertung der Stickoxidspektren durch Beschränkung auf Linien, die an den Flanken der Wasserbanden liegen. Bei höheren Konzentrationen wurde ein großer Teil des Wassers in einer Kühlfalle auskondensiert. Dies ist nicht unproblematisch, da sich insbesondere NO_2 in Wasser löst und so die gemessene Konzentration unter der

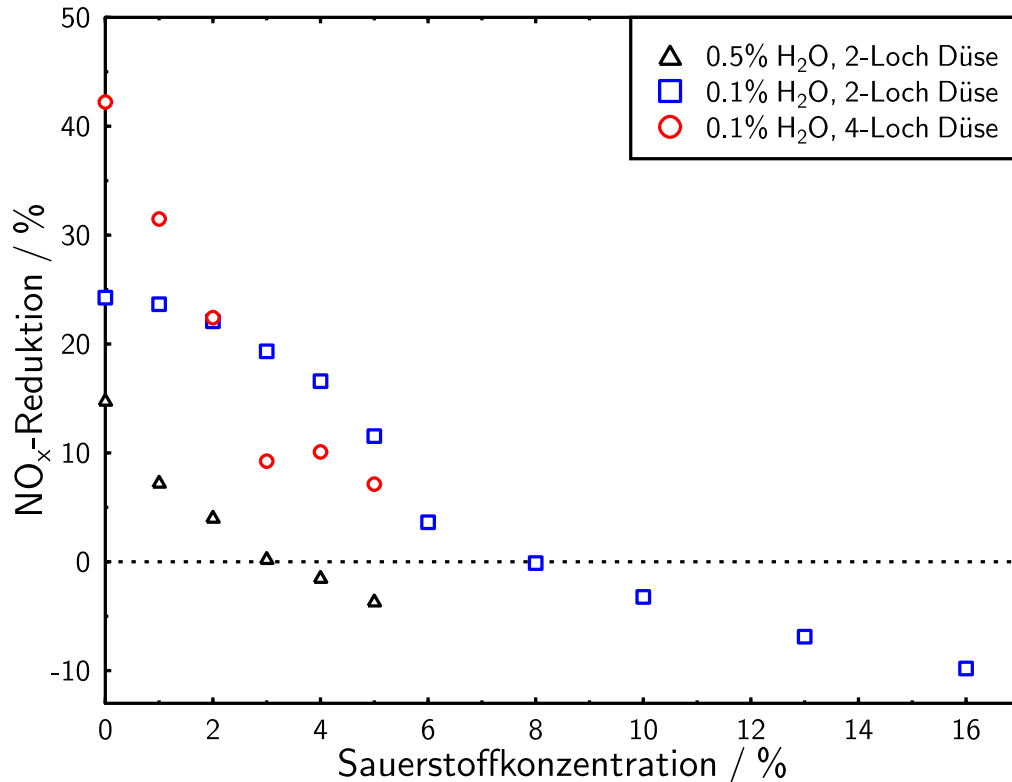


Abbildung 5.38: Stickoxidreduktion in einem Gemisch aus 500 ppm NO in N₂, variabler O₂-Konzentration und Wasserbeimengung. Die Energieeinkopplung variiert in einem Bereich von 400 – 580 mJ je Puls, die Repetitionsfrequenz beträgt 43.7 Hz.

tatsächlich im Abgas vorhandenen liegt. Durch Titration des Wassers aus der Kühlfalle konnte der Fehler durch diesen Effekt immerhin zu weniger als 10 % abgeschätzt werden. In Abb. 5.38 ist die erzielte Reduktion in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration für 0.1 % und 0.5 % Wasserbeimengung dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die erzielbare Reduktion mit wachsender Wasserbeimengung rasch abfällt. Würde sich dieser Trend für höhere Beimengungen fortsetzen, so wäre für Wassergehalte realer Abgase keine Reduktion mehr erzielbar.

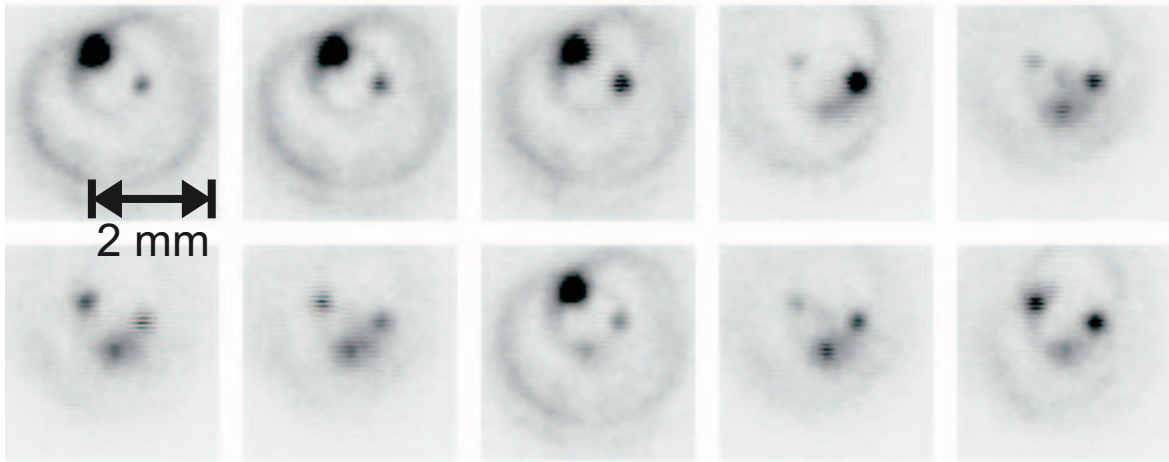


Abbildung 5.39: Plasma in der 9.5 GHz-Entladung in invertierter Darstellung. Die Energieeinkopplung beträgt rund 1 mJ, die Wiederholfrequenz 500 Hz. Die Einzelbilder wurden jeweils 4 ns nach erfolgtem Feldzusammenbruch belichtet. Zwischen zwei Aufnahmen liegen rund 250 ms, also über 100 Plasmazündungen.

5.3 9.5 GHz-Entladung

Ein stabiler und reproduzierbarer Betrieb in Gasgemischen bei Atmosphärendruck in der 9.5 GHz-Entladung (s. auch Kap. 2.1.3) erwies sich als schwierig. Zudem gelang es lediglich in reinen Stickstoffentladungen, diffuse Plasmen zu erzeugen. In Gemischen zeigten die Plasmen stets Filamentcharakter mit räumlichen Abmessungen deutlich unterhalb 1 mm, selbst wenn das Gemisch keinen Sauerstoff enthielt. Um dennoch eine vollständige Behandlung des Gases zu erreichen, wurden anstelle des ursprünglich eingesetzten Quarzrohres ($d_a = 10$ mm, $d_i = 7$ mm) Glas- und Keramikröhrchen bis hinunter zu 1 mm Innendurchmesser verwendet, wodurch nur noch maximale Flüsse von etwa 100 sccm möglich waren. Abb. 5.39 zeigt einige mit der intensivierten CCD-Kamera aufgenommene Bilder der Plasmaformation in der 9.5 GHz-Entladung. Neben den kleinen Abmessungen des Plasmas ist zu erkennen, dass die Gestalt des Plasmas schlecht reproduzierbar ist. Aufgrund der sehr kleinen Abmessungen und

einer Energieeinkopplung von rund 1 mJ ergeben sich rund 2 – 3 Größenordnungen höhere spezifische Energieeinkopplungen in das Plasma als bei der 3.0 GHz-Entladung. Deshalb dürfte die Temperatur – ähnlich wie in einem Funken – sehr hoch liegen ($\gg 1000$ K), eine direkte Messung mittels CARS ist aufgrund der kleinen Abmessungen der Entladung jedoch nicht möglich.

5.3.1 Stickoxidreduktion

In einem $\text{N}_2/500$ ppm NO-Gemisch sinkt die NO-Konzentration nach der Behandlung durch das Plasma lediglich um wenige ppm. Werden 2 % O_2 beigemischt, so beobachtet man sogar einen Anstieg um bis zu 50 ppm. Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist in beiden Fällen schlecht. Die gemessenen NO_x -Reduktionen bzw. -Produktionen variieren um den Faktor 2!

Die Entladung ist in der hier vorliegenden Form für NO_x -Reduktionsexperimente nicht geeignet. Dies liegt hauptsächlich daran, dass das Plasma wegen der geringen zur Verfügung stehenden Leistung des Magnetrons (35 kW) das Entladungsvolumen nicht füllt. Um Wiederzünden zu ermöglichen, muss man mit einer hohen Wiederholfrequenz ($\gg 100$ Hz) arbeiten. Die schnelle Pulsfolge bewirkt bevorzugt eine Wiederzündung an derselben Stelle, da aufgrund der hohen Repetitionsfrequenz noch zahlreiche Ladungsträger vom Vorpuls vorhanden sind.

Bei höheren Leistungen ließe sich der Resonator schneller auf höhere Feldstärkewerte aufladen und zusätzlich die Repetitionsfrequenz verringern bzw. der Gasfluss erhöhen. Beides führt dazu, dass sich der Durchschlag zu höheren Feldstärken hin verschiebt. Dann sollte sich auch, wie in der 3.0 GHz-Entladung, ein gleichmäßiges, ausgedehntes Plasma erzeugen lassen.

Prinzipiell gestaltet sich der Betrieb einer gepulsten Mikrowellenplasmaquelle mit wachsender Mikrowellenfrequenz und kleineren Abmessungen immer schwieriger, obwohl kleine Abmessungen der Entladung aus praktischen Gründen erwünscht sind. Dies hat mehrere Gründe. Die

Güte der Resonatoren nimmt mit wachsender Frequenz und abnehmenden Abmessungen ab, da zum einen das Verhältnis Oberfläche zu Volumen ungünstiger wird, zum anderen die Skintiefe mit dem Kehrwert der Wurzel aus der Frequenz abnimmt und so der Oberflächenwiderstand der Resonatorwand zunimmt. Selbst bei gleicher Güte nimmt die Zeitkonstante für den Energieabfall gemäß $\tau = \frac{Q}{\omega}$ mit wachsender Mikrowellenfrequenz ab, so dass bei gleicher Leistungseinkopplung weniger Energie im Resonator gespeichert werden kann und für die Zündung zur Verfügung steht. Abhilfe kann hier nur ein höheres Leistungsangebot bringen.

5.4 Hybrid-Entladung

Ziel der Untersuchungen an der Hybridentladung, s. Abb. 2.6 in Kap. 2.1.4, war die Klärung der Frage, inwieweit sich das vorhandene geringe Reduktionspotenzial einer dielektrischen Barrierenentladung (DBE) durch ein unterstützendes Mikrowellenfeld steigern lässt. Zusätzlich beeinflussen die Elektronen der DBE die einlaufende Mikrowelle durch Änderung der Phasenlage und durch Absorption. Diese Effekte lassen sich zur Bestimmung einer mittleren Elektronendichte heranziehen.

Zunächst wird dazu der Zündvorgang in der DBE untersucht, da die Elektronendichte in dieser Phase darüber entscheidet, ob eine effiziente Einkopplung der Mikrowelle in das Plasma möglich ist, diese am DBE-Plasma reflektiert wird oder sie in den Wänden der coaxialen DBE dissipiert wird. Die Messung der mittleren Elektronendichte erfolgt durch Messung der Absorption eines schwachen Mikrowellensignals durch das DBE-Plasma. Das Verfahren wurde in Kap. 3.4 bereits ausführlich beschrieben. Aufnahmen des DBE-Plasmas mit der intensivierten CCD-Kamera ermöglichen die statistische Erfassung der Streamerdichte und ihrer Größenverteilung, so dass bei Kenntnis der mittleren Elektronendichte auch die Elektronendichte in den Streamern abgeschätzt werden kann.

Danach werden Ergebnisse zur Stickoxidreduktion – mit und ohne zugeschalteter Mikrowellenunterstützung – vorgestellt.

Die geringe Standfestigkeit der Hybrid-Entladung stellt ein großes Pro-

blem für die Messungen dar und limitiert den Einsatzbereich auf mittlere Leistungen unterhalb von etwa 30 W. Ein Grund für die geringe Standfestigkeit ist die Neigung der DBE, mit überlagertem gepulsten Mikrowellenfeld eine sehr lokalisierte, intensive Entladung auszubilden. An einer Stelle mit hohem Feld (vgl. Abb. 2.8) entsteht zunächst ein kleines, erheblich intensiver als die Umgebung leuchtendes Plasma, welches auf einer Zeitskala von einigen Minuten weiter an Intensität zunimmt. Wird die Entladung weiter betrieben, so führt dies schließlich zum Schmelzen des Quarzrohres an dieser Stelle, wodurch sich durch die Hochspannung der DBE eine Bogenentladung zwischen den Elektroden ausbildet, die auch die metallische HV-Elektrode beschädigt. Um die Beschädigung der Quelle durch diesen Effekt zu vermeiden, wurden für die Messungen Mikrowellenpulsdauern von maximal $20\ \mu\text{s}$ verwendet, bei denen der Effekt nicht oder erst nach längerem Betrieb auftritt.

5.4.1 Betriebsparameter und Zündung der DBE

Um eine möglichst vollständige Absorption der Mikrowelle im Plasma zu erzielen, sollte das von der DBE erzeugte Plasma für eine hohe Vorionisation sorgen und einen wohldefinierten Zündzeitpunkt aufweisen. Mit der Mikrowelleneinkopplung wird dann unmittelbar vor der Zündung der DBE begonnen. In Abb. 5.40 ist der Verlauf von Spannung und Strom für den positiven Puls im DBE-Betrieb (Mikrowelle ausgeschaltet) dargestellt. Der negative Puls zeigt ein nahezu analoges Verhalten mit umgekehrtem Vorzeichen von Strom und Spannung. Die Spannung ist hier mit 6.5 kV so gewählt, dass gerade noch eine Entladung unterhalten werden kann. Sie steigt in etwa $1\ \mu\text{s}$ auf ihren jeweiligen maximalen Wert und klingt dann mit einer Zeitkonstanten von $\tau \approx 9\ \mu\text{s}$ ab. Der Stromfluss wird in erster Linie durch den Ladestrom der Kapazität der Anordnung verursacht. Diese lässt sich daraus zu etwa

$$C = \frac{I}{dU/dt} \approx \frac{5\ \text{A}}{1.3 \cdot 10^{10}\ \text{Vs}^{-1}} \approx 400\ \text{pF} \quad (5.9)$$

abschätzen.

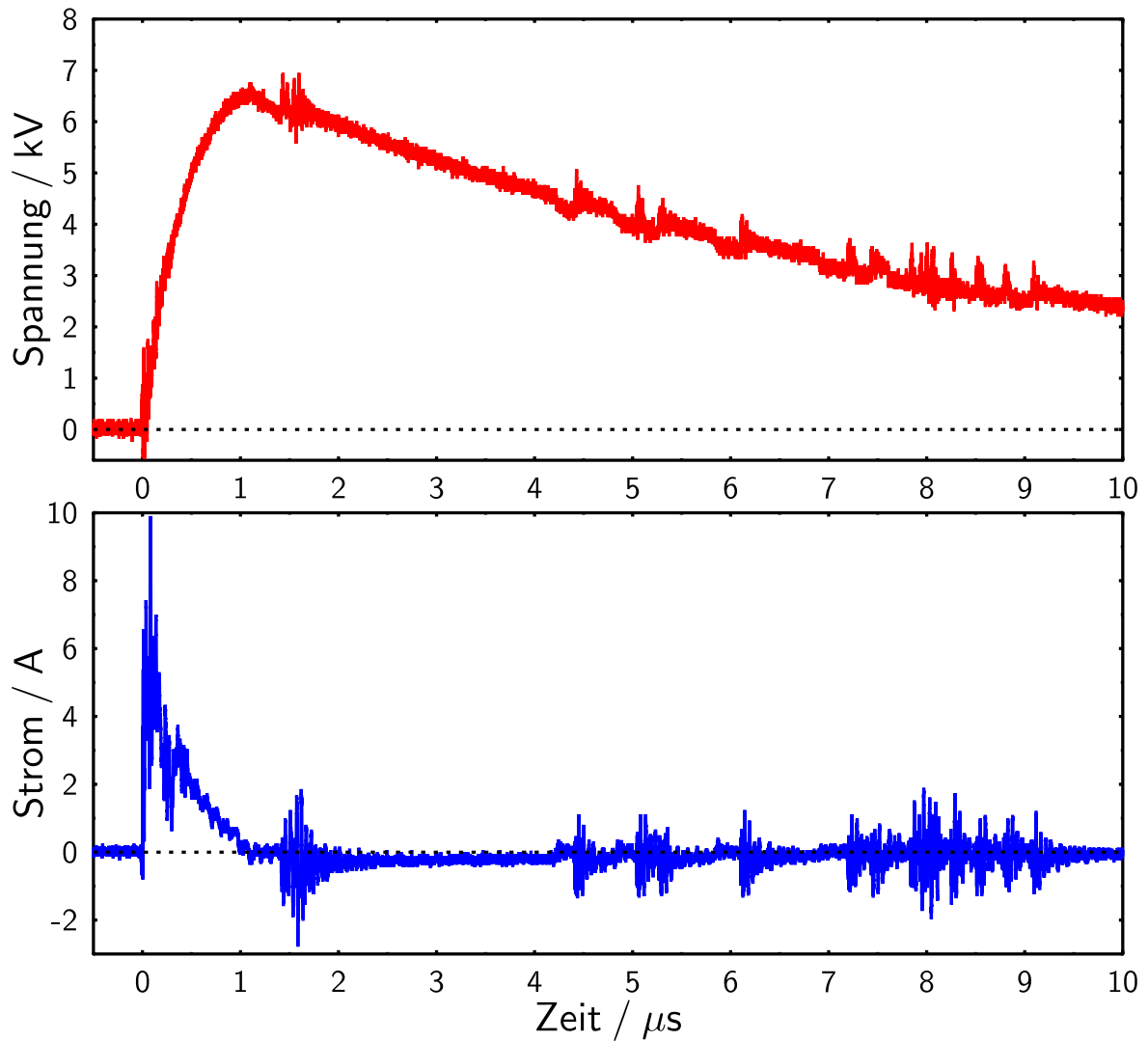


Abbildung 5.40: Verlauf von Spannung und Strom in der DBE für den positiven Puls in reinem Stickstoff bei $p = 10$ kPa. Die DBE wurde bipolar (2×500 Hz) knapp über der Zündschwelle betrieben.

Die erste Zündung tritt in dem gezeigten Beispiel nach rund $1.5 \mu\text{s}$ und somit erst nach Erreichen der maximalen Spannung auf, gefolgt von zahlreichen weiteren Zündungen. Das maximale Feld im Entladungsspalt ergibt sich mit den in Kap. 2.6 gegebenen Daten und $\varepsilon_r \approx 4$ für das Quarzrohr zu etwa 3.8 MVm^{-1} . Der Zündverzögerung ist bei dieser vergleichsweise niedrigen Feldstärke so groß, dass der Zündzeitpunkt einen starken Jitter aufweist.

Die Raumladungen, die durch einen Streamer entstehen, schwächen das Feld in seiner Umgebung, so dass keine Ausbildung von weiteren Streamern in seiner Nähe mehr möglich ist und die Zündung weiter entfernter Streamer verzögert wird. Im folgenden Abschnitt wird noch gezeigt, dass dies zu einer niedrigeren Streamerdichte als bei höheren Spannungen führt.

Die einzelnen Zündereignisse sind in Abb. 5.40 als den Kurven überlagerte hochfrequente Störungen erkennbar. Eine solche Situation mit einer Verteilung der Zündvorgänge über einen $10\ \mu\text{s}$ dauernden Zeitbereich ist für den Hybridbetrieb ungünstig, da Mikrowellenabsorption nur an Stellen hinreichend hoher Elektronendichte möglich ist und diese somit sehr ungleichmäßig erfolgt. Wird jedoch die Spannung an der DBE auf über etwa 10 kV erhöht, was einem Feld von etwa $5.8\ \text{MVm}^{-1}$ im Entladungsspalt entspricht, so kommt es bereits in der steigenden Flanke zu einer Zündung mit kleinem zeitlichen Jitter ($\leq 50\ \text{ns}$). In der Abklingphase des Pulses werden dann keine weiteren Zündungen mehr beobachtet. Im kombinierten Betrieb DBE/Mikrowelle wurde deshalb stets mit Spannungen von mindestens 10 kV gearbeitet.

Die in das Plasma insgesamt durch die DBE eingekoppelte Energie ergibt sich durch Integration der Leistung über einen Puls. Während des Ladevorgangs der DBE bis etwa $t = 1.2\ \mu\text{s}$ ergibt sich aus den Kurven in Abb. 5.40 eine Energiespeicherung von etwa 9 mJ. Danach ändert der Strom sein Vorzeichen, wodurch in der Folgezeit 8 – 9 mJ der gespeicherten Energie wieder abfließen. Eine exaktere Bestimmung ist aufgrund der überlagerten Störungen durch die Zündvorgänge der DBE nicht möglich. Die Energieeinkopplung in das Plasma kann damit zu $W_{\text{Puls}} \leq 1\ \text{mJ}$ abgeschätzt werden. Eine entsprechende Betrachtung liefert für die volle Betriebsspannung von 12 kV (entspricht $E \approx 7\ \text{MVm}^{-1}$), wie sie für die Reduktionsmessungen verwendet wurde, die Abschätzung $2\ \text{mJ} \leq W_{\text{Puls}} \leq 5\ \text{mJ}$ und mit $f = 2 \times 500\ \text{Hz}$ eine mittlere Leistung von $2\ \text{W} \leq P_{\text{mit}} \leq 5\ \text{W}$. Mit den gemessenen Streamerdichten (s. Abb. 5.42) ergeben sich so Energieeinkopplungen von etwa $5 - 50\ \mu\text{J}$ je Streamer.

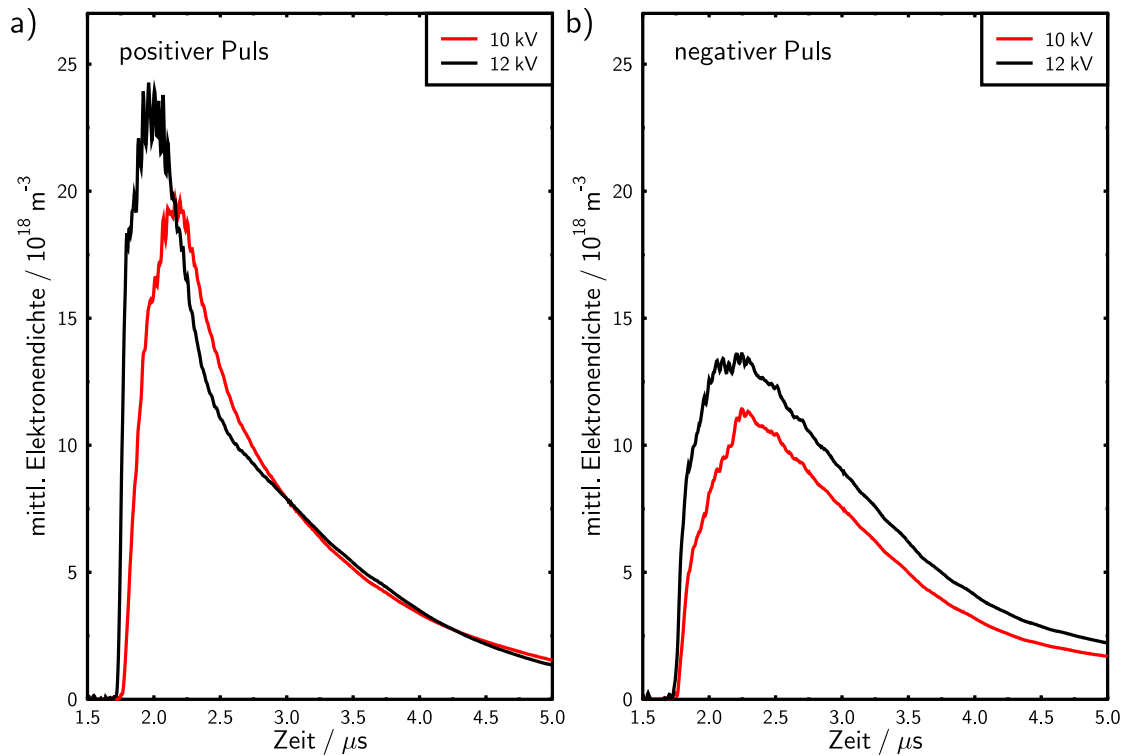


Abbildung 5.41: Gemessener Elektronendichteverlauf in der Hybridentladung während des a) positiven bzw. b) negativen Hochspannungspulses an der Innenelektrode. Frequenz: $f = 2 \times 500 \text{ Hz}$ (bipolar, $\Delta t = 1 \text{ ms}$), $\phi_{ges} = 6 \text{ slm}$, 5 % O_2 , 500 ppm NO , $p = 100 \text{ kPa}$.

Elektronendichte des DBE-Plasmas

Für den Übergang zum Hybridbetrieb ist die Elektronendichte im DBE-Plasma von entscheidender Bedeutung, vgl. die Diskussion in Kap. 3.4.

Der mit Hilfe des in Kap. 3.4 beschriebenen Verfahrens bestimmte Elektronendichteverlauf ist in Abb. 5.41 dargestellt. Auffällig ist die mit bis zu $2.3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ rund doppelt so hohe mittlere Elektronendichte während des positiven Pulses.

Um die Elektronendichte in den Streamern abschätzen zu können, werden Informationen über ihre Anzahldichte und Größe benötigt. Die mit

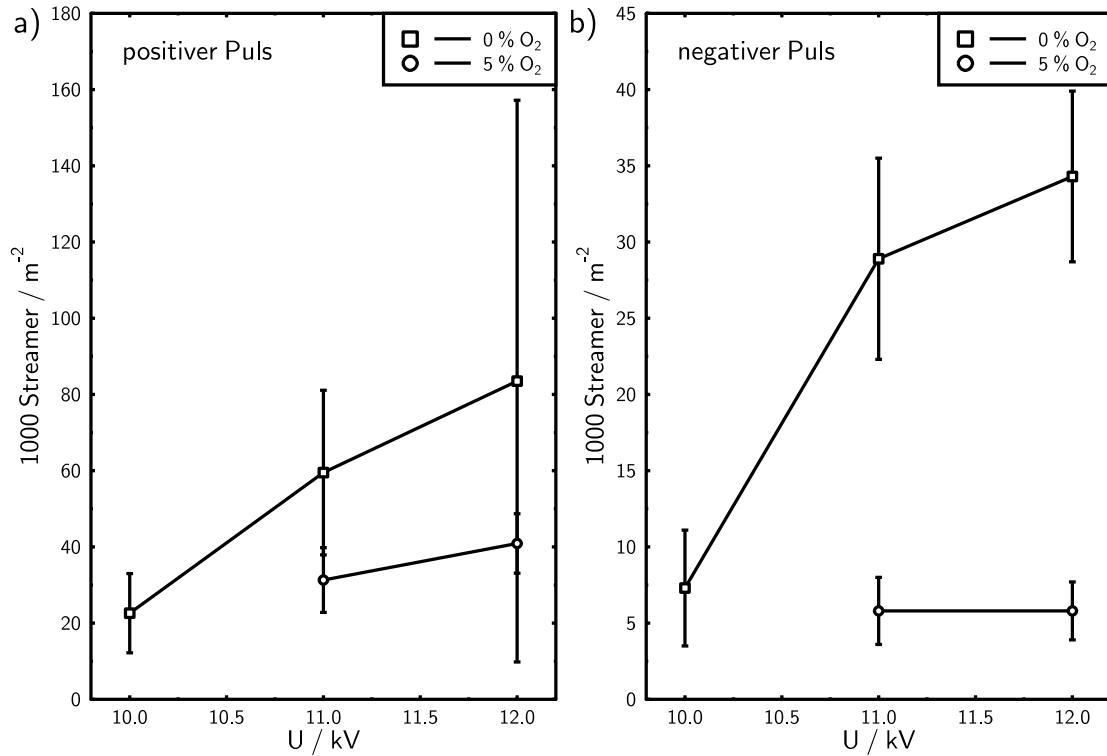


Abbildung 5.42: Mittlere Streamerdichte in der Hybridentladung während des a) positiven bzw. b) negativen Hochspannungspulses an der Innenelektrode. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Streamerzahl an. Frequenz: $f = 2 \times 500$ Hz (bipolar, $\Delta t = 1$ ms), $\phi_{ges} = 6$ slm, 0/5 % O₂, $p = 100$ kPa, erfasste Fläche: $A = 1.5 \cdot 10^{-3}$ m², 1000 Aufnahmen/Messpunkt.

kleinen Löchern versehene Außenelektrode ermöglicht den Blick auf das Plasma (s. auch Abb. 2.9), so dass sich die intensivierte CCD-Kamera für die Erfassung der Zahl der Streamer einsetzen lässt. Um verlässliche Aussagen zu erhalten, wurden unter den jeweiligen Plasmabedingungen jeweils Bilderserien von 1000 Einzelbildern aufgenommen. Für die Auswertung der Bilderserien wurde ein Programm entwickelt, welches nicht nur die Zahl der Streamer in den Einzelbildern bestimmt, sondern auch deren Größen sowie deren räumliche Häufigkeitsverteilung. Abb. 5.42 zeigt

die Streamerdichte in Abhängigkeit von Spannung, Polarität und Sauerstoffgehalt. Zusammen mit den gemessenen Werten ergeben sich daraus Elektronendichten im Streamer von rund 10^{21} m^{-3} . Diese Angabe kann jedoch lediglich eine Abschätzung sein, da die bestimmten Streamerquerschnitte, $0.18 - 0.26 \text{ mm}^2$, einer gewissen Willkür bezüglich der Definition des Streamerrandes unterliegen. Diese Elektronendichte liegt in derselben Größenordnung wie die in Gl. 3.44 definierte kritische Elektronendichte. Eine denkbare Erklärung für die nur rund halb so hohe Streamerdichte und daraus resultierende niedrigere mittlere Elektronendichte im Falle des negativen Pulses wäre, dass sich die sehr beweglichen Elektronen im Falle des negativen Pulses rasch in der Nähe des Dielektrikums sammeln und so das Feld in der Umgebung zusammenbrechen lassen. Dadurch wird die Entstehung weiterer Streamer in der Umgebung erschwert. Im Falle des positiven Pulses treffen die Elektronen hingegen nicht auf ein Dielektrikum und die schweren positiven Ionen benötigen viel mehr Zeit, um sich vor dem Dielektrikum zu sammeln, da ihre Driftgeschwindigkeit $\mathbf{v}_{\text{dr}} = \frac{e\mathbf{E}}{M'\nu_m}$ [71] lediglich einige ms^{-1} beträgt. Es dauert somit länger, bis das durch die Raumladungen aufgebaute Feld die Entladung zum Erliegen bringt.

5.4.2 Stickoxidreduktion

Bei der Untersuchung der Stickoxidreduktion stand die Fragestellung im Mittelpunkt, inwieweit die Unterstützung der DBE durch ein eingekoppeltes Mikrowellenfeld die Reduktionsleistung verbessert.

Abb. 5.43 zeigt die erzielten Reduktionen in N_2/NO - sowie $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ -Gemischen sowohl für reinen DBE-Betrieb als auch Hybridbetrieb. Ähnlich wie in der 3.0 GHz-Entladung lassen sich Minderungen bis zu O_2 -Konzentrationen von rund 10 % erzielen. Allerdings ermöglicht die 3.0 GHz-Entladung eine zwei bis dreimal so hohe Minderung wie die Hybridquelle. Das Zuschalten der Mikrowelle erhöht bei niedrigen O_2 -Konzentration die Reduktionsleistung um typisch 20 %. Andererseits ist die Leistungseinkopplung durch die Mikrowelle mit 30 W und somit 300 J l^{-1} rund eine Größenordnung höher als die der reinen DBE, akzeptabel sind jedoch nur Werte deutlich unter 100 J l^{-1} . Aus Sicht der Energie-

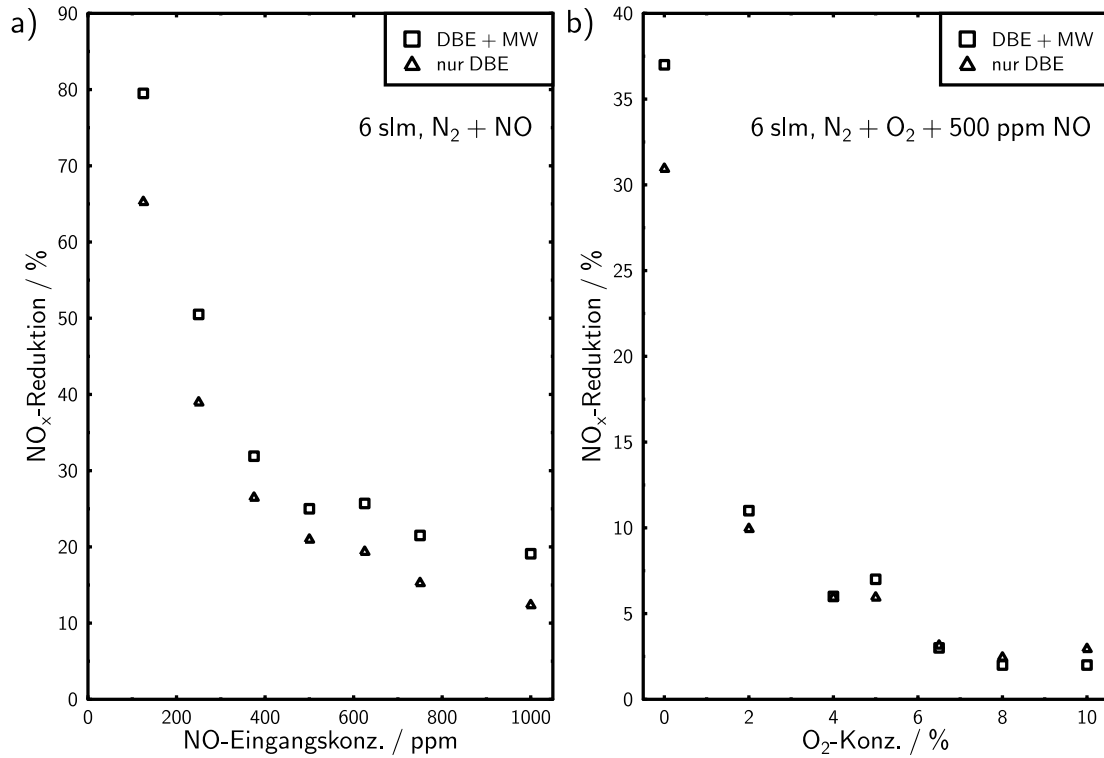


Abbildung 5.43: NO_x-Reduktion in der Hybridentladung: a) in N₂/NO-Gemischen und b) in N₂/O₂/NO-Gemischen. Frequenz: $f = 2 \times 500$ Hz (bipolar, $\Delta t = 1$ ms), $T_{MW} = 10$ μ s, $W_{MW} = 30$ mJ, $\phi_{ges} = 6$ slm, $p = 100$ kPa, erfasste Fläche: $A = 1.5 \cdot 10^{-3}$ m², 1000 Aufnahmen/Messpunkt.

effizienz ist die DBE ohne Mikrowellenunterstützung somit klar im Vorteil. Versuche, die Minderung durch Beimischung von Kohlenwasserstoffen wie Methan (CH₄) und Ethen (C₂H₄) zu erhöhen, brachten, ähnlich wie in der 3.0 GHz-Entladung (vgl. Kap. 5.2.4), keinen Erfolg.

Die zur Zeit mit diesem Konzept realisierbaren Reduktionen sind zu gering, als dass sie für die Anwendung zur Abgasreinigung interessant wären. Im Hybridbetrieb überwiegen derzeit die Nachteile gegenüber dem Betrieb als reine DBE. Einer nur maximal um 20 % gesteigerten Reduktionsleistung steht ein rund 10 fach höherer Energieeinsatz und eine geringe Standfestigkeit gegenüber.

5.5 Vergleich der Quellen in Hinblick auf ihr Reduktionsverhalten

Von den vier untersuchten Quellen zeigt nur die 3.0 GHz-Entladung ein deutliches NO_x -Reduktionspotenzial in sauerstoffhaltigen Gemischen. Zwar lassen sich auch mit der Hybridentladung Reduktionen erzielen, diese fallen jedoch im Hybridbetrieb mit maximal 20 % nur unwesentlich höher aus als im reinen DBE-Betrieb.

In der Praxis können nur Energieeinträge unterhalb 100 J l^{-1} akzeptiert werden. Bei einem Energieeintrag von 100 J l^{-1} vermag die 3.0 GHz-Entladung etwa 40 % (2 % O_2 -Gehalt) bzw. 13 % (5 % O_2 -Gehalt) NO_x aus einem ursprünglich 500 ppm NO enthaltenden Gemisch zu entfernen. Es muss dabei jedoch berücksichtigt werden, dass die 100 J l^{-1} die tatsächlich in das Plasma eingekoppelte Leistung darstellen. Verluste durch unvollständige Einkopplung und Absorption sowie der Wirkungsgrad bei der Erzeugung der Mikrowellenpulse sind in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Selbst bei Optimierung aller Komponenten ist hier mit einem erheblichen Energiemehraufwand auf der Primärseite zu rechnen.

Die vergleichsweise niedrige Mikrowellenleistung von 4000 W in der 2.46 GHz-Entladung erlaubt nur die Verwendung kleinvolumiger Resonatoren. Die erzielbaren Feldstärken sind für eine sichere Kaltgaszündung dennoch zu gering, so dass Repetitionsfrequenzen von mindestens einigen hundert Hz und Pulslängen von einigen μs benötigt werden, um eine sichere Wiederzündung zu gewährleisten. Dies führt zu einer Aufheizung des Plasmas. Aufgrund der hohen Wiederholfrequenz sinkt die erforderliche Feldstärke für die Wiederzündung, wodurch sich niedrige mittlere Elektronenenergien im Plasma ergeben. Deshalb sind nur wenige Elektronen in der Lage Stickstoff zu dissoziieren, während atomarer Sauerstoff hingegen gebildet wird und zur Oxydation führt. Eine deutliche Erhöhung der Resonatorgüte könnte die Situation ändern. Dann wäre auch bei geringen Wiederholraten und Pulsdauern die Wiederzündung gewährleistet. Die daraus resultierenden gesteigerten Zündfeldstärken und somit höheren mittleren Elektronenenergien könnten dann zu einer ähnlichen Situation wie in der

3.0 GHz-Entladung führen. Allerdings läge die Energieeinkopplung pro Puls aufgrund des kleineren Resonatorvolumens etwa eine Größenordnung niedriger, als in der 3.0 GHz-Entladung.

Die Mikrowellenfrequenzen von 2.46 und 3.0 GHz liegen zu dicht beieinander, als dass ein wesentlicher Einfluss der Frequenz auf das Verhalten der Entladung zu erwarten wäre. Eine Entladung der Bauart der 3.0 GHz-Entladung, die für 2.46 GHz ausgelegt ist, dürfte ähnliche Resultate liefern wie diese und umgekehrt.

Anders sieht dies bei der 9.5 GHz-Entladung aus. Die merklich kleineren Abmessungen in Folge der kürzeren Wellenlänge erhöhen den Wandeinfluss auf das Plasma. Auch liegt die kritische Elektronendichte für stoßbestimmte Plasmen eine Größenordnung niedriger. Bei Normaldruck gelang es in Gemischen nur sehr kleine, streamerartige Plasmen zu erzeugen. Eine Reduktion von Stickoxiden in sauerstoffhaltigen Gemischen konnte damit nicht erzielt werden.

Bei der Hybridentladung besteht ein ähnliches Problem wie bei der 2.46 GHz-Entladung. Das geringe Leistungsangebot der Mikrowelle erfordert Pulsdauern von etlichen Mikrosekunden für sinnvolle Leistungseinkopplungen, was zur Aufheizung des Plasmas führt und bei höheren mittleren Leistungen sogar zur Verschlechterung der Reduktion im Vergleich zur reinen DBE. Zudem konzentriert sich die Leistungseinkopplung vorwiegend auf wenige sich herausbildende Zentren, die rasch zur Beschädigung des Entladungsrohres führen. Der Gewinn an Reduktionsleistung gegenüber der reinen DBE fällt mit maximal rund 20 % im Verhältnis zum rund zehnfach höheren Energieaufwand zu gering aus.

Wenn das Standfestigkeitsproblem gelöst ist und Mikrowellenpulse deutlich höherer Leistung (~ 1 MW) angewendet werden, so wären vermutlich auch mit diesem Konzept höhere Reduktionsraten zu erzielen.

Die Modellrechnungen liefern eine Antwort auf die Frage, warum sich nur mit der 3.0 GHz-Entladung effiziente NO_x -Reduktion in Gegenwart von Sauerstoff erzielen lässt. Demnach muss die Energieeinkopplung in Zeiten deutlich unter $1 \mu\text{s}$ erfolgen. Dies kann nur die 3.0 GHz-Quelle leisten, da es ihre hohe Mikrowellenleistung von über 2 MW ermöglicht, eine hohe

Energiemenge (≈ 500 mJ) im Resonator zu speichern und in rund 100 ns in das Plasma einzukoppeln. Nur dann werden viele energiereiche Elektronen vor einem kalten Schwerteilchenhintergrund gebildet, die effizient angeregte Spezies und Radikale erzeugen können, insbesondere die Bildung von atomarem Stickstoff mit seiner hohen Dissoziationsenergie von 9.80 eV ist für die Reduktion wichtig.

5.6 Vergleich mit anderen Arbeiten

Für die Beurteilung der erzielten Reduktionsleistung mit gepulsten Mikrowellenentladungen ist der Vergleich mit Ergebnissen anderer Konzepte wichtig. Es muss generell zwischen reinen Plasmaverfahren und solchen, die eine Kombination aus einem Plasmaverfahren mit einem Katalysator darstellen, unterschieden werden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, ob dem Abgasstrom zusätzliche Gase – wie z.B. Ammoniak (NH_3) – beigemischt werden.

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten zur plasmagestützten NO_x -Reduktion, weshalb der Vergleich hier auf einige neuere Arbeiten beschränkt wird.

5.6.1 Mikrowellenentladungen

Die Anwendung der hier untersuchten Mikrowellenentladungen zur Abgasreinigung ist wenig verbreitet, man findet jedoch einige Arbeiten, in denen eine Mikrowellenentladung mit anderen Techniken kombiniert wird. So wird in [54, 55] eine Kombination aus stationärer Mikrowellenentladung und einem Elektronenstrahl beschrieben. Bei NO -Ausgangskonzentrationen bis 1000 ppm lassen sich so bis zu 90 % Reduktion in sauerstoffhaltigen Gemischen erzielen. Allerdings wird zusätzlich Ammoniak als Reduktionsmittel benötigt, um diese Reduktionen zu erzielen.

5.6.2 Barrierenentladungen

Barrierenentladungen sind aufgrund ihrer hohen Flexibilität weit verbreitet. In [80] wird die NO_x -Reduktion in Abhängigkeit von der Breite des Entladungsspalts untersucht, wodurch das elektrische Feld in einem Bereich von $3.2 - 20 \text{ MVm}^{-1}$ variiert wurde. Für die größte Spaltweite (0.5 mm, entspricht 3.2 MVm^{-1}) konnten in einem Gemisch aus 200 ppm NO und 10 % O_2 bei spezifischen Energieeinträgen $> 100 \text{ J l}^{-1}$ rund 50 % NO_x -Reduktion beobachtet werden. Mit kleiner werdender Spaltweite und somit wachsendem elektrischen Feld sinkt die Reduktionsleistung. Dazu wird in [80] vermutet, dass bei sehr hohen Feldern Ozon für die Reduktion eine entscheidende Rolle spielt, dessen Produktion oberhalb einer reduzierten Feldstärke von $18 \cdot 10^{-20} \text{ Vm}^2$ wieder abnimmt. Ein ähnliches Reduktionsergebnis bei 200 ppm NO-Ausgangskonzentration lässt sich in der 3.0 GHz-Entladung nur erzielen, wenn die O_2 -Konzentration unterhalb 3 % liegt. Die Feldstärkewerte liegen in der 3.0 GHz-Entladung mit $\sim 6 \text{ MVm}^{-1}$ rund doppelt so hoch wie obiger Wert. Dennoch sagt das in Kap. 4.1 beschriebene Modell abweichend von den Aussagen in [80] bei weiterer Steigerung der Feldstärke und gleichbleibender Energieeinkopplung eine Erhöhung der Reduktionsleistung voraus, vgl. Kap. 6.

In [37] wird eine dielektrische Barrierenentladung mit einem nachgeschalteten Katalysator kombiniert. Die DBE dient zur Konvertierung von NO zu NO_2 , welches auf dem Katalysator mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reagiert. Das Plasma alleine bewirkt nur eine geringe NO_x -Minderung ($< 20 \%$ in Diesellabgas), wandelt aber bereits bei einem Energieeintrag von 50 J l^{-1} rund die Hälfte des NO in NO_2 um. Bei stöchiometrischer Beimischung von NH_3 und nachgeschaltetem Katalysator lassen sich ab einer Abgastemperatur von 160°C bei anfangs 500 ppm NO, 13 % O_2 und 10 % H_2O mehr als 90 % des NO_x abbauen. Die Summe der Reduktionsleistungen von Plasma und Katalysator alleine liegt bis zu 50 % unter diesem Wert, so dass Synergieeffekte auftreten müssen. Ein direkter Vergleich der Barrierenentladung ohne Beimischungen und Katalysator mit der 3.0 GHz-Entladung ist aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen nicht möglich. Wird jedoch die Verwendung von Ammoniak als

Beimischung toleriert, so ist das in [37] beschriebene System sowohl in der Reduktionsleistung (70 – 90 % unter praxisnahen Bedingungen) als auch bezüglich des nötigen Energieeinsatzes ($\leq 50 \text{ J l}^{-1}$) überlegen.

5.6.3 Coronaentladungen

In [62] wird eine gepulste Coronaentladung unter praxisnahen Bedingungen (18 % O_2 , 10 % H_2O , 500 ppm NO, 500 ppm C_2H_4 , $T_{\text{gas}} \approx 450 \text{ K}$) untersucht. Mit wachsendem Energieeintrag erfolgt eine verstärkte Konvertierung von NO zu NO_2 , die bei 100 J l^{-1} etwa 40 % erreicht. Die NO_x -Konzentration bleibt hingegen nahezu unverändert. Das so erzeugte NO_2 lässt sich durch selektive katalytische Reduktion mit aus Harnstoff erzeugtem Ammoniak [11] fast vollständig abbauen. Die umfangreiche Modellierung in [62] sieht ebenfalls die Reaktionen von NO und NO_2 mit atomarem Stickstoff als wichtigste Abbauprozesse und die niedrige Dissoziationsenergie von Sauerstoff als Hindernis für erfolgreiche Reduktion in sauerstoffhaltigen Gemischen.

Eine Coronaentladung mit und ohne nachgeschaltetem Katalysator wird in [43] untersucht. Die Entladung alleine erzielt unter Beimischung von Ethanol bei einer eingekoppelten Energie von 50 J l^{-1} in einem Gemisch aus 500 ppm NO, 10 % O_2 und 5 % CO_2 in Stickstoff 50 – 70 % NO_x -Minderung. In Kombination mit einem Katalysator und Ethen- und Ammoniakbeimischungen lassen sich etwa 70 % Reduktion bei nur 30 J l^{-1} Energieeinkopplung erzielen. Ohne Additive und Katalysator werden bei anfangs 300 ppm NO und 105 J l^{-1} nur Reduktionen unterhalb 20 % beobachtet.

Die in dieser Arbeit vorgestellte 3.0 GHz-Entladung vermag bei geringen Sauerstoffkonzentrationen ($\leq 5 \%$) ähnliche Reduktionsleistungen bei vergleichbaren Energiekosten zu erbringen, wie die oben vorgestellten Konzepte ohne Gaszusätze und nachgeschaltete Katalysatoren. Während in der 3.0 GHz-Entladung jedoch ab etwa 10 % O_2 -Gehalt keine Reduktion mehr zu beobachten ist, können sowohl mit Corona- als auch mit Barrierenentladungen auch dann noch Reduktionen bis zu 20 % erzielt werden.

Mit Verfahren, in denen die Plasmabehandlung mit Katalysatoren und Beimischungen von Reduktionsmitteln kombiniert wird, kann die 3.0 GHz-Entladung nicht konkurrieren. Andererseits werden für die praktische Anwendung nach Möglichkeit Systeme gewünscht, die ohne sich verbrauchende Agenzien auskommen, da deren Speicherung und dosierte Zuteilung weiteren Aufwand bedeutet und je nach benötigter Menge auch Platzbedarf und laufende Kosten verursacht. So bedeutet die kontinuierliche Beimischung von nur 500 ppm NH_3 bei einem Abgasstrom von 6000 slm einen Bedarf von immerhin rund 140 g NH_3 pro Stunde.

Unter diesem Gesichtspunkt erscheint die weitere Erforschung gepulster Mikrowellenentladungen durchaus vernünftig, da zudem die Modellrechnungen noch ein erhebliches Optimierungspotenzial aufzeigen, was Gegenstand des folgenden Kapitels sein wird.

Kapitel 6

Optimierung der 3.0 GHz– Mikrowellenentladung mit Hilfe eines plasmachemischen Modells

Zwar lassen sich mit der 3.0 GHz–Entladung bereits merkliche Stickoxidreduktionen in sauerstoffhaltigen Gemischen erzielen, jedoch sind diese noch zu gering und der spezifische Energieaufwand zu hoch, als dass sie bereits für die technische Anwendung interessant wären. Durch Variation der Entladungsparameter wurde im Experiment versucht, den Reduktionsvorgang zu optimieren. Sowohl die Quelle selbst, als auch die zugehörige Netzteil-/Magnetronereinheit setzen der Parametervariation jedoch enge Grenzen.

Das in Kap. 4.1 vorgestellte Modell erlaubt es nun aber, die Parameter in einem weiteren, dem Experiment größtenteils nicht mehr zugänglichen Bereich zu variieren. Die Grenzen des Modells werden letztlich durch die benutzten Näherungen gesetzt. Insbesondere sind die maximalen reduzierten Feldstärken auf Werte kleiner etwa $22 \cdot 10^{-20} \text{ Vm}^2$ eingeschränkt, worauf in Kap. 6.1.2 noch ausführlich eingegangen wird.

Da die besten Resultate mit der 3.0 GHz-Entladung erzielt werden konnten, erfolgte die Optimierung ausgehend von den Bedingungen in dieser Entladung vornehmlich für diesen Entladungstyp.

Das Entladungsrohr der 3.0 GHz-Entladung umschließt innerhalb des Resonators ein Volumen von rund 18 cm^3 , welches jedoch aufgrund der Feldverteilung nicht vollständig vom Plasma ausgefüllt wird. Das pro Puls vom Plasma erfasste Volumen lässt sich aus den Messungen der Flussvariation abschätzen, die zwischen 20 und 30 slm eine allmähliche Sättigung der absoluten NO_x -Reduktion zeigen, s. Abb. 5.36. Bei höheren Flussraten wird offensichtlich ein Teil des Abgases nicht mehr durch das Plasma behandelt. Für die Abschätzung wird als Grenze 30 slm angesetzt, woraus sich ein Gasdurchsatz von 12.5 cm^3 je Puls ergibt. Bei 15 slm wird dementsprechend jedes Gasvolumen durch zwei Mikrowellenpulse behandelt.

6.1 Einfluss von Pulsdauer und -form

Die Pulsdauer und -form werden im Experiment durch das Netzteil festgelegt. Die Dauer variiert lediglich geringfügig mit der verwendeten Mikrowellenleistung und beträgt bei der Maximalleistung von rund 2.5 MW etwa $3.5 \mu\text{s}$. Eine manuelle Variation ist dagegen nicht vorgesehen. Der Puls selbst hat nahezu Rechteckform mit einer Anstiegszeit von rund 30 ns. Der für die Plasmaentwicklung maßgebliche Feldstärkeverlauf im Entladungsrohr wird durch das Zusammenspiel von Resonatoraufladung und Energiedissipation im Plasma festgelegt. Während des Ladevorgangs bildet sich eine Elektronenlawine aus. Von dem Zeitpunkt an, wo die Energiedissipation zu einer messbaren Abweichung der Resonatorladekurve von einer solchen eines leeren Resonators führt bis zur vollständigen Entladung ver-

gehen lediglich rund 100 ns. Dieser Zeitraum legt die Plasmaeigenschaften fest. Der Restpuls kann kaum noch in den Resonator einkoppeln und trägt in Gemischen nur wenige Prozent zu der in das Plasma eingekoppelten Gesamtenergie bei.

In den Modellrechnungen werden nun die Dauer der Pulse variiert, wobei insbesondere das Verhalten bei kürzeren Pulsen interessiert, die mit der verwendeten Anlage nicht zugänglich sind. Die reduzierte Feldstärke wird dabei jeweils so gewählt, dass die in das Plasma je Puls eingekoppelte Energie mit 520 mJ konstant bleibt, was einer spezifischen Energieeinkopplung von 83.2 J l^{-1} entspricht. Dadurch ist die Vergleichbarkeit der Rechnungen untereinander und mit den in Kap. 5.2 vorgestellten Messergebnissen gewährleistet. Darüber hinaus wird untersucht, wie sich der Restpuls (s. Kap. 5.2.1 und Abb. 5.14) nach erfolgtem Durchschlag auf die Reduktion auswirkt.

6.1.1 Auswirkung des Restpulses

Der Restpuls erweist sich trotz seines geringen Beitrags zur gesamten Energieeinkopplung als nachteilig für die Reduktion von Stickoxiden. In einem Gemisch aus 5 % O_2 und 500 ppm NO in N_2 zeigt die Modellierung für eine Zündphasendauer von 100 ns ein Anwachsen der NO_x -Reduktion von 13 % auf 18 %, wenn das äußere Feld nach erfolgtem Durchschlag sofort abgeschaltet wird. In der Zündphase wird dabei ein reduziertes Feld von $E/N = 16.134 \cdot 10^{-20} \text{ V m}^2$ verwendet. Dieser Wert wurde so bestimmt, dass sich – wie im Experiment – eine mittlere Energieeinkopplung von 83.2 J l^{-1} ergibt. Der Wert $E/N = 5.6 \cdot 10^{-20} \text{ V m}^2$ für den Restpuls mit einer Dauer von $1.5 \mu\text{s}$ ist so gewählt, dass die Vibrationstemperatur nach dem Puls den mit CARS gemessenen Wert 1500 K erreicht (s. auch Abb. 5.32).

Die weniger effiziente NO_x -Reduktion mit Restpuls findet ihre Begründung in einer im Vergleich zu dem Fall ohne Restpuls höheren O-Dichte. Bis zum Ende der Zündphase ($t = 100 \text{ ns}$) steigt diese zunächst auf etwa $3.5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ und ohne Restpuls weiter auf rund $8 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, s. Abb. 6.1a. Mit Restpuls werden hingegen $12 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ erreicht, wo-

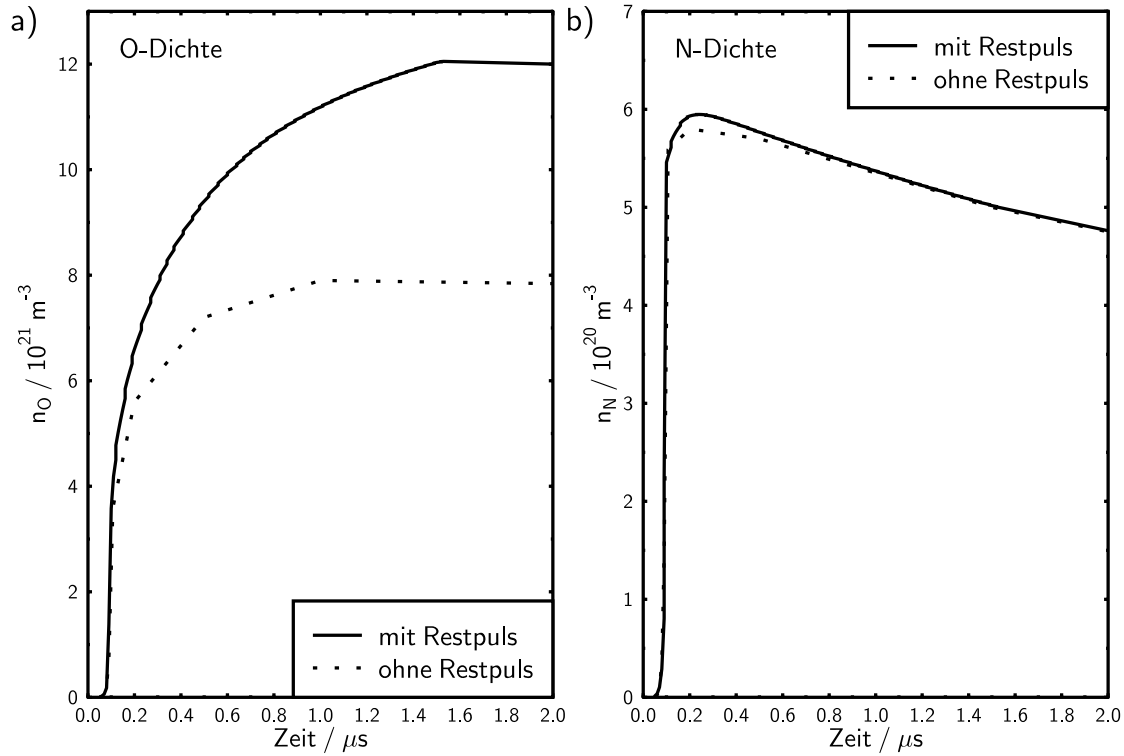


Abbildung 6.1: Berechnete Verläufe der a) O-Dichte und b) N-Dichte in der 3.0 GHz-Entladung in einem Gemisch aus 5 % O₂ und 500 ppm NO in N₂ während eines Mikrowellenpulses mit $W = 520$ mJ Energieeintrag. Die Rechnung wurde sowohl mit als auch ohne Restpuls durchgeführt (Erläuterung siehe Text). Weitere Parameter: $\nu_{\text{rep}} = 40$ Hz, $\phi = 15$ slm, Energieeinkopplung: 83.2 J l^{-1}

durch oxidative Prozesse begünstigt werden. Die N-Dichte erreicht in beiden Fällen maximal $6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, s. Abb. 6.1b. In dem niedrigen Feld des Restpulses gewinnen die Elektronen nur noch wenig Energie, so dass die Dissoziation von N₂ ($E_{\text{Diss}} = 9.80 \text{ eV}$) praktisch zum Erliegen kommt und die N-Dichte kurz nach Beginn des Restpulses zu fallen beginnt, während O₂ ($E_{\text{Diss}} = 5.16 \text{ eV}$) weiterhin, wenn auch in geringerem Maße, dissoziiert wird.

Bei einer optimierten Entladung sollte somit der Mikrowellenpuls mit

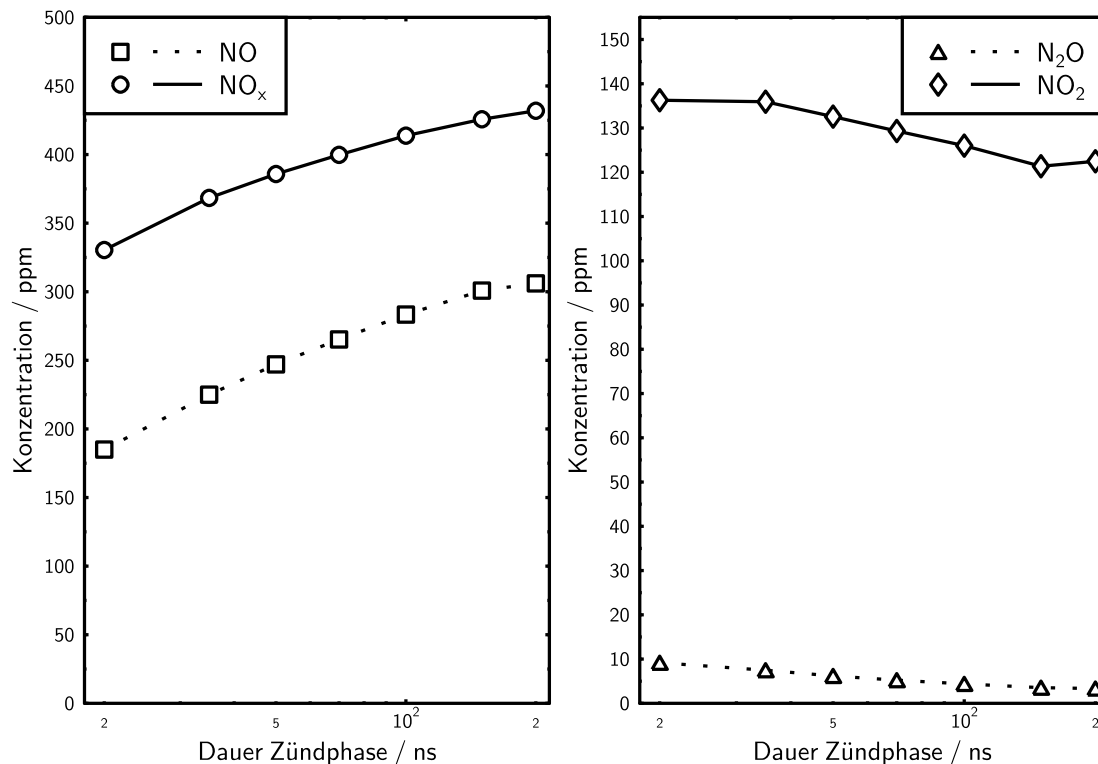


Abbildung 6.2: Berechnete resultierende Stickoxidkonzentrationen in der 3.0 GHz-Entladung. Parameter s. Abb. 6.1

Einsetzen des Zündvorgangs enden. Diese Maßnahme verbessert nebenbei die Energieeffizienz des Gesamtsystems entscheidend, da die nach der Zündung angebotene Mikrowellenleistung fast vollständig reflektiert wird (vgl. Kap. 5.2.1).

6.1.2 Variation der Dauer der Zündphase

Bei der Variation der Dauer der Zündphase wurden sowohl Rechnungen mit als auch ohne Restpuls durchgeführt. Dabei bestätigt sich das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Verhalten, dass die Reduktionseffizienz ohne Restpuls höher liegt. Deshalb wird im Folgenden nur noch auf die Rechnungen ohne Restpuls eingegangen.

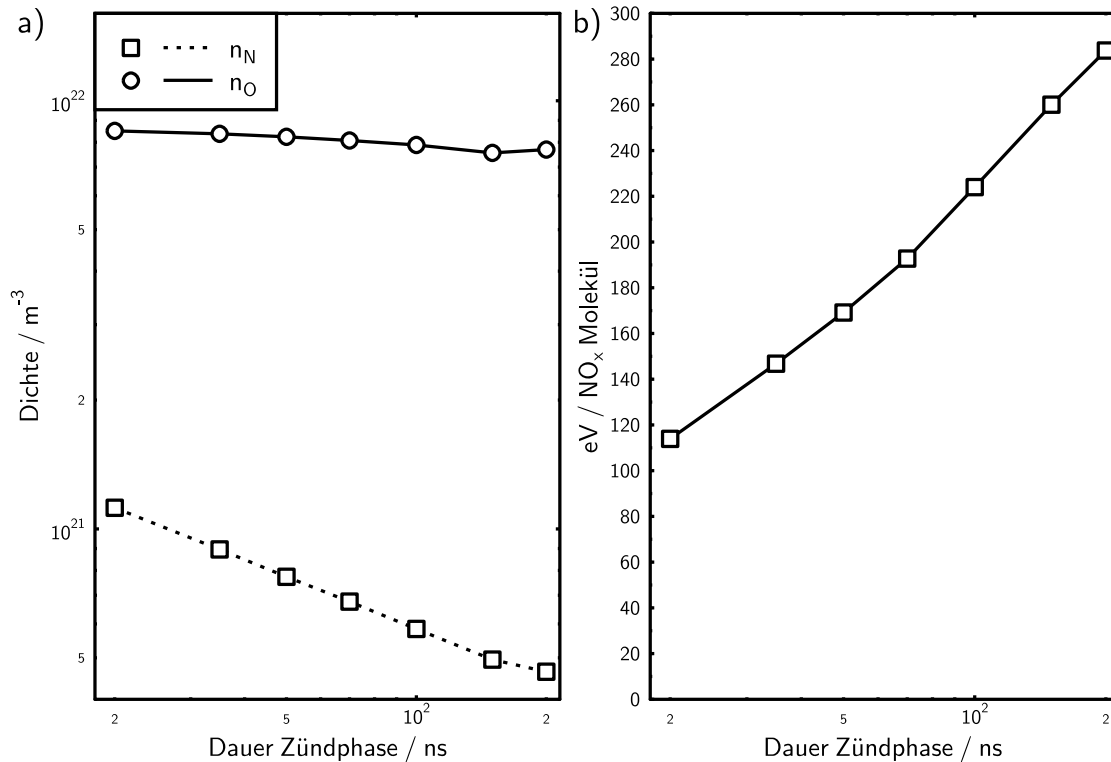


Abbildung 6.3: a) Berechnete Maximalwerte der O- und N-Dichte in der 3.0 GHz-Entladung im Gemisch. b) Benötigte Energie pro reduziertem NO_x -Molekül. Parameter s. Abb. 6.1

Abb. 6.2 zeigt die bei gleichbleibender Energieeinkopplung von 83.2 J l^{-1} erzielten Endkonzentrationen der wichtigsten Stickoxide. Insgesamt ist deutlich die Tendenz zu erkennen, dass kurze Pulsdauern zu gesteigerter Reduktion führen. Die Konzentration des gebildeten NO_2 steigt hingegen mit kürzerer Zündphasendauer an, was im Wesentlichen Folge einer verstärkten O_3 -Produktion ist, die schließlich zu einer Oxydation von NO zu NO_2 führt. In dielektrischen Barrierenentladungen mit vergleichsweise höheren Feldern und kürzeren Pulsdauern wird dieses Verhalten genutzt, um gezielt NO zu NO_2 zu konvertieren, welches dann mittels anderer Prozesse (z.B. SCR = *selective catalytic reduction*) aus dem Abgas entfernt wird, s. z.B. [37].

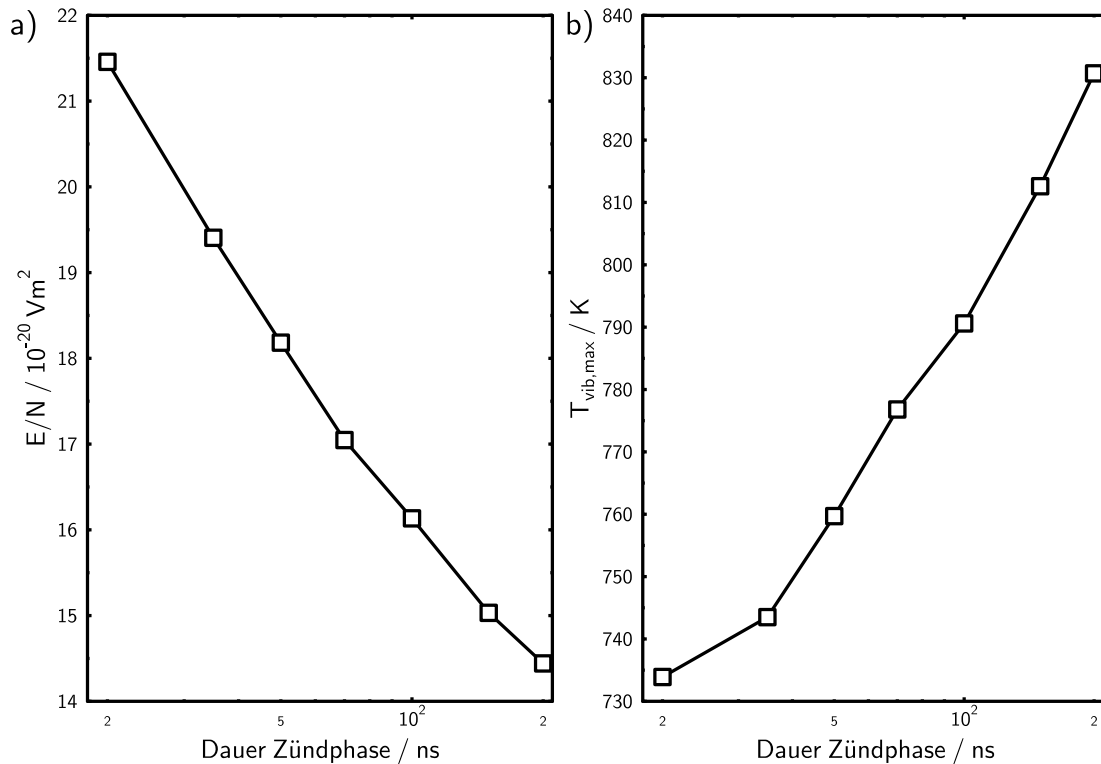


Abbildung 6.4: a) Benötigte Werte der reduzierten Feldstärke in Abhängigkeit von der Pulsdauer, um eine Energieeinkopplung von $W = 520 \text{ mJ}$ in einem Gemisch aus 5 % O_2 und 500 ppm NO in N_2 zu erzielen. Parameter s. Abb. 6.1

Die gesteigerte Reduktion bei Verkürzung der Pulsdauern resultiert aus der verstärkten N-Produktion, s. Abb. 6.3a, wodurch die pro reduzierten NO_x -Molekül benötigte Energie sinkt, s. Abb. 6.3b. Um den gleichen Energiebetrag in kürzerer Zeit einzukoppeln, sind dann höhere reduzierte Feldstärken erforderlich, s. Abb. 6.4a, wodurch die mittlere Elektronenenergie anwächst und mehr Elektronen für die Dissoziation von N_2 ($E_{\text{Diss}} = 9.80 \text{ eV}$) bereitstehen.

Oberhalb Werten der reduzierten Feldstärke von etwa $22 \cdot 10^{-20} \text{ Vm}^2$ würde es in der Entwicklung der Boltzmann-Gleichung nach Kugelflächenfunktionen (vgl. Kap. 4.1.1) erforderlich, mehr als nur die ersten beiden Terme

zu berücksichtigen, so dass der Bereich von Pulsdauern unterhalb etwa 20 ns für die Rechnungen nicht zugänglich ist. Deshalb kann mit dem Modell nicht überprüft werden, ob sich der positive Trend bei noch kürzeren Pulsdauern fortsetzt.

Die maximal nach dem Puls erreichte Vibrationstemperatur liegt mit $T_{\text{vib}} \approx 800$ K, s. Abb. 6.4b, merklich unter dem Wert für den Fall mit Restpuls ($T_{\text{vib}} \approx 1500$ K). Die Anregung der Vibrationsniveaus durch Elektronenstöße kann bereits ab Elektronenenergien von 0.29 eV erfolgen, welche auch noch im Restpuls mit niedrigen Feldstärken vorhanden sind. Deshalb sinkt auch die Vibrationstemperatur mit sinkender Pulsdauer. Die Zeit, in der Elektronen für die Anregung zur Verfügung stehen, wird kürzer. Die höhere Elektronendichte und -energie können diesen Effekt nicht aufwiegen. Vielmehr sinkt der Querschnitt für die direkte Stoßanregung der unteren Vibrationsniveaus ($v \leq 8$) sogar ab einer Elektronenenergie ab etwa 2.5 eV wieder ab, für die direkte Anregung höherer Niveaus ($v > 8$) ist er zu klein, um merklich zur Vibrationsanregung beizutragen.

6.2 Skalierbarkeit bei Durchfluss- und Repetitionsfrequenzvariation

Für die technische Anwendung ist die Skalierbarkeit des Verfahrens bezüglich unterschiedlicher Gasflüsse von entscheidender Bedeutung, insbesondere wenn sich Fluss und Zusammensetzung der Arbeitsgase auf kurzen Zeitskalen ändern, wie dies bei den meisten mobilen Anwendungen der Fall ist. Dazu wurde mit Hilfe des Modells untersucht, inwieweit sich eine simultane Änderung von Fluss und Repetitionsrate auf die Reduktion auswirkt. Die eingekoppelte spezifische Energie wird auch hier konstant bei 83.2 J l^{-1} gehalten, um die Rechnungen vergleichen zu können. Jedes Volumenelement wird dabei – unabhängig von der Repetitionsfrequenz – mit zwei Pulsen behandelt. Die unterschiedliche Zeitdauer zwischen beiden Pulsen bei verschiedenen Frequenzen resultiert in unterschiedlichen Ausgangsbedingungen zu Beginn des zweiten Pulses. Nach Anwendung dieser

Pulse wird jeweils eine 25 ms dauernde feldfreie Periode angehängt, damit die chemischen Prozesse im Plasma vollständig ablaufen können. Die Berechnungen wurden für alle im vorangegangenen Abschnitt verwendeten Dauern der Zündphase im Bereich von 20 ... 200 ns durchgeführt. Sie zeigen für Werte aus diesem Zeitintervall ein ähnliches Verhalten, weshalb im Folgenden exemplarisch der Fall $T = 20$ ns herausgegriffen wird, da hier die höchsten Reduktionen erzielt werden, s. Abb. 6.2.

Die Repetitionsfrequenz wird in einem Bereich von 40 Hz bis 10 kHz variiert, was Flüssen von 15 – 3750 slm entspricht. PKW-Motoren erzeugen einen Abgasstrom bis zu einigen 1000 slm. Es muss allerdings bedacht werden, dass eine Behandlung so großer Abgasströme eine erhebliche Modifikation des Gassystems erfordern würden. So ergibt sich bei dem gegebenen Querschnitt des Entladungsrohres bei 1000 slm bereits eine Strömungsgeschwindigkeit von rund 70 ms^{-1} !

Abb. 6.5 zeigt die aus der Modellierung folgenden NO_x -Dichten. Der NO_x -Abbau verschlechtert sich mit wachsender Frequenz nur um wenige Prozent, andererseits nimmt der NO_2 -Anteil ab einigen 100 Hz zu, wofür auch hier die wachsende O- und O_3 -Produktion verantwortlich ist, s. Abb. 6.6a. Mit sinkendem Pulsabstand wächst die Ausgangselektronendichte vor dem Folgepuls, so dass eine kleinere elektrische Feldstärke zum Aufbau der Elektronenlawine genügt, s. Abb. 6.6b, was zu geringeren mittleren Elektronenenergien und somit zu der im Verhältnis zur N-Produktion höheren O-Produktion führt.

Schlussfolgerungen aus der Modellierung

Gepulste Mikrowellenplasmen bieten erhebliches Optimierungspotenzial bezüglich ihrer Fähigkeit, Stickoxide zu reduzieren. Die Modellrechnungen sagen für die 3.0 GHz-Entladung eine Verbesserung der experimentell für ein Gemisch aus 500 ppm NO und 5 % O_2 ermittelten NO_x -Reduktion von 13 % auf 35 % voraus, wenn der Mikrowellenpuls mit der ersten Zündung endet und die effektive Pulsdauer auf 20 ns reduziert wird.

Dennoch wären in der Praxis weit höhere Reduktionen (> 50 %) bei einem Primärenergieaufwand $< 50 \text{ J l}^{-1}$ wünschenswert. Eine verbesserte Mo-

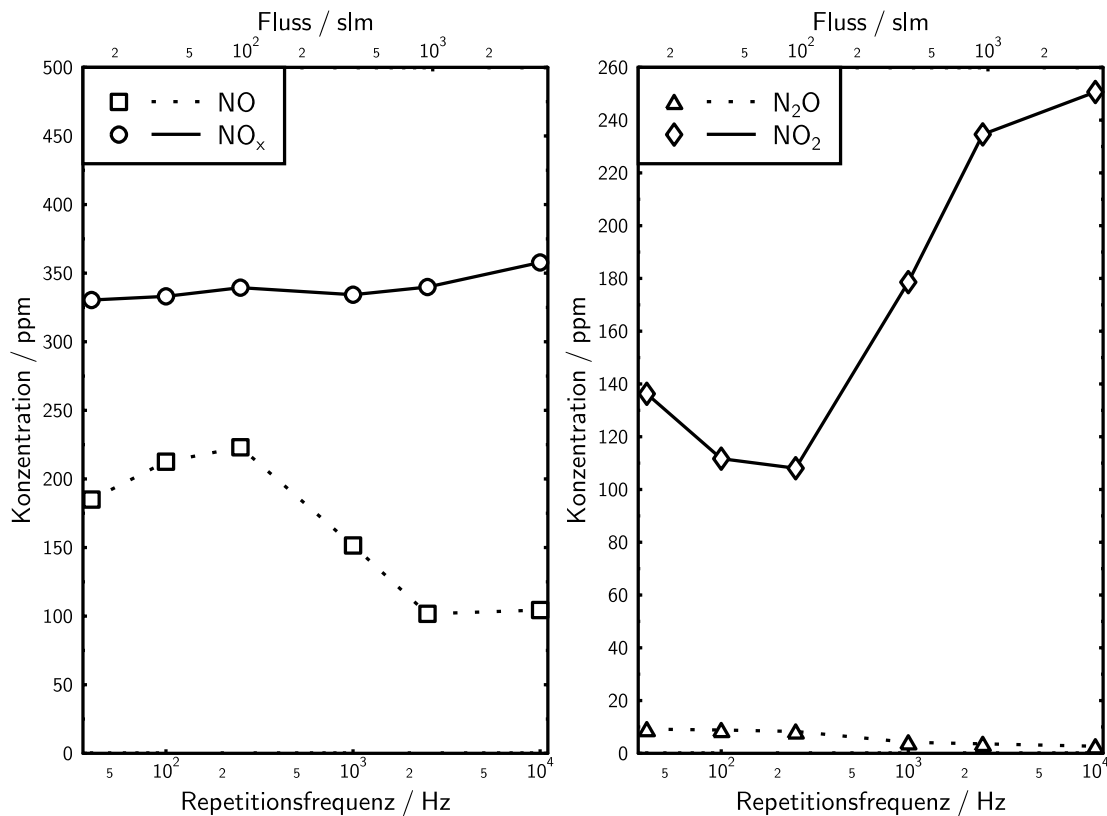


Abbildung 6.5: Berechnete resultierende Stickoxidkonzentrationen in der 3.0 GHz-Entladung bei simultaner Variation von Repetitionsfrequenz und Flussrate. Parameter: 5 % O₂ und 500 ppm NO in N₂, $\nu_{\text{rep}}/\phi = \text{const.}$, Energieeinkopplung: 83.2 J l⁻¹, $T = 20$ ns

dellierung müsste klären, ob sich durch weitere Reduktion der Pulsdauern unter 20 ns eine weitere Optimierung erzielen lässt oder oxidative Prozesse überwiegen, die – wie in der DBE – zur NO₂-Bildung führen.

Neben einer niedrigen Gastemperatur nimmt das Verhältnis der Zahl produzierter N-Atome zur Zahl produzierter O-Atome eine Schlüsselrolle für effiziente Reduktion ein. Reduktion ist nur möglich wenn dieses Verhältnis mindestens etwa 0.1 ist.

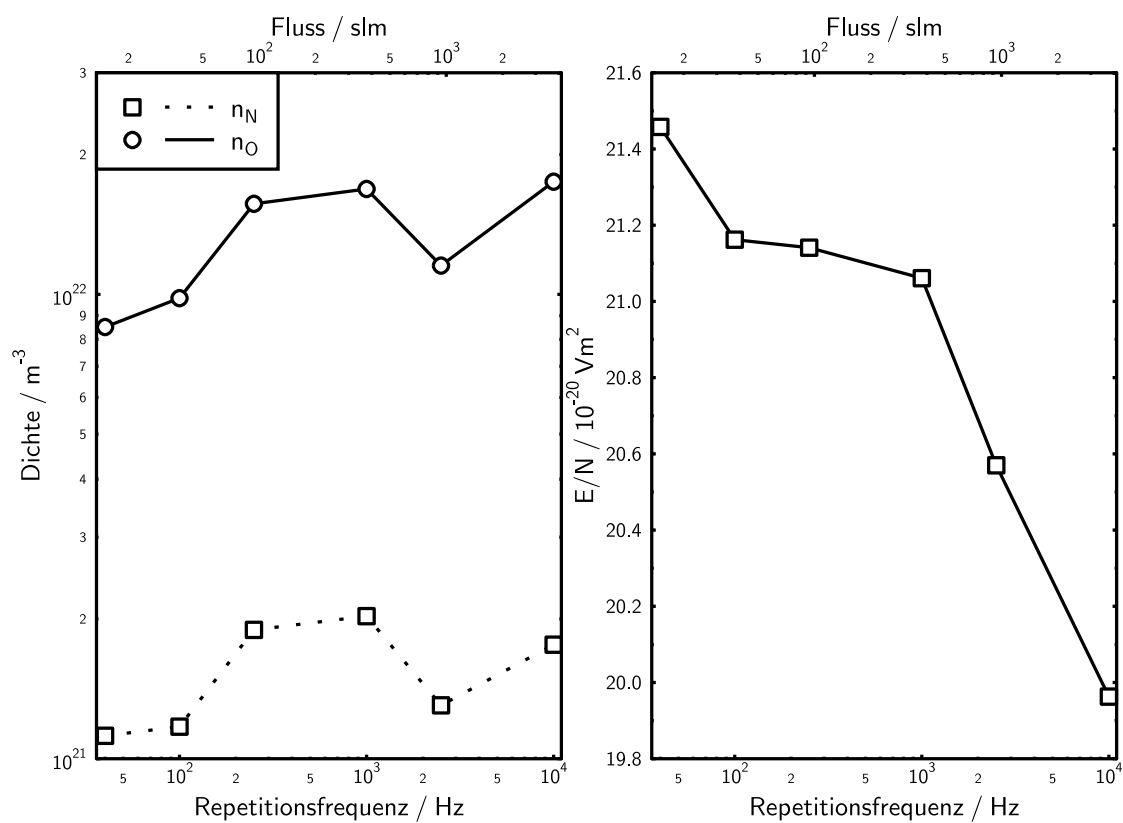


Abbildung 6.6: a) Berechnete Maximalwerte der O- und N-Dichte in der 3.0 GHz-Entladung. b) Benötigte Werte der reduzierten Feldstärke in Abhängigkeit der Repetitionsfrequenz. Parameter s. Abb. 6.5.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals gepulste Mikrowellenplasmaquellen in Hinblick auf ihre Eignung zum NO_x -Abbau in synthetischen Abgasgemischen untersucht, wobei vier unterschiedliche Quellen zum Einsatz kamen. Im Vordergrund stand dabei das Studium der grundlegenden Prozesse, die Stickoxidreduktion bewirken, weshalb die Untersuchungen auf Gasgemische aus N_2 , O_2 und NO beschränkt wurden. Neben einem FTIR-Spektrometer für die Bestimmung der Abgaszusammensetzung kam die kohärente Anti-Stokes Raman-Streuung als leistungsfähige Diagnostik zur orts- und zeitaufgelösten Vermessung der Rotations(Gas)- und Vibrationstemperaturen in den Plasmen zum Einsatz. Zur Interpretation der Ergebnisse stand ein nulldimensionales Modell zur Verfügung das neben der Elektronenkinetik die Vibrationskinetik und plasmachemischen Reaktionen zeitabhängig berechnet. Zur Beschreibung des Zündvorgangs in der 3.0 GHz-Entladung, bei dem im Plasma filamentartige Strukturen beobachtet werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zweidimensionales Modell entwickelt, das mit einem Monte-Carlo-Verfahren die Bewegung der Elektronen im Plasma sowie Bildungs- und Verlustprozesse simuliert. In drei der Plasmaquellen wird ein Resonator bis zum Erreichen der für den Durchschlag benötigten Feldstärke aufgeladen. Sie unterscheiden sich

bezüglich Mikrowellenfrequenz, Anregungsmode, Pulsdauer, Leistung und ihrer Abmessungen. Bei der vierten Quelle handelt es sich um eine koaxiale dielektrische Barrierenentladung (DBE) in die Mikrowellenpulse eingekoppelt werden.

Die erzeugten Plasmen zeichnen sich durch eine starke Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht aus und zwar um so ausgeprägter, je kürzer und intensiver die Mikrowellenpulse werden. Am deutlichsten tritt dieses Verhalten in Plasmen in reinem Stickstoff zu Tage. Praktisch nur die Elektronen können Energie aus dem Mikrowellenfeld aufnehmen und erreichen so mittlere Energien von einigen eV. Bei kurzen Pulsdauern $< 1 \mu\text{s}$ kann kaum Energie durch elastische Stöße auf die Schwerteilchen übertragen werden, wodurch die Gastemperatur in der 3.0 GHz-Entladung unter 500 K bleibt. Die längeren Pulsdauern und höheren Wiederholraten in der 2.46 GHz-Entladung (typisch $50 \mu\text{s}$ und 2000 Hz) führen hingegen zu Gastemperaturen um 1000 K. Die Elektronen geben ihre Energie vorwiegend durch inelastische Stöße an die Schwerteilchen ab, die zur Bildung vibratorisch oder elektronisch angeregter Spezies sowie zur Dissoziation oder Ionisation führen. Die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEVF) weicht erheblich von der Maxwellverteilung ab und oszilliert mit der doppelten Mikrowellenfrequenz, da die Energierelaxationsrate der Elektronen ungefähr so groß wie die Mikrowellenfrequenz ist, was für die Modellierung der Vorgänge berücksichtigt werden muss.

Insbesondere in reinem Stickstoff beobachtet man eine starke vibratorische Anregung der Moleküle, die nach dem Puls wegen einer sehr schwachen Kopplung zwischen Vibration und Translation nur sehr langsam abklingt ($\sim 20 \text{ ms}$) und durch Umbesetzungsprozesse zwischen den Vibrationsniveaus zeitweise deutlich zur Abweichung der Besetzungsdichten von der Boltzmannverteilung führt. Definiert man formal durch das Besetzungsverhältnis der untersten Niveaus eine Vibrationstemperatur, so erreicht diese in reinem Stickstoff bis zu 3000 K, in sauerstoffhaltigen Plasmen durch Abregungsprozesse bedingt hingegen maximal 1800 K. Die empfindliche Abhängigkeit der Vibrationstemperatur von Elektronendichte und -energieverteilungsfunktion macht sie zu einem wichtigen Kontrollpara-

meter für die Plasmamodellierung.

Alle Entladungen zeigen NO_x -Reduktionen in N_2/NO -Gemischen, wobei in der 3.0 GHz-Entladung mit maximal 95 % Abbau die höchsten Reduktionen beobachtet werden können. Enthält das synthetische Abgas hingegen Sauerstoff, so lässt sich in der 3.0 GHz-Entladung bei 2 % O_2 -Gehalt rund 35 % und bei 5 % O_2 -Gehalt rund 15 % NO_x -Abbau erzielen, wenn eine Energieeinkopplung ins Plasma von etwa 80 J l^{-1} zugrundegelegt wird. Eine weitere Erhöhung der Energieeinkopplung durch Reduktion der Flussrate führt nur noch zu geringen Steigerungen dieser Werte. In der Hybridentladung ergeben sich lediglich etwa 15 % Abbau bei 2 % O_2 -Gehalt. Oberhalb eines O_2 -Gehalts von etwa 10 % kann in beiden Entladungen keine Reduktion mehr erzielt werden. Mit der 2.46 GHz- und der 9.5 GHz-Entladung war hingegen im zugänglichen Parameterbereich überhaupt keine Reduktion in sauerstoffhaltigen Gemischen möglich.

Andere Konzepte, wie die dielektrische Barrierenentladung oder die Coronaentladung, erreichen ohne Verwendung von Gaszusätzen und/oder nachgeschalteten Katalysatoren für geringe Sauerstoffkonzentrationen im Abgas ($< 10 \%$) und eine vergleichbare Energieeinkopplung ähnliche Reduktionsleistungen. Kommen zusätzlich Reduktionsmittel wie Ammoniak in Kombination mit einem nachgeschalteten Katalysator zur Anwendung, so ermöglichen diese Systeme selbst in realen Abgasen NO_x -Reduktionen oberhalb 50 %. Ob sich mit den in dieser Arbeit untersuchten Entladungen bei Beimischung von Ammoniak und mit nachgeschalteten Katalysatoren ähnliche Ergebnisse realisieren lassen war nicht Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit und wäre in weiteren Experimenten zu klären.

Notwendige Voraussetzung für Reduktion sind Gastemperaturen weit unter 1000 K, da es sonst zu merklicher Bildung von Stickoxiden kommt. Dies lässt sich durch kurze Pulsdauern ($< 1 \mu\text{s}$) und eine geringe Anzahl auf jedes Volumenelement angewandter Pulse (< 5) erzielen. Die erforderliche Energieeinkopplung zwischen etwa 0.2 und 1 J pro Puls setzt hohe Mikrowellenleistungen ($\sim \text{MW}$) und Resonatoren hoher Güte ($Q > 10000$) voraus. Die Durchschlagsfeldstärke ist aufgrund der kurzen Pulsdauern gegenüber dem Fall des stationären Betriebs erhöht, wobei die starke Neigung

der Elektronen, sich an Sauerstoff anzulagern, bei niedrigen Wiederholraten zu einem starken Schwanken der Durchschlagsfeldstärke von Puls zu Puls führt. So beobachtet man in der 3.0 GHz-Entladung Durchschlagsfeldstärken in einem Intervall von etwa 2 bis 8 MVm⁻¹. In reinem Stickstoff ergibt sich hingegen ein nahezu konstanter Wert von 2.7 MVm⁻¹.

Eine Schlüsselrolle für die Reduktion spielen die Spezies N und O, wobei die Dichte von O (max. $1.2 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$) aufgrund seiner geringeren Dissoziationsenergie von 5.16 eV stets deutlich über der von N (max. $6 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, 9.80 eV) liegt. Das Verhältnis verschiebt sich aber mit wachsender reduzierter elektrischer Feldstärke und daraus resultierenden höheren Elektronenenergien ($\sim 5 \text{ eV}$) zugunsten von N, welches für den NO-Abbau verantwortlich ist.

In einer reinen N₂-Entladung und während der Zündphase einer Entladung in Gasgemischen ist N₄⁺ das dominierende positive Ion und erreicht wie die mittlere Elektronendichte Werte von etwa $5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Während N₂(a') – welches NO unmittelbar zersetzen kann – in einer reinen Stickstoffentladung eine Dichte von rund $3 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ erreicht, wird es in Gasgemischen stark abgeregt und erreicht lediglich eine Dichte von $7 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Da die Dichte ferner sehr schnell ($< 1 \mu\text{s}$) abfällt, kann es nicht nennenswert zum NO-Abbau beitragen.

Das Zündmodell für die 3.0 GHz-Entladung kann die Entwicklung eines Plasmas und sein bevorzugtes Wachstum in Richtung des elektrischen Feldes in reinem Stickstoff bis zum Einsetzen des Feldzusammenbruchs gut beschreiben, sagt aber einen langsameren Abfall der elektrischen Feldstärke als der experimentelle Befund in der sich anschließenden Phase voraus. Die Elektronendichte und damit die Energiedissipation im Plasma fällt im Modell viel schneller ab als im Experiment, da Prozesse zwischen elektronisch angeregten Stickstoffmolekülen, die in dieser Phase Elektronen nachliefern, in der Rechnung nicht berücksichtigt sind.

Der Übergang zu höheren Mikrowellenfrequenzen und damit in der Praxis gewünschten kleineren Abmessungen ist nicht unproblematisch, da die Güte des Systems bedingt durch ein ungünstigeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Resonators und den durch die geringere Skintiefe be-

dingten höheren Oberflächenwiderstand abnimmt. Das macht höhere Pulsleistungen erforderlich. Die in diesem Zusammenhang untersuchte Quelle bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.5 GHz erlaubte mit Pulsleistungen von maximal 35 kW nicht die Erzeugung eines räumlich ausgedehnten, hinreichend homogenen Plasmas für erfolgreiche Reduktionsexperimente. Auch das Hybridkonzept, bei dem Mikrowellen in das Plasma einer dielektrischen Barrierenentladung (DBE) eingekoppelt werden, erscheint wenig geeignet für Reduktionsexperimente, da die Phase, in der das Plasma von der Mikrowelle aufrecht erhalten wird, nicht nennenswert zur Reduktion beiträgt. Allerdings ermöglicht die Messung der Absorption von Mikrowellen geringer Leistung im Entladungsspalt die zeitaufgelöste Bestimmung der mittleren Elektronendichte im Entladungsspalt der DBE, welche in der untersuchten Entladung maximal rund $2.3 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ erreicht.

Mit Hilfe der plasmachemischen Modellierung konnte gezeigt werden, dass weitere Steigerungen der Reduktion bei Übergang zu kürzeren Pulsdauern und höheren elektrischen Feldstärken möglich sein sollten. Zusätzliche Energieeinkopplung nach erfolgtem Zusammenbruch des Feldes wirkt sich hingegen negativ auf die Reduktion aus und sollte vermieden werden.

Neben der Konstruktion einer optimierten Entladung mit verkürzten effektiven Pulsdauern steht die Ausdehnung der Untersuchung auf komplexere Abgasgemische bis hin zu realen Abgasen aus. In diesem Zusammenhang wäre auch zu klären, inwiefern Gaszusätze wie Ammoniak die Reduktionsleistung verbessern können.

Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits in [4, 5, 6, 7] veröffentlicht.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Anderson, M. Lisak,
Breakdown in air-filled microwave waveguides during pulsed operation,
J. Appl. Phys. **56** (5), S. 1414–1419 (1984)
- [2] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer, J. Schäfer, et al.
Experimental study of pulsed microwave discharges in nitrogen,
Pl. Sources Sci. Technol. **8**, S. 142–150 (1999)
- [3] M. Baeva, X. Luo, B. Pfelzer, J. Uhlenbusch,
Theoretical investigation of pulsed microwave discharge in nitrogen,
Pl. Sources Sci. Technol. **8**, S. 404–411 (1999)
- [4] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch et al.,
Studies on gas purification by a pulsed microwave discharge at 2.46 GHz in mixtures of N₂/NO/O₂ at atmospheric pressure,
Plasma Chem. Plasma Proc. **21** (2), S. 225–247 (2001)
- [5] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch,
Mikrowelleninduzierte Plasmen für die Reinigung motorischer Abgase,
Forschungsbericht, Bundesministerium für Bildung und Forschung,
FKZ: 13N7197/4 (2001)
- [6] M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, et al.
Pulsed microwave discharge at atmospheric pressure for NO_x decom-

- position*,
Pl. Sources Sci. Technol. **11**, S. 1–9 (2002)
- [7] M. Baeva, A. Pott, J. Uhlenbusch,
Modelling of the NO_x removal by pulsed microwave discharges,
Pl. Sources Sci. Technol. **11**, S. 135–141 (2002)
- [8] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot,
Transport Phenomena,
Wiley, New York (1960)
- [9] C. K. Birdsall, A. B. Langdon
Plasma Physics via Computer Simulation,
McGraw–Hill Book Company, New York (1985)
- [10] J. P. Boeuf, E. Marode,
A Monte Carlo analysis of an electron swarm in a non-uniform field: the cathode region of a glow discharge in helium,
J. Phys. D: Appl. Phys. **15**, S. 2169–2187 (1982)
- [11] S. Bröer, T. Hammer,
Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅–WO₃/TiO₂ catalyst,
Appl. Catalysis B – Environmental **28** (2), S. 101–111 (2000)
- [12] J. M. Brown, J. T. Hougen,
The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules,
J. Mol. Spec. **55**, S. 500–503 (1975)
- [13] P. Buchner, H. Ferfers, H. Schubert, J. Uhlenbusch,
Evaporation of copper powders in an inductively coupled thermal rf plasma – numerical modelling and spectroscopic measurements,
Pl. Sources Sci. Technol. **6**, S. 450–459 (1997)
- [14] M. Capitelli,
Non-equilibrium vibrational kinetics,

- Topics in current physics **39**,
Springer–Verlag: Berlin (1986)
- [15] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, A. I. Osipov,
Plasma kinetics in atmospheric gases,
Springer–Verlag: Berlin (2000)
- [16] CFD–ACE+ Version 6.0,
CFD-RC Huntsville, (2000), www.cfdrc.com.
- [17] F. F. Chen,
Plasma Physics and Controlled Fusion,
Plenum Press: New York and London (1984)
- [18] R. J. H. Clark, R. E. Hester,
Advances in Non-linear Spectroscopy,
Wiley, New York (1988)
- [19] P. C. Cosby,
Electron–impact dissociation of nitrogen,
J. Chem. Phys. **98** (12), S. 9544–9553 (1993)
- [20] L. H. Coudert, V. Dana,
The Spectrum of Nitric Oxide between 1700 and 2100 cm⁻¹,
J. Mol. Spec. **172**, S. 435–448 (1995)
- [21] T. Doerk, J. Ehlbeck, P. Jauernik, H. Kempkens, J. Uhlenbusch,
BoxCARS measurements in a plasma,
In P. Atanosov, Hrsg., *Lasers – Physics and Applications: Proceedings of the 6th International School on Quantum Electronic*, S. 92–146,
Varna, Bulgaria (1990), International School on Quantum Electronic,
World Scientific Publishing Co.
- [22] T. Doerk,
Untersuchungen am CH–Radikal in mikrowellenangeregten Prozeßplasmen mittels resonanzverstärkter kohärenter Anti–Stokes–Raman–Streuung,

- Dissertation, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität Düsseldorf (1996), Köster, Berlin (1996)
- [23] T. Doerk, J. Ehlbeck, R. Jedamzik, J. Uhlenbusch, et al.
Application of Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) Technique to the Detection of NO,
Appl. Spectr. **51**, S. 1360–1368 (1997)
- [24] T. Dreier, G. Schiff, A. Suvernev,
Collisional effects in Q branch coherent anti-Stokes Raman spectra of N₂ and O₂ at high pressure and high temperature,
J. Chem. Phys. **100** (9), S. 6275–6289 (1994)
- [25] J. L. Dunham,
The Energy Levels of a Rotating Vibrator,
Phys. Rev., **41**, S. 721–731 (1932)
- [26] A. C. Eckbreth and R. J. Hall,
CARS Concentration Sensitivity With and Without Nonresonant Background Suppression,
Comb. Science and Techn., **25**, S. 175–192 (1981)
- [27] R. L. Farrow, R. P. Lucht,
High-Resolution measurements of saturated coherent anti-Stokes Raman spectroscopy line shapes,
Opt. Lett. **11**, S. 374–376 (1986)
- [28] *NIST RF Reference Cell Projects*,
http://physics.nist.gov/MajResProj/rfcell/RF_Cell.htm
- [29] V. B. Gil'denburg, I. S. Gushchin, S. A. Dvinin, A. V. Kim,
Dynamics of high-frequency streamers,
Sov. Phys. JETP **70** (4), S. 645–648 (1990)
- [30] T. R. Gilson et al.,
Redetermination for some of the Spectroscopic Constants of the Electronic Ground State of di-Nitrogen Using Coherent Anti-Stokes Ra-

- man Spectroscopy*,
J. Raman Spec., **9** (1980), S. 361 ff.
- [31] B. .F. Gordiets, A. I. Osipov, L. A. Shelepin,
Kinetic processes in gases and molecular lasers,
Gordon and Breach, London (1988)
- [32] B. F. Gordiets, C. M. Ferreira, V. L. Guerra et al.,
Kinetic model of a low-pressure N₂-O₂ flowing glow discharge,
IEEE Trans. Plasma Science, **23** (4), S. 750–768 (1995)
- [33] L. P. Grachev, I. I. Esakov, G. I. Mishin, A. B. Fedotov,
Evolution of the spatial structure of an electrodeless discharge,
Sov. Phys. Tech. Phys. **34** (10), S. 1181–1184 (1989)
- [34] B. Graham,
Technological plasmas,
Physics World **14** (3), S. 31–36 (2001)
- [35] R. J. Hall,
Pressure–Broadened Linewidth for N₂ Coherent Anti–Stokes Raman Spectroscopy Thermometry,
Appl. Spec., **34**(6), 700–702, 1980
- [36] R. J. Hall, A. C. Eckbreth,
Coherent Anti–Stokes Raman Spectroscopy (CARS): Application to combustion diagnostics,
in *Laser Applications*, Vol. 5, S. 213–309, ed. by J. F. Ready, R. K. Erf,
Academic Press, New York (1984)
- [37] T. Hammer, T. Kishimoto, R. Birckigt,
Reinigung von Dieselabgasen in gepulsten Plasmen,
Forschungsbericht, Bundesministerium für Bildung und Forschung,
FKZ: 13N7194 (2000)
- [38] M. Hayashi,
Personal communication to the JILA Atomic Collisions Data Center,
<ftp://ftp.csn.net/kinema/hayashi.q> (1987)

- [39] M. A. Henesian, R. L. Byer,
High-Resolution CARS Line Shape Function,
J. Opt. Soc. America, **68**, S. 648–649 (1978)
- [40] G. Herzberg,
Molecular spectra and molecular structure: I. Spectra of diatomic molecules,
Van Nostrand Reinhold Company, New York (1950)
- [41] J. Höschele, T. Staneff, J. Steinwandel,
The Reduction of Nitric Oxide by Activated Nitrogen from High Pressure Plasma Jets,
6. Bundesdeutsche Fachtagung Plasmatechnologie, Wuppertal, Germany, 2. – 3. November 1994, contributed papers, S. 109
- [42] J. D. Jackson,
Klassische Elektrodynamik,
Walter de Gruyter, Berlin/New York (1983)
- [43] H. H. Kim, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno,
Low-temperature NO_x reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalysts,
J.Phys. D: Appl. Phys. **34**, S. 604–613 (2001)
- [44] M. Klein, R. Seeböck,
Entsticklung von Dieselabgasen in Barrierenentladungen,
Phys. Bl. **52** (9), S. 886–888 (1996)
- [45] I. A. Kossyi, A. Yu. Kostinsky, A. A. Matveyev, V. P. Silakov,
Pl. Sources Sci. Technol. **1**, S. 207–220 (1992)
- [46] M. L. Koszykowski, L. A. Rahn, R. E. Palmer, M. E. Coltrin,
Theoretical and Experimental Studies of High-Resolution Inverse Raman Spectra of N₂,
J. Phys. Chem. **91**, S. 41–46 (1987)

- [47] L. D. Landau, E. M. Lifschitz,
Quantenmechanik,
Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 3, Akademie-Verlag Berlin
(1971)
- [48] B. Lavorel, G. Millot, M. Lefebvre, M. Pèalat,
Dunham Coefficients of $^{14}\text{N}_2$ from CARS Measurements of High Vibrational States in a Low-Pressure Discharge,
J. Raman Spec., **19** (1988), S. 375–378
- [49] B. Lavorel, L. Guillot, J. Bonamy, D. Robert,
Collisional Raman linewidth of nitrogen at high temperature (1700–2400 K),
Opt. Lett. **20** (10), S. 1189–1191
- [50] T. Ledig, B. Schröder,
Electron energy distribution functions and power transfer data for radio-frequency discharges in CO_2 laser gas,
J. Phys. D: Appl. Phys. **23** (1990), S. 1624–1632
- [51] M. D. Levenson,
Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy,
Academic Press (1982)
- [52] *MAFIA – multi-purpose ECAD system*,
CST – Computer Simulation Technology GmbH, Darmstadt (Germany),
<http://www.cst.de>
- [53] A. W. Mantz, J.-P. Maillard, W. B. Roh, K. N. Rao,
Ground State Molecular Constants of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$,
J. Mol. Spec., **57** (1975), S. 155–159
- [54] D. Martin, D. Niculae, M. Radoiu, I. Indreias et al.,
New Method for Removal of SO_2 and NO_x from Combustion Flue Gases,
J. Microw. Pow. and Electrom. En. **32** (4), S. 215–219 (1997)

- [55] D. Martin, M. Radoiu, I. Galinescu, I. Oproiu et al.,
Combined electron beam and microwave treatment for flue gas purification,
Mater. and manufact. proc. **14** (3), S. 365–382 (1999)
- [56] E. W. McDaniel,
Collision Phenomena in Ionized Gases,
Wiley, New York (1964)
- [57] I. Mikulić,
Numerische Untersuchung von N_2 – O_2 –Plasmafreistrahlen als plasma-technologische Methode zur NO_x –Reduktion in synthetischen Abgasen,
Dissertation, RWTH Aachen (2000)
- [58] G. Millot, R. Saint–Loup, J. Santos, et al.,
Collisional effects in the stimulated Raman Q branch of O_2 and O_2 – N_2 ,
J. Chem. Phys. **96** (2), S. 961–971
- [59] G. V. Naidis,
Dynamics of high–frequency streamers in air,
JETP **82** (4), S. 694–698 (1996)
- [60] J. W. Nibler, G. V. Knighten,
Coherent Anti–Stokes Raman Spectroscopy,
in: Raman Spec. of Gases and Liquids, Herausgegeben von A. Weber,
Springer Verlag Berlin, S. 253–299 (1979)
- [61] J. W. Nibler, G. A. Pubanz,
Coherent Raman spectroscopy of gases,
In Clark, Hester [18], Kap. 1, S. 1–50
- [62] I. Orlandini, U. Riedel,
Chemical kinetics of NO removal by pulsed corona discharges,
J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, S. 2467–2474 (2000)

- [63] M. Pèalat, M. Lefebvre, J.-P. E. Taran, P. L. Kelley,
Sensitivity of quantitative vibrational coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy to saturation and Stark shifts,
Phys. Rev. A **38** S. 1948–1965 (1988)
- [64] B. M. Penetrante,
Non Thermal Plasma Techniques for Pollution Control,
Part A and B, NATO ASI Series, Springer-Verlag (1993)
- [65] B. Pfelzer,
Experimentelle Untersuchung der Zustangsgrößen und Modellierung gepulster Mikrowellenentladungen in Sauerstoff und Stickstoff,
Dissertation, Institut für Laser- und Plasmaphysik, Universität Düsseldorf (2000)
- [66] A. S. Pine, K. W. Nill,
Molecular-Beam Tunable-Diode-Laser Sub-Doppler Spectroscopy of Λ -Doubling in Nitric Oxide,
J. Mol. Spec., **74**, S. 43–51 (1979)
- [67] A. S. Pine, J. W. C. Johns, A. G. Robiette,
 Λ -doubling in the $v=2 \leftarrow 0$ overtone band in the infrared spectrum of NO,
J. Mol. Spec. **74**, S. 52–69 (1979)
- [68] A. Pott, T. Doerk, J. Uhlenbusch, J. Ehlbeck et al.
Polarization-sensitive coherent anti-Stokes Raman scattering applied to the detection of NO in a microwave discharge for reduction of NO,
J. Phys. D: Appl. Phys. **31** S. 2485–2498 (1998)
- [69] D. M. Pozar,
Microwave engineering,
Addison-Wesley (1990)
- [70] L. A. Rahn, R. L. Farrow, M. L. Koszykowski, P. L. Mattern,
Observation of an Optical Stark Effect on Vibrational and Rotational

- Transitions*,
Phys. Rev. Lett., **45**, S. 620–623 (1980)
- [71] Y. P. Raizer,
Gas discharge physics,
Springer–Verlag, Berlin (1991)
- [72] W. Riegel,
Erzeugung und Charakterisierung von mikrowelleninduzierten Hochdruck–Plasmafreistrahlen für die Reinigung von Verbrennungsabgasen,
Dissertation, Universität Würzburg (2002)
- [73] M. Rozoy, C. Postel, V. Puech,
NO removal in a photo-triggered discharge reactor,
Pl. Sources Sci. Techn. **8**, S. 337–348 (1999)
- [74] H. R. Schwarz,
Numerische Mathematik,
B. G. Teubner–Verlag Stuttgart (1997)
- [75] J. H. Seinfeld,
Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution,
Wiley, New York (1986)
- [76] The Siglo Data Base,
CPAT and Kinema Software, <http://www.kinema.com/signalib.dat>
(2001)
- [77] I. Stefanović, N. K. Bibinov, A. A. Deryugin, I. P. Vinogradov et al.,
Kinetics of ozone and nitric oxides in dielectric barrier discharges in O_2/NO_x and $N_2/O_2/NO_x$ mixtures,
Pl. Sources Sci. Techn. **10**, S. 406–416 (2001)
- [78] R. E. Teets,
Accurate convolutions of coherent anti-Stokes Raman spectra,
Opt. Lett. **9** (6), S. 226–228 (1984)

- [79] T. M. Theopanides,
Fourier transform Infrared spectroscopy,
Reidel, Dordrecht (1984)
- [80] K. Toda, K. Takaki, S. Kato, T. Fujiwara,
*Removal of NO and NO_x using a multipoint-type dielectric barrier
discharge at narrow gap*,
J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, S. 2032–2036 (2001)
- [81] V. Vahedi, M. Surendra,
*A Monte Carlo collision model for the particle-in-cell method: appli-
cations to argon and oxygen discharges*,
Comput. Phys. Comm. **87**, S. 179–198 (1995)
- [82] P. V. Vedenin, N. E. Rozanov,
*Initial Stage of development of a high-pressure self-sustained micro-
wave discharge in a plane-polarized field: elongation and stopping of
the microwave streamer*,
JETP **78** (4), S. 465–471 (1994)
- [83] P. V. Vedenin, N. A. Popov,
*Investigation of the parameters of the plasma channel and dynamics
of a microwave streamer in nitrogen and air*,
JETP **81** (2), S. 286–295 (1995)
- [84] P. V. Vedenin, N. E. Rozanov,
*High-pressure microwave discharge in an above-breakdown field. Stre-
amer branching*,
JETP Letters **69** (1), S. 15–19 (1999)
- [85] M. Venugopalan,
Reactions under Plasma Conditions,
Volume II, Wiley, New York (1971)
- [86] A. L. Vikharev, V. B. Gil'denburg, O. A. Ivanov, B. D. Kol'chugin et
al.,

- Gas breakdown by a nanosecond-length rf pulse,*
Sov. J. Plasma Phys. **12** (12), S. 870–872 (1986)
- [87] A. L. Vikharev, A. M. Gorbachev, A. V. Kim, A. L. Kolysko,
Formation of a small-scale structure in a microwave discharge in high-pressure gas,
Sov. J. Plasma Phys. **18** (8), S. 554–560 (1992)
- [88] M. A. Wójtowicz, F. P. Miknis, R. W. Grimes, W. W. Smith et al.,
Control of nitric oxide, nitrous oxide, and ammonia emissions using microwave plasmas,
J. Hazard. Mat. **74**, S. 81–89 (2000)
- [89] L. D. G. Young, A. T. Young,
Calculation of spectroscopic data for the $v = 0$ and $v = 1$ states of nitric oxide,
J. Quant. Spec. **20**, S. 317–325 (1978)
- [90] L. D. G. Young, A. T. Young,
Calculation of spectroscopic data for the $v = 2$ and $v = 3$ states of nitric oxide,
J. Quant. Spec. **21**, S. 227–231 (1979)
- [91] M. Yousfi, A. Henna, A. Alkaa,
Monte Carlo simulation of electron swarms at low reduced electric fields,
Phys. Rev. E **49** (4), S. 3264–3273 (1994)
- [92] M. A. Yuratich,
Effects of laser linewidth on coherent anti-Stokes Raman spectroscopy,
Mol. Phys. **38** (2), S. 625–655 (1979)