

2 Grundlagen

In dieser Arbeit werden reaktionskinetische Untersuchungen hinter Stoßwellen mit optischen Meßmethoden durchgeführt. Die zur Diskussion und Interpretation der erzielten Ergebnisse nötigen Grundlagen und Begriffe der Reaktionskinetik, der Stoßwellentechnik sowie der Molekül- und Atomspektroskopie sollen in diesem Kapitel kurz erläutert werden.

2.1 Reaktionskinetik in der Gasphase

Die Reaktionskinetik befaßt sich mit dem Zeitverhalten von Stoffumwandlungsprozessen, wie sie z.B. bei der technischen Verbrennung oder in chemischen Reaktoren ablaufen. Hierbei interessiert insbesondere, mit welcher Geschwindigkeit und auf welchem Weg chemische Reaktionen ablaufen. Die Reaktionskinetik stellt somit eine wesentliche Erweiterung der thermodynamischen Betrachtungsweise dar, bei der nur Anfangs- und Endzustand sowie die Richtung des Stoffumsatzes betrachtet werden.

Der kleinste, nicht weiter auflösbare Schritt einer chemischen Reaktion wird als Elementarreaktion bezeichnet. Bei homogenen Reaktionen in der Gasphase läßt sich eine Elementarreaktion j , an der die N Spezies X_i beteiligt sind, folgendermaßen darstellen:



Je nach Anzahl der beteiligten Ausgangsspezies, d.h. der Summe der stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,j}$, bezeichnet man eine Elementarreaktion als mono-, bi- oder trimolekular (Molekularität). Die durch $j = 1 \dots R$ Elementarreaktionen verursachte Konzentrationsänderung der Spezies X_i läßt sich durch die Reaktionsgeschwindigkeit r_j ausdrücken:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (2.2)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_j ist proportional zu den Konzentrationen der reagierenden Spezies und zu einem Reaktionskoeffizienten k_j , der charakteristisch für die jeweilige Elementarreaktion j ist. Wird auch die Rückreaktion mit dem Koeffizienten k_{-j} berücksichtigt, so gilt:

$$r_j = k_j \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu_{i,j}} - k_{-j} \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu_{i,-j}} \quad (2.3)$$

2.1.1 Chemisches Gleichgewicht und thermodynamische Stoffgrößen

Das Verhältnis der Koeffizienten von Hin- und Rückreaktion k_j/k_{-j} bestimmt die Gleichgewichtskonzentration zwischen Produkten und Edukten der Reaktion j und wird daher als Gleichgewichtskonstante $K_{c,j}$ bezeichnet:

$$K_{c,j} = \frac{k_j}{k_{-j}} = \prod_{i=1}^N \frac{[X_i]^{\nu_{i,-j}}}{[X_i]^{\nu_{i,j}}} \quad (2.4)$$

Die konzentrationsbezogene Gleichgewichtskonstante $K_{c,j}$ kann mit dem Standarddruck p_0 über die druckbezogene, dimensionslose Gleichgewichtskonstante $K_{p,j}$ ausgedrückt werden:

$$K_{c,j} = \left(\frac{p_0}{RT} \right)^{\sum_i (\nu_{i,-j} - \nu_{i,j})} K_{p,j} \quad (2.5)$$

Der Vorteil dieser Darstellung ist, daß $K_{p,j}$ nur von der thermodynamischen Größe der Gibb'schen Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_{T,j}^0$ der Reaktion j bei Standarddruck p_0 und der Temperatur T abhängt:

$$K_{p,j} = \exp\left(-\frac{\Delta_R G_{T,j}^0}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Für den Fall, daß die Anzahl der Edukte und Produkte gleich ist ($\sum_i (\nu_{i,-j} - \nu_{i,j}) = 0$), wie z.B. bei Bimolekularreaktionen, sind $K_{c,j}$ und $K_{p,j}$ identisch, und Gl. 2.6 gilt direkt für $K_{c,j}$. Die Gibb'sche Reaktionsenthalpie der Reaktion j berechnet sich aus der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_{T,j}^0$ und der Reaktionsentropie $\Delta_R S_{T,j}^0$:

$$\Delta_R G_{T,j}^0 = \Delta_R H_{T,j}^0 - T \cdot \Delta_R S_{T,j}^0 \quad (2.7)$$

Die Größen $\Delta_R H_{T,j}^0$ und $\Delta_R S_{T,j}^0$ errechnen sich aus der Enthalpie- bzw. Entropiedifferenz von Produkten und Edukten:

$$\Delta_R H_{T,j}^0 = \sum_i \nu_{i,-j} H_{T,i}^0 - \sum_i \nu_{i,j} H_{T,i}^0, \quad \Delta_R S_{T,j}^0 = \sum_i \nu_{i,-j} S_{T,i}^0 - \sum_i \nu_{i,j} S_{T,i}^0 \quad (2.8)$$

Die Enthalpie $H_{T,i}^0$ und die Entropie $S_{T,i}^0$ bei der Temperatur T und bei p_0 ergibt sich durch Integration über die Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_p(T)$:

$$H_{T,i}^0 = \Delta_f H_{298,i}^0 + \int_{298}^T c_p^0(T) dT, \quad S_{T,i}^0 = S_{298,i}^0 + \int_{298}^T \frac{c_p^0(T)}{T} dT \quad (2.9)$$

Die Integration wird oft ausgehend von Standardwerten bei $T = 298K$ durchgeführt, wobei zur Enthalpieberechnung in der Regel der Wert der Standardbildungsenthalpie

$\Delta_f H_{298,i}^0$ verwendet wird. $H_{T,i}^0$ wird dann als absolute Enthalpie bezeichnet. In verschiedenen Literaturquellen finden sich Datentabellen mit Werten für $\Delta_f H_{298,i}^0$, $S_{298,i}^0$ und $c_p^0(T)$ oder auch direkt für $H_{T,i}^0$ und $S_{T,i}^0$ für die meisten technisch interessierenden Stoffe [20], [21], [22], [23], [24]. Die umfangreichste und am häufigsten genutzte Quelle für verbrennungsrelevante Stoffe sind die JANAF-Tafeln [24], deren Ursprung auf amerikanische Luft- und Raumfahrtforschungsprogramme aus den fünfziger Jahren zurückgeht.

2.1.2 Theoretische Beschreibung von Reaktionskoeffizienten

Die Bestimmung von Reaktionskoeffizienten sowie die Untersuchung ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit ist, neben dem Auffinden von Reaktionsmechanismen, die zentrale Aufgabe der Reaktionskinetik. Die oft starke Temperaturabhängigkeit von Reaktionskoeffizient läßt sich in den meisten Fällen in guter Näherung durch den 1899 von Arrhenius gefundenen Ausdruck darstellen:

$$k_j(T) = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Die Aktivierungsenergie $E_{a,j}$ entspricht der Höhe der beim Ablauf der Reaktion zu überwindenden Energiebarriere, die bei endothermen Reaktionen in der Regel etwas über der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_j$ liegt. Der Frequenzfaktor A_j kann in dem stark vereinfachenden Modell der Stoßtheorie als das Produkt aus der gaskinetischen Stoßfrequenz Z und einem sterischen Faktor P beschrieben werden: $A_j = P \cdot Z$. Der sterische Faktor P berücksichtigt, daß eine Reaktion häufig nur bei einer bestimmten Stoßkonfiguration stattfinden kann. Besteht diese Abhängigkeit nicht, nimmt P den Maximalwert von 1 an. Die Stoßfrequenz Z beschreibt die Gesamtzahl aller Molekülzusammenstöße pro Zeit- und Volumeneinheit. Geht man von einem Lennard-Jones-Potential zur Beschreibung der Molekülwechselwirkung aus lautet die Lennard-Jones-Stoßfrequenz Z_{LJ} :

$$Z_{LJ} = N_A \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu_{A-B}}} \Omega_{A-B}^{(2,2)*} \quad (2.11)$$

mit

$$\Omega_{A-B}^{(2,2)*} \approx [0.7 + 0.52 \log(kT/\epsilon_{A-B})]^{-1}$$

Hierbei sind σ_A und σ_B die Lennard-Jones-Durchmesser der kollidierenden Moleküle A und B, μ_{A-B} die reduzierte Masse und $\Omega_{A-B}^{(2,2)*}$ das reduzierte Stoßintegral, welches

Tabelle 2.1: Lennard-Jones-Parameter zur Berechnung der Stoßfrequenz für die in dieser Arbeit vorkommenden Stoffe. Der mit * gekennzeichnete Wert für C₂ ist geschätzt, die anderen Werte sind aus [25] und [26] entnommen.

	Ar	C ₂ H ₂	C ₂ H	C ₂	H ₂	O ₂	O	N ₂	NO
LJ-Potentialtiefe ϵ/K	136.5	209	209	150*	38	107	80	97.5	97.6
LJ-Stoßdurchmesser $\sigma / \text{Å}$	3.33	4.1	4.1	3.28	2.92	3.48	2.75	3.62	3.62

sich aus der gemittelten Lennard-Jones Potentialtiefe $\epsilon_{A-B} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$ berechnen läßt. Diese Größen sind für viele Atome und Moleküle in der Literatur zu finden, [25], [26], oder können ausgehend von anderen Molekülen abgeschätzt werden. In Tabelle 2.1 sind die Lennard-Jones-Parameter für einige der in dieser Arbeit untersuchten Stoffe angegeben. Typische Werte der Stoßfrequenz Z_{LJ} für Reaktionen kleiner Moleküle und Atome liegen in der Größenordnung von $10^{14} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Aus der Arrheniusgleichung 2.10 resultiert die in der Kinetik übliche Darstellung von Reaktionskoeffizienten, bei der der Logarithmus von k_j über der reziproken Temperatur aufgetragen wird. In einem solchen Arrheniusdiagramm stellt sich Gl. 2.10 als Gerade dar, aus der sich E_a aus der Steigung und A_j aus dem Achsenabschnitt sofort ablesen lassen. Bei einer Auftragung von Reaktionskoeffizienten über einen sehr weiten Temperaturbereich tritt oft eine Abweichung vom Arrheniusverhalten nach Gl. 2.10 auf, die durch einen modifizierten Arrheniusausdruck mit einem temperaturabhängigen Frequenzfaktor erfaßt werden kann:

$$k_j(T) = A_j^0 \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Der Temperaturexponent n beschreibt die Krümmung der $k_j(T)$ -Kurve im Arrheniusdiagramm, wobei häufig $n < 0$ für Zerfallsreaktionen und $n > 0$ für bimolekulare Austauschreaktionen beobachtet wird.

In den letzten Jahrzehnten sind große Anstrengungen unternommen worden, verlässliche theoretische Modelle zur Beschreibung und Vorausberechnung der Reaktionskoeffizienten von Zerfalls- und Austauschreaktionen zu entwickeln. Für Bimolekularreaktionen ist insbesondere die *Transition-State-Theorie* zu nennen [27], [28]. Ihre entscheidende Annahme ist, daß sich während des Reaktionsablaufes ein aktivierter

Komplex bildet, der mit den Ausgangsstoffen im Gleichgewicht steht und dessen Energie gerade der maximal zu überwindenden Energiebarriere E_a entspricht. Eine ab-initio Berechnung von Reaktionskoeffizienten ist jedoch in den meisten Fälle nicht möglich, da erforderliche Molekülparameter, insbesondere die des aktivierten Komplexes, nicht hinreichend bekannt sind. Da dies auch für die in dieser Arbeit untersuchten Bimolekularreaktionen gilt, soll die *Transition-State-Theorie* hier nicht weiter vertieft werden.

An dieser Stelle sollen nur die Grundzüge eines Modells zur Beschreibung von Zerfallsreaktionen erläutert werden, welches in Kap. 5.1.1 dieser Arbeit zur Diskussion experimenteller Ergebnisse verwendet wird.

Theoretische Beschreibung von Zerfallsreaktionen:

Der thermische Zerfall eines Moleküls AB wird durch Stöße mit Gasmolekülen M initiiert und kann in allgemeiner Form wie folgt dargestellt werden:



Der Stoßpartner M kann hierbei ein Inertgas oder auch das Molekül AB selber sein. Da bei Zerfallsreaktionen nur ein Molekül eine chemische Veränderung erfährt, werden diese, wie auch Isomerisierungsreaktionen, als unimolekulare Reaktionen bezeichnet.

Wie zuerst von Lindemann [29] vorgeschlagen, ist es sinnvoll, unimolekulare Zerfallsreaktionen in zwei voneinander unabhängigen Teilschritten zu betrachten. Der erste Schritt umfaßt die durch Kollisionen mit M verursachte Aktivierung von AB sowie die entsprechende Rückreaktion, die Deaktivierung des angeregten Moleküls AB*:



Der abschließende zweite Schritt ist der Zerfall derjenigen Moleküle AB*, die eine ausreichende innere Energie erreicht haben:



Anhand dieses einfachen Mechanismus läßt sich qualitativ eine wichtige Charakteristik von Zerfallsreaktionen erkennen: Ist die Stoß-Aktivierung (RI) deutlich langsamer als der Zerfall von AB* (RII), d.h. $k_I[M] \ll k_{II}$, so ist (RI) der geschwindigkeitsbestim-

mende Reaktionsschritt. Die Zerfallsrate ist proportional zu $[M]$ und die Reaktion ist zweiter Ordnung mit $k_{uni}^0 = k_I$. Dieser Fall tritt ein, wenn der Druck ausreichend klein ist, d.h. für $[M] \rightarrow 0$, man spricht dann vom Niederdruckbereich oder *low-pressure limit*. Im entgegengesetzten Fall wird bei ausreichend hohem Druck, bzw. $[M] \rightarrow \infty$, (RI) so schnell, daß (RII) geschwindigkeitsbestimmend ist ($k_{II} \ll k_I[M]$). Die Zerfallsrate wird dann unabhängig von $[M]$, der Zerfall ist erster Ordnung und man spricht vom Hochdruckbereich oder *high-pressure limit* mit $k_{uni}^\infty = \frac{k_I}{k_{-I}}k_{II}$. Der Bereich zwischen diesen beiden Grenzfällen wird als Übergangsbereich oder *fall-off regime* bezeichnet und zeigt eine komplizierte Druckabhängigkeit, die sich durch das einfache Schema (RI) + (RII) nicht mehr hinreichend genau modellieren läßt.

Die heute allgemein anerkannte Standardmethode zur Beschreibung unimolekularer Zerfallsreaktionen auch im Übergangsbereich basiert auf einer detaillierten Betrachtung der beiden Teilprozesse (RI) und (RII) und wird nach ihren Begründern [30], [31], [32] als RRKM-Theorie bezeichnet. Der im Folgenden kurz skizzierte Weg zur Berechnung von k_{uni} nach der RRKM-Theorie ist z.B. bei Gilbert et al. [33] oder Holbrook et al. [34] ausführlich dargestellt.

Die Beschreibung der Stoß-Aktivierung/Deaktivierung (RI) erfolgt hierbei über einen Reaktionskoeffizienten $k_I(E, E')$, der den Übergang des Moleküls AB von der inneren Energie E' zur Energie $E = E' + \Delta E$ bei einer Kollision mit dem Stoßpartner M beschreibt. Der Koeffizient $k_I(E, E')$ kann über die normierte Wahrscheinlichkeit $P(E, E')$ für den Energieübertrag und über eine Stoßfrequenz ω ausgedrückt werden:

$$k_I(E, E') = \frac{\omega P(E, E')}{M} \quad (2.14)$$

Zur Beschreibung der funktionalen Form von $P(E, E')$ wird in der Regel das sog. *exponential down model* verwendet. Hierbei wird die Wahrscheinlichkeit einer Stoß-Deaktivierung ($E < E'$) als $P(E, E') \sim \exp(-((E' - E)/\langle \Delta E_{down} \rangle))$ angenommen, wobei der Parameter $\langle \Delta E_{down} \rangle$ dem mittleren Energieverlust bei der Stoß-Deaktivierung entspricht. Die Wahrscheinlichkeit der Stoß-Aktivierung und der mittlere Energieübertrag pro Kollision $\langle \Delta E \rangle$ ergeben sich dann über Normierungs- und Gleichgewichtsüberlegungen. Der Parameter $\langle \Delta E_{down} \rangle$ kann in der Regel nicht exakt berechnet werden. Da er jedoch im wesentlichen vom Stoßpartner M und der Temperatur abhängt, finden sich für Verbrennungstemperaturen Literaturwerte für häufig vorkommende Stoßpart-

ner wie Argon [35]. Alternativ wird oft auch eine Stoßeffektivität β_c oder der mittlere Energieübertrag $\langle \Delta E \rangle$ angegeben, wobei diese Größen im Zusammenhang mit $\langle \Delta E_{down} \rangle$ stehen und sich jeweils ineinander umrechnen lassen [36], [37], [38]. Für die Stoßfrequenz ω kann in guter Näherung die Lennard-Jones-Stoßfrequenz Z_{LJ} nach Gl. 2.11 angenommen werden.

Der Zerfallsschritt (RII) wird durch einen mikroskopischen Reaktionskoeffizient $k_{II}(E)$ beschrieben, der von der inneren Energie E des angeregten Moleküls $AB^*(E)$ abhängt. Eine entscheidende Annahme zur Berechnung von $k_{II}(E)$ ist die Existenz einer kritischen Konfiguration des angeregten Moleküls $AB^*(E)$, des sog. Übergangszustandes AB^\ddagger , nach deren Erreichen immer ein Zerfall stattfindet (*Transition-State-Theorie*). Bei Reaktionen mit einem einfachen Bindungsbruch entspricht der Übergangszustand der Bindungslänge r_{A-B}^\ddagger , bei der die maximale zu überwindende Energiebarriere E_0 erreicht ist. Die zweite wichtige Annahme der RRKM-Theorie ist, daß sich die innere Energie E des Moleküls schnell, im Vergleich zur Reaktion (RII), auf alle Freiheitsgrade des Moleküls verteilt (Ergozidität). Unter diesen Annahmen gilt für $k_{II}(E)$:

$$k_{II}(E) = \frac{\int_0^{E-E_0} \rho^+(E') dE'}{h\rho(E)}, \quad (2.15)$$

wobei die Zustandsdichtefunktion des Reaktanten $\rho(E)$ und die des aktivierten Komplexes $\rho^+(E)$ aus den jeweiligen Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten berechnet werden kann. Die kritische Energie E_0 , unterhalb der $k_{II}(E) = 0$ gilt, entspricht der beim Zerfall zu überwindenden Energiebarriere, d.h. bei einfachen Dissoziationsreaktionen etwa der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$. Im Hochdruckbereich kann aufgrund der häufigen Stöße eine Boltzmann-Verteilung der Energie E angenommen werden, womit sich nach Aufsummierung über alle $k_{II}(E)$, $E > E_0$ folgender Ausdruck für k_{uni}^∞ ergibt:

$$k_{uni}^\infty = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(\frac{-E_0}{k_B T}\right) \quad (2.16)$$

Hierbei ist Q die Zustandssumme des Reaktanten und Q^\ddagger die des aktivierten Komplexes, die ebenfalls aus den jeweiligen Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten berechnet werden kann. Die Gleichungen 2.15 und 2.16 sind hier etwas vereinfacht dargestellt, eine genauere Rechnung, bei der k_{II} auch von der Rotationsquantenzahl J abhängt ($k_{II} = k_{II}(E, J)$), führt über die Drehimpulserhaltung zu einer zusätzlichen

Potentialbarriere bzw. zur Modifikation von E_0 in Gl. 2.15. Bei einfachen Zerfallsreaktionen tritt oft kein ausgeprägtes Energiemaximum entlang der Reaktionskoordinate r_{A-B} auf, so daß eine a priori-Festlegung des Übergangszustandes bzw. der kritischen Bindungslänge r_{A-B}^+ , nicht möglich ist. In diesem Fall kann ein Variationsprinzip angewandt werden, nach dem der Wert für r_{A-B}^+ gewählt werden muß, bei dem das nach Gl. 2.16 berechnete k_{uni}^∞ minimal wird. Die Bindungslänge r_{A-B}^+ geht dabei über die Rotationskonstanten von AB^+ in die Zustandssumme Q^+ und somit in die Berechnung von k_{uni}^∞ ein. Die zur Berechnung von ρ^+ in Gl. 2.15 und Q^+ in Gl. 2.16 ebenfalls benötigten Schwingungsfrequenzen des Übergangszustandes AB^+ können bei mehratomigen Molekülen, bei denen nur ein Atom A abgespalten wird, anhand der Schwingungsfrequenzen des verbleibenden Produktmoleküls B abgeschätzt werden.

Nach der Bestimmung von $k_I(E, E')$ und $k_{II}(E)$ ist eine Berechnung von k_{uni} , die auch den Übergangsbereich einschließt, möglich. Hierzu wird die Energieverteilung $n(E)$ der Moleküle $AB(E)$ betrachtet. Die Beschreibung der zeitliche Änderung von $n(E)$ führt dann auf folgende Integral-Eigenwertgleichung :

$$-k_{uni}n(E) = [M] \int_0^\infty [k_I(E, E')n(E') - k_I(E', E)n(E)] dE' - k_{II}(E)n(E) \quad (2.17)$$

Hierbei beschreiben die beiden Integralterme die Stoß-Aktivierung und Deaktivierung und der letzte Term den Zerfall durch (RII). Diese Gleichung, die wegen ihrer zentralen Bedeutung auch als Master-Gleichung bezeichnet wird, kann mit den Methoden der numerischen Mathematik gelöst werden, indem dE' durch ein konstantes Intervall δE ersetzt wird. Der gesuchte Reaktionskoeffizient k_{uni} ist dann der größte Eigenwert der entstehenden Matrixgleichung.

In dieser Arbeit wurde zur Berechnung der Koeffizienten von Zerfallsreaktionen das von Gilbert et al. erstellte Programmpaket UNIMOL [39] verwendet, welches nach der oben in groben Zügen geschilderten Berechnungsvorschrift arbeitet.

2.1.3 Numerische Simulation komplexer Reaktionssysteme

Zur Beschreibung realer Reaktionsabläufen von technischen Prozessen müssen in der Regel eine Vielzahl von Elementarreaktionen berücksichtigt werden. So werden selbst

bei einfachen Kohlenwasserstoff-Systemen häufig mehrere hundert Elementarreaktionen zur vollständigen Beschreibung benötigt [40]. Umgekehrt ist es in reaktionskinetischen Studien nur selten möglich, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß die zu untersuchende Elementarreaktion isoliert betrachtet werden kann.

Besteht ein Reaktionsmechanismus aus N Elementarreaktionen, so ergibt sich als mathematische Modell aus den Gleichungen 2.2 und 2.3 ein System aus N gekoppelten, nichtlinearen Differentialgleichungen erster Ordnung. Schon für relativ einfache Reaktionsmechanismen kann ein solches System nur noch numerisch gelöst werden. Eine besondere Schwierigkeit bei Problemstellungen der chemischen Kinetik sind die extrem unterschiedlichen Zeitskalen einzelner Elementarreaktionen, die zu steifen Gleichungssysteme führen. Heutzutage sind verschieden Programmpakete erhältlich, die speziell auf Anwendungen in der chemischen Reaktionskinetik zugeschnitten sind [41], [42], [43], [44].

Die Computersimulationen der vorliegenden Arbeit wurden mit dem CHEMKIN-Programmpaket [44] in Verbindung mit dem SENKIN-Program [45] durchgeführt, die beide am *Sandia National Laboratory, USA* entwickelt wurden. CHEMKIN ermöglicht die Umwandlung eines Reaktionsmechanismus in Form von $j = 1 \dots N$ Elementarreaktionen mit den zugehörigen Reaktionskoeffizienten -ausgedrückt durch die Arrheniusparameter A_j , n_j und $E_{a,j}$ - in ein entsprechendes Differentialgleichungssystem. Die Koeffizienten der Rückreaktionen werden automatisch gemäß den Gleichungen 2.5 - 2.9 berechnet. Die hierzu erforderlichen Stoffdaten werden aus der *CHEMKIN Thermodynamic Data Base* [20] entnommen, können aber auch manuell eingegeben werden. Das Programm SENKIN löst das entstandene Differentialgleichungssystem unter Anwendung des DASSL-Verfahrens [46], welches sich insbesondere für steife Systeme eignet. Das Programm SENKIN bietet zusätzlich die Möglichkeit, mit einer Sensitivitätsanalyse den Einfluß einzelner Elementarreaktionen auf die Konzentrationsverläufe der im Reaktionssystem vorhandenen Spezies zu untersuchen. Hierzu wird die normierte Sensitivität $S_{i,j}$ der Reaktion j bezüglich des Stoffes i berechnet, die ein Maß für die relative Änderung der Konzentration $[X]_i$ bei Variation des Reaktionskoeffizienten k_j ist:

$$S_{i,j} = \frac{d[X]_i}{dk_j} \cdot \frac{k_j}{[X]_i} \quad (2.18)$$

Zur Untersuchung eines Reaktionssystems, in dem eine oder mehrere Spezies gemessen

wurden, ist die folgende Vorgehensweise sinnvoll: Zuerst wird ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der sämtliche möglichen Elementarreaktionen der Ausgangsstoffe sowie bis zu einem gewissen Grad die Sekundärreaktionen der Folgeprodukte enthält. Die zugehörigen Reaktionskoeffizienten werden, soweit möglich, der Literatur entnommen oder durch plausible Werte abgeschätzt. Als nächster Schritt werden mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse die Reaktionen identifiziert, die einen signifikanten Einfluß auf die Konzentrationsverläufe der gemessenen Spezies haben. In dem so auf die einflußreichen Reaktionen reduzierten Mechanismus wird dann versucht, durch Variation der unbekanntesten Reaktionskoeffizienten eine optimale Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Konzentrationsprofilen zu erreichen.

Da dieser letzte Schritt insbesondere bei mehreren unbekanntesten Reaktionskoeffizienten sehr zeitaufwendig ist, wurde im Rahmen einer Studienarbeit ein auf das CHEMKIN/SENKIN-Paket aufbauendes Computerprogramm entwickelt, welches den Optimierungsprozeß teilweise automatisiert [47]. Das Programm berechnet in einem ersten Schritt aus dem experimentellen Profil $[X_i](t)_{exp.}$ und dem mit vorgegebenen Startwerten für die N unbekanntesten Koeffizienten berechneten Profil $[X_i](t, k_1, \dots, k_N)_{sim.}$ die folgendermaßen definierte Größe F^2 :

$$F^2(k_1, \dots, k_N) = \int_t ([X_i](t)_{exp.} - [X_i](t, k_1, \dots, k_N)_{sim.})^2 dt \quad (2.19)$$

Die Summe der Fehlerquadrate F^2 ist ein direktes Maß für die Abweichung zwischen Experiment und Simulation. In einer Programmschleife werden nun die Werte von (k_1, \dots, k_N) unter Anwendung numerischer Optimierungsalgorithmen [48], [49] variiert und F^2 solange neu berechnet, bis innerhalb einer vorzugebenden Toleranz ein Minimum von F^2 gefunden ist. In der Praxis konnten so bei komplexen Reaktionsmechanismen bis zu vier Reaktionskoeffizienten simultan bestimmt werden. Es ist jedoch generell zu beachten, daß eine gefundene optimale Kombination von $(k_1, \dots, k_N)_{opt}$ nicht zwangsläufig eindeutig ist. Es ist durchaus möglich, daß andere Kombinationen $(k'_1, \dots, k'_N)_{opt}$ das gleiche Simulationsergebnis liefern. Es empfiehlt sich daher, einen gefundenen Mechanismus durch Messungen bei anderen Reaktionsbedingungen oder in anderen Reaktionssystemen zu verifizieren. Zur Untersuchung der Eindeutigkeit bei Variation von zwei Koeffizienten (k_1, k_2) bietet das Programm die Möglichkeit, innerhalb eines vorzugebenden Intervalls die Summe der Fehlerquadrate $F^2(k_1, k_2)$ für sämtliche (k_1, k_2) -Kombinationen zu berechnen. Das Ergebnis kann 3-dimensional als

Fehlerfläche dargestellt werden, um zu überprüfen, ob ein oder mehrere Minima der Funktion $F^2(k_1, k_2)$ existieren.

2.2 Stoßwellentechnik

Die Stoßwellentechnik ist eine zuverlässige und äußerst erfolgreiche Methode zur Untersuchung chemischer Reaktionen von Gasen und Aerosolen bei hohen Temperaturen [50]. Stoßwellen können mit relativ einfachem apparativen Aufwand in einem Stoßwellenrohr erzeugt werden, welches aus einem Laufrohr und einem Treibrohr besteht, die durch eine Membran getrennt sind. Im Laufrohr befindet sich das zur Untersuchung verwendete Testgas mit einer Temperatur T_1 und einem Druck p_1 . In das Treibrohr wird ein leichtes Treibgas, z.B. H_2 , eingefüllt. Beim Bersten der Membran bildet sich nach einer kurzen Anlaufstrecke eine Stoßwelle aus, die sich relativ zu dem ruhenden Gas mit Überschallgeschwindigkeit ω_S ausbreitet. Hinter der Stoßwelle, die bei einem einatomigem Gas nur wenige freie Weglängen dick ist, bewegt sich das Testgas mit der Geschwindigkeit der Kontaktfläche ω_2 . Die Zustandsverhältnisse bei einer einfallenden Stoßwelle sind schematisch im oberen Teil der Abbildung 2.1 dargestellt.

Bei einer eindimensionalen Betrachtung und unter Vernachlässigung von Grenzschicht- und Realgaseffekten können die Zustandsgrößen p_2 und T_2 hinter der einfallenden Stoßwelle aus den Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie (Rankine-Hugoniot-Gleichungen) und den thermischen und kalorischen Zustandsgleichungen relativ einfach berechnet werden. Mit der Stoßmachzahl M_a als Verhältnis der Stoßwellengeschwindigkeit ω_S zur Schallgeschwindigkeit des kalten, ideal angenommenen Gases:

$$M_a = \frac{\omega_S}{\sqrt{\kappa RT_1/M}} \quad (2.20)$$

und dem Isentropenexponenten $\kappa = c_p/c_v$ ergibt sich:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\kappa M_a^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \quad (2.21)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} = \left[\frac{2\kappa M_a^2 - (\kappa - 1)}{\kappa + 1} \right] \cdot \left[\frac{(\kappa - 1)M_a^2 + 2}{(\kappa + 1)M_a^2} \right] \quad (2.22)$$

Nach der Reflexion der Stoßwelle am Ende des Stoßrohrs, in Abb. 2.1 unten dargestellt, läuft diese mit der Geschwindigkeit ω_{RS} zurück. Das Gas wird zur Ruhe gebracht und

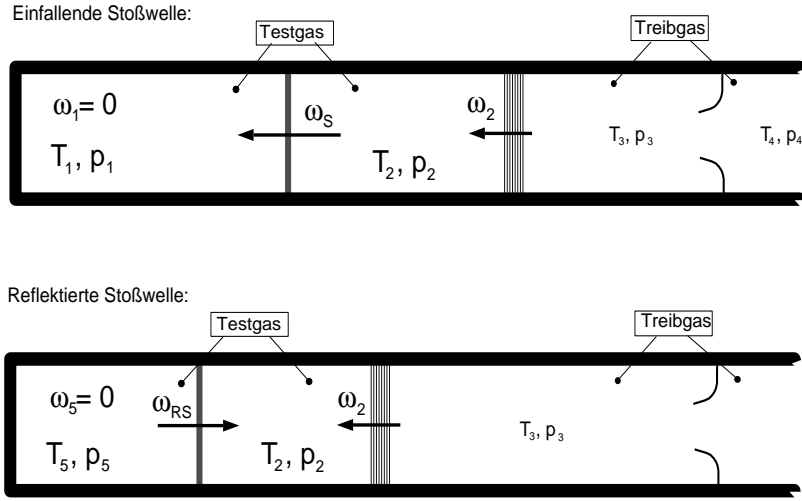


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Vorgänge in einem Stoßwellenrohr bei einfallender (oben) und reflektierter (unten) Stoßwelle.

es kommt zu einer weiteren Druck- und Temperaturerhöhung auf p_5 und T_5 , die sich folgendermaßen berechnen läßt:

$$\frac{p_5}{p_1} = \left[\frac{\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} M_a^2 - 2}{M_a^2 + \frac{2}{\kappa-1}} \right] \left[\frac{\frac{2\kappa}{\kappa-1} M_a^2 - 1}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \right] \quad (2.23)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{p_5}{p_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_5} = \frac{\left[\frac{3\kappa-1}{\kappa-1} M_a^2 - 2 \right] \left[2M_a^2 + \frac{3\kappa-1}{\kappa-1} \right]}{\left[\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right]^2 M_a^2} \quad (2.24)$$

Die Temperaturabhängigkeit von κ bei realen Gasen kann durch iteratives Lösen der Gleichungen 2.22 und 2.21 bzw. 2.24 und 2.23 mit Hilfe eines Computerprogramms berücksichtigt werden.

Die Meßzeit hinter der reflektierten Stoßwelle ist dadurch begrenzt, daß die zurücklaufende Stoßwelle an der nachfolgenden Kontaktfläche teilreflektiert wird. Dies verursacht noch vor dem Eintreffen des Treibgases eine Störung in der Meßebe.

2.3 Molekülspektroskopie

In dieser Arbeit wurden C_2 -Radikale durch schmalbandige Ringlaser-Absorptionsmessungen quantitativ nachgewiesen. Zusätzlich wurden mit einem CCD-Kameraspektrometer die Emissionen von C_2 , C_3 und CN gemessen. Die zum Verständnis dieser Messungen nötigen Grundlagen der Molekülspektroskopie sollen hier am

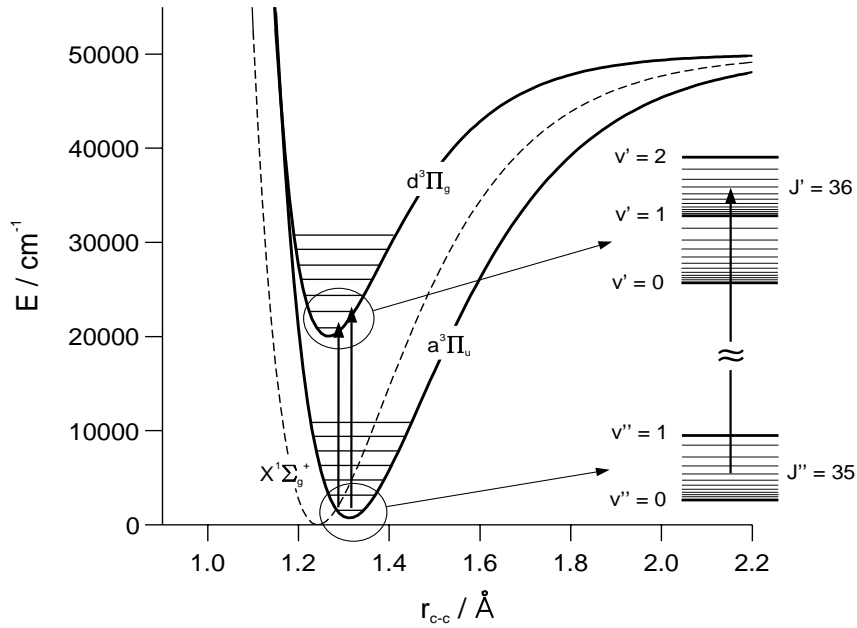


Abbildung 2.2: Potentialfunktionen von C_2 mit Schwingungs- und Rotationsanregungen.

Beispiel des C_2 -Radikals erläutert werden.

Die Gesamtenergie E eines Moleküls ist gleich der Summe aus Elektronen- (E_{el}), Schwingungs- (E_v) und Rotationsenergie (E_r), :

$$E = E_{el} + E_v + E_r \quad (2.25)$$

Die drei Energieformen unterscheiden sich stark in ihrer Größenordnung; in der Regel gilt: $E_{el} \gg E_v \gg E_r$. Zwischen den verschiedenen Anregungszuständen dieser Energieformen sind eine Vielzahl optischer Übergänge möglich, wobei sich die Frequenz ν eines Übergangs aus der Differenz der Energie des oberen Zustandes E' und der des unteren Zustandes E'' ergibt:

$$\nu = \frac{(E' - E'')}{h} \quad (2.26)$$

In der Spektroskopie ist es üblich, sowohl die Frequenz als auch die Energie in der Einheit Wellenzahl [cm^{-1}] anzugeben. Für die drei Energieformen E_{el} , E_v und E_r werden dann die Bezeichnungen T , G und F verwendet. Elektronische Anregungen sind immer von Schwingungs- und Rotationsanregungen überlagert, wodurch sich ein kompliziertes, für jedes Molekül spezifisches Spektrum ergibt. Dies ist in Abb. 2.2 anhand eines Potentialdiagramms für einige elektronische Zustände des C_2 -Radikals verdeutlicht. Dargestellt sind in der Morsepotential-Näherung der elektronische Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$

(gestrichelt) sowie die angeregten $a^3\Pi_u$ und $d^3\Pi_g$ Zustände. Übergänge zwischen den $a^3\Pi_u$ und $d^3\Pi_g$ Zustände werden in dieser Arbeit zum Nachweis des C_2 -Radikals in Absorption und Emission genutzt. In diesen beiden Potentialenkurven sind der jeweilige Schwingungsgrundzustand sowie die ersten sechs Anregungszustände eingezeichnet. In dem vergrößerten Ausschnitt rechts sind schematisch einzelne Rotationsanregungen dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile zeigen exemplarisch die Anregung einzelner Rotations-Schwingungslinien innerhalb des $d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$ Übergangs, die für die Laserabsorptionsmessung von C_2 in dieser Arbeit verwendet wurden. Im Folgenden sollen die drei Anregungsformen und die zugehörige Nomenklatur bei zweiatomigen Molekülen kurz erläutert.

Elektronische Anregungen:

Übergänge zwischen elektronischen Zuständen liegen in der Regel bei Wellenzahlen zwischen 10000cm^{-1} und 100000cm^{-1} , d.h. im sichtbaren oder UV-Bereich. Bei zweiatomigen Molekülen werden die elektronischen Zustände nach der Quantenzahl des elektronischen Gesamtbahndrehimpulses Λ entsprechend den möglichen Werten $0, 1, 2, 3, \dots$ mit den griechischen Buchstaben $\Sigma, \Pi, \Delta, \Psi, \dots$ charakterisiert. Zusätzlich dazu wird der Grundzustand mit einem vorgestellten X und angeregte Zustände mit a, b, c, \dots gekennzeichnet. Nach ihrer sich aus dem Gesamtelektronenspin S ergebenden Multiplizität $2S + 1$, die durch eine hochgestellte Zahl vor dem Gesamtbahndrehimpuls angezeigt wird, werden die elektronischen Zustände als Singulett, Duplett, Triplett usw. bezeichnet. Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität sind nach quantenmechanischen Auswahlregeln in erster Näherung verboten. So wird z.B. zwischen dem Singulett-Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ des C_2 -Radikals und dem ersten angeregten Zustand, dem Triplett $a^3\Pi_u$ kein optischer Übergang beobachtet. Die hoch- und tiefgestellten Symbole $+, -$ und g, u bezeichnen Symmetrie- und Paritätseigenschaften, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Stärke eines elektronischen Übergangs wird durch die dimensionslose elektronische Oszillatorstärke f_{el} angegeben, wobei für die Summe der Übergänge eines Elektrons aus dem Zustand m in sämtliche mögliche Zustände n gilt: $\sum_n f_{el}^{nm} = 1$. Die quantenmechanische Berechnung der elektronischen Oszillatorstärke ist im allgemeinen noch nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich, so daß f_{el} experimentell bestimmt werden muß. Dies geschieht entweder direkt durch Messung der Intensität von Absorp-

tion oder Emission eines elektronischen Übergangs oder indirekt durch Messung der Lebensdauer τ_n des angeregten elektronischen Zustandes n , die umgekehrt proportional zu f_{el}^{nm} ist. Für starke Übergänge zweiatomiger Moleküle liegt f_{el} in der Größenordnung von einigen 10^{-2} .

Schwingungsanregungen:

Für die Schwingungsenergie eines zweiatomigen Moleküls gilt:

$$G(v) = \omega_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \dots \quad (2.27)$$

Die Schwingungsquantenzahl v kann hierbei die Werte $0, 1, 2, \dots$ annehmen. Die Schwingungsfrequenz ω_e hängt von der Masse der beiden Atome und der Bindungsstärke ab und liegt bei zweiatomigen Molekülen bei einigen tausend Wellenzahlen. Die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ beschreibt die Abweichung von der Schwingung eines Harmonischen Oszillators bei realen Molekülpotentialen, die dazu führt, daß der Abstand benachbarter Schwingungsniveaus mit steigendem v abnimmt. Bei einer gleichzeitigen elektronischen Anregung sind Übergänge zwischen allen Schwingungsanregungen v' des oberen und v'' des unteren elektronischen Zustandes erlaubt, wobei das zu einer Kombination (v', v'') gehörende Feinspektrum als Bande bezeichnet wird. Übergänge, bei denen die Differenz $\Delta v = (v' - v'')$ gleich ist, liegen im Emissions- und Absorptionsspektrum aufgrund der fast äquidistanten Abstände benachbarter Schwingungsniveaus sehr dicht beieinander und werden als Sequenzen bezeichnet. Die relative Stärke eines elektronischen Schwingungsübergangs wird durch den Franck-Condon-Faktor $q_{v', v''}$ angegeben, wobei für die Summe aller Übergänge aus dem Zustand v'' in die Zustände v' gilt: $\sum_{v'} q_{v', v''} = 1$. Nach dem Franck-Condon Prinzip ist die Änderung des Atomabstandes während eines elektronischen Übergangs vernachlässigbar, so daß sich die Werte für $q_{v', v''}$ aus dem Überlappungsintegral zwischen der oberen und unteren Schwingungswellenfunktion berechnen lassen. Für die meisten Moleküle finden sich daher relativ genaue Werte in der Literatur. Die in dieser Arbeit verwendeten $q_{v', v''}$ -Werte für C_2 wurden aus [51] entnommen.

Rotationsanregungen:

Die Rotationsenergie eines zweiatomigen Moleküls hängt in etwa quadratisch von der

Rotationsquantenzahl J ab, die die Werte $0, 1, 2, \dots$ annehmen kann:

$$F(J) = B_v \cdot J(J + 1) - D_e \cdot J^2(J + 1)^2 \dots \quad (2.28)$$

mit

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

Die Rotationskonstante B_v ist umgekehrt proportional zum Trägheitsmoment des Moleküls und liegt bei zweiatomigen Molekülen bei Wellenzahlen zwischen 1 cm^{-1} und 100 cm^{-1} . Die Änderung von B_v mit der Schwingungsquantenzahl v wird über die Konstante α_e beschrieben. D_e berücksichtigt die Zunahme des Kernabstandes bei steigendem J aufgrund der Zentrifugalkraft. Bei einem gleichzeitigem elektronischen Übergang sind in der Regel Übergänge mit Änderungen der Rotationsquantenzahl von $\Delta J = -1, 0$, und $+1$ erlaubt, die als P , Q , und R Zweige bezeichnet werden und je nach Art des elektronischen Übergang verschieden stark sind. Bei dem ${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Pi$ -Übergang des C_2 -Radikals ist der Q -Übergang sehr schwach und seine Intensität nimmt mit steigendem J schnell ab, während die P - und R -Zweige stark ausgeprägt sind. Die zu zwei verschiedenen elektronischen Zuständen gehörenden Rotationskonstanten B'_e und B''_e unterscheiden sich, bedingt durch die unterschiedlichen Atomabstände, deutlich voneinander. Dies führt dazu, daß die Abstände einzelner Rotationslinien nicht äquidistant sind, sondern für bestimmte J -Werte zusammenlaufen und einen sogenannten Bandenkopf bilden. Bei einer genaueren Betrachtung von Rotationsanregungen bei gleichzeitigem elektronischen Übergang muß berücksichtigt werden, daß der Elektronenspin \mathbf{S} und der elektronische Gesamtbahndrehimpuls \mathbf{A} mit dem Drehimpuls der Molekülrotation \mathbf{J} wechselwirken. Hierdurch kommt es zu einer Feinaufspaltung der einzelnen Rotationsübergänge in $2S + 1$ Linien. Man unterscheidet hierbei, je nachdem, ob die Kopplung zwischen der Elektronenbewegung und der Molekülrotation schwach oder stark ist, die Hundschen Kopplungsfälle (a) oder (b). Beim $d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$ Triplettübergang des C_2 -Radikal, der zum Kopplungsfall (b) gehört, ergeben sich in jedem Band aus den $R(J)$ - und $P(J)$ -Zweigen die sechs Zweige $P_1(J), P_2(J), P_3(J)$ und $R_1(J), R_2(J), R_3(J)$. Bei Molekülen mit $\Lambda \neq 0$ tritt in der Regel eine weitere Feinaufspaltung einer Rotationslinien in zwei Linien auf, die sog. Λ -Verdopplung. Sind beide Atome des Moleküls identisch, variiert die Intensität der beiden Linien mit dem Verhältnis $I/(I + 1)$, wobei I den Kernspin bezeichnet. Da für den Kernspin von C-Atomen $I = 0$ gilt, fällt beim C_2 -Radikal jede zweite Linie aus und man beobachtet keine Λ -Verdopplung sondern

Tabelle 2.2: Einige spektroskopische Konstanten des C₂-Radikals.

Elektr. Zustand	T_{el}/cm^{-1}	ω_e/cm^{-1}	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}	$D_e/10^{-6}\text{cm}^{-1}$
$X^1\Sigma_g^+$	0	1854.71	13.34	1.820	0.0176	6.92
$a^3\Pi_u$	716.2	1641.35	11.67	1.632	0.0166	6.44
$d^3\Pi_g$	20022.5	1788.22	16.44	1.753	0.0161	6.70

nur eine geringfügige, mit geraden und ungeraden J -Werten wechselnde Verschiebung der Linienpositionen. Die relativen Übergangsstärken einzelner Rotationslinien werden durch die Hönl-London-Faktoren $S_{J'J''}$ beschrieben. Diese lassen sich abhängig von dem vorliegenden Hund'schen Kopplungsfall aus der Rotationsquantenzahl J algebraisch berechnen. Im Kopplungsfall (b) gilt in erster Näherung $S_{J'J''} \approx J - 1$ für $P(J)$ -Zweige und $S_{J'J''} \approx J + 1$ für $R(J)$ -Zweige. Die genauen Formeln finden sich z.B. in [52].

In Tab. 2.2 sind die spektroskopischen Daten des C₂-Radikals für den Grundzustand und für die in dieser Arbeit zur Spektroskopie verwendeten Zustände angegeben [53]. Aus ihnen lassen sich die Übergangsenergien und damit die Linienpositionen im Emissions- und Absorptionsspektrum relativ gut berechnen. In [54] finden sich sehr genaue, experimentell bestimmte Positionen fast aller Linien des C₂:($d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$) Spektrums.

2.3.1 Berechnung der Absorption eines Moleküls

Das Licht des in dieser Arbeit verwendeten Farbstoff-Ringlasers ist im Vergleich zu der Absorptionslinie eines Moleküls quasi monochromatisch. In diesem Fall kann der Zusammenhang zwischen der Konzentration $[X]$ und der Absorption A eines Moleküls bei bekannten spektroskopischen Größen relativ einfach berechnet werden. Die stellt insbesondere für die quantitative Messung kurzlebiger Radikale einen großen Vorteil dar, da so aus der gemessenen Absorption die Konzentration ohne vorhergehende Kalibrierung bestimmt werden kann.

Für die Absorption A eines Lichtstrahls, d.h. für die relative Abnahme der Intensität

I beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium, gilt nach dem Lambert-Beer-Gesetz:

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \exp(-\sigma_\nu L_{Abs.}[X]) \quad (2.29)$$

$L_{Abs.}$ ist hierbei die Absorptionsweglänge und $\sigma_\nu(T, p)$ der temperatur- und druckabhängige Absorptionsquerschnitt bei der Frequenz ν .

Der Beitrag eines Rotations-Übergangs von J'' nach J' zum Absorptionsquerschnitt ist proportional zur Besetzung des Ausgangszustandes $f_B(T)$, der Oszillatorstärke $f_{J'J''}$ und einem Linienformfaktor $\Phi(T, p, \nu)$. Tragen n Übergänge zur Absorption bei der Frequenz ν bei so gilt:

$$\sigma_\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c^2} \cdot \sum_n [f_B(T) \cdot f_{J'J''} \cdot \Phi_n(T, p, \nu)] \quad (2.30)$$

Bei den $C_2(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)$ -Absorptionsmessungen dieser Arbeit muß beachtet werden, daß der $C_2(a^3\Pi_u)$ -Triplet-Ausgangszustand nicht dem eigentlichen $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ -Singulett-Grundzustand entspricht. Obwohl der $C_2(a^3\Pi_u)$ -Tripletzustand häufig als metastabil bezeichnet wird, kann abgeschätzt werden, daß sich bei den Bedingungen dieser Arbeit ($T > 2500$ K und $p \approx 2$ bar) das thermische Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen über die Ausgleichsreaktion $C_2(X^1\Sigma_g^+) + Ar \rightleftharpoons C_2(a^3\Pi_u) + Ar$ [55], [56] mit einer Zeitkonstanten von $\tau < 1 \mu s$ einstellt. Diese Zeitkonstante liegt deutlich unter der meßtechnischen Zeitaufösung. Auch das thermische Gleichgewicht zwischen sämtlichen möglichen Schwingungs- und Rotationszuständen stellt sich nahezu instantan ein. In diesem Fall wird die Anzahl N'' der Moleküle, die sich im Ausgangszustand befinden, im Verhältnis zur Gesamtzahl N durch die Boltzmann-Verteilungsfunktion beschrieben:

$$f_B(T) = \frac{N''}{N} = \frac{(2J'' + 1)\exp(-hc(T_{el}'' + G(v'') + F(J''))/kT)}{Q_{el}Q_{vib}Q_{rot}} \quad (2.31)$$

Zur Berechnung der $C_2(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)$ -Absorption muß hier für T_{el}'' die Differenz zu dem $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ -Grundzustand von $T_{el,a^3} = 716.2\text{cm}^{-1}$ eingesetzt werden. Die Schwingungs- und Rotationsenergien des unteren Zustandes, $G(v'')$ und $F(v'')$, berechnen sich mit den Konstanten aus Tabelle 2.2 nach den Gleichungen 2.27 und 2.28. Q_{el} , Q_{vib} und Q_{rot} sind die Zustandssummen der jeweiligen Energieformen, die sich folgendermaßen berechnen, bzw. mit ausreichender Genauigkeit annähern lassen:

$$Q_{rot} = \sum_J [(2J + 1)\exp(-hcB'' J(J + 1)/kT)] \approx kT/hcB'' \quad (2.32)$$

$$Q_{vib} = \sum_{v''} [\exp(-hcG(v'')/kT)] \approx [1 - \exp(hc\omega_0/kT)]^{-1} \quad (2.33)$$

$$Q_{el} = \sum_i [g_i \cdot \exp(-hcT_{el,i}/kT)] \approx g_x \quad (2.34)$$

Für die Entartung des elektronischen Zustandes g_i gilt:

$$g_i = (2 - \delta_{0,\Lambda''})(2S + 1) \quad (2.35)$$

In der Regel liegen elektronischen Anregungen $T_{el,i}$ energetisch so hoch, daß man wie in der Näherung von Gl. 2.34 die elektronische Zustandssumme mit der Entartung des elektronischen Grundzustandes g_x gleichsetzen kann. Das C_2 -Radikal stellt eine Ausnahme dar, hier müssen der $a^3\Pi_u$ -Triplet- und der $X^1\Sigma_g^+$ -Singlett-Zustand berücksichtigt werden:

$$Q_{el,C_2} = 1 + 6 \cdot \exp(-hcT_{el,a^3}/kT) \quad (2.36)$$

Die Oszillatorstärke $f_{J'J''}$ einer Rotationslinie ist, mit einem Normierungsfaktor $(2J'' + 1)$, das Produkt aus den oben erläuterten Größen elektronische Oszillatorstärke, Franck-Condon Faktor und Hönl-London Faktor:

$$f_{J'J''} = f_{el} \cdot q_{v'v''} \cdot S_{J'J''} / (2J'' + 1) \quad (2.37)$$

Der Linienformfaktor $\Phi(T, p, \nu)$ in Gl. 2.30 beschreibt die Verbreiterung einer Absorptionslinie, hervorgerufen durch die natürliche-, die Doppler- und die Stoßverbreiterung. Die natürliche Verbreiterung infolge der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes ist unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen vernachlässigbar. Die Dopplerverbreiterung wird verursacht durch die thermische Bewegung der Moleküle und läßt sich durch eine Gaußfunktion beschreiben, deren Halbwertsbreite $\Delta\nu_D$ sich bei einem Übergang mit der Wellenzahl ν_0 aus Temperatur und Molekülmasse berechnen läßt :

$$\Delta\nu_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \sqrt{T/m} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.38)$$

Die Stoßverbreiterung wird durch Stöße der Moleküle untereinander verursacht und kann durch eine Lorentzfunktion beschrieben werden, die sich von der Gaußfunktion dadurch unterscheidet, daß sie an den Flanken weniger steil abfällt. Die Stoßbreite $\Delta\nu_C$ ist von Druck und Temperatur abhängig und läßt sich über den Stoßquerschnitt σ_{ik} darstellen:

$$\Delta\nu_C = \sigma_{ik} \cdot p \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi^3 \mu kT}} \cdot (c \cdot 100)^{-1} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.39)$$

Der Stoßquerschnitt σ_{ik} für zwei verschiedene Stoßpartner i und k ist in der Regel wiederum temperaturabhängig und nicht genau berechenbar, so daß $\Delta\nu_C$ experimentell bestimmt werden muß. Zur Beschreibung der Temperatur- und Druckabhängigkeit von $\Delta\nu_C$ wird häufig die folgende Darstellung gewählt:

$$\Delta\nu_C = const \cdot p \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^n \quad (2.40)$$

Der Temperaturexponent n nimmt hierbei abhängig von der Art des Wechselwirkungspotentials zwischen den Stoßpartnern die Werte von 0.5 bis 1 an, bei unpolaren Molekülen wie C_2 und Ar ergibt sich theoretisch ein Wert von $n = 0.7$. Die mathematische Beschreibung der Linienform $\Phi(T, p, \nu)$ bei Überlagerung von Doppler- und Stoßverbreiterung erfolgt durch die Faltung der zugehörigen Gauß- und Lorentzfunktionen, die als Voigtfunktion $V(x, a)$ bezeichnet wird:

$$\Phi(T, p, \nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} \cdot V(x, a) \quad (2.41)$$

mit:

$$V(x, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (x - y)^2} dy$$

$$x = 2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_D \quad ; \quad a = \sqrt{\ln 2}(\Delta\nu_C/\Delta\nu_D)$$

Abbildung 2.3 zeigt die mit den Formeln Gl. 2.29 bis Gl. 2.41 berechnete Absorption des C_2 -Radikals, wie sie bei den angegebenen Bedingungen zu erwarten wäre. Die Absorptionslänge von $L_{Abs.} = 8$ cm entspricht dem in dieser Arbeit verwendeten Meßaufbau. Dargestellt sind jeweils die kompletten Rotationslinienspektren der (0,0)- und der (1,0)-Schwingungsbande des $d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u$ Übergangs. Die Rechnung wurde mit den spektroskopischen Konstanten aus Tab. 2.2, den Linienpositionen aus [54], den Franck-Condon-Faktoren aus [51] und den in Kap. 4.1.1 angegebenen Werten für f_{el} und $\Delta\nu_C$ durchgeführt. Anhand eines solchen berechneten Spektrums läßt sich entscheiden, welche Linien zur Absorptionsmessung bei einer gegebenen Temperatur am besten geeignet sind. Die in dieser Arbeit zur Absorptionsmessung verwendeten Linien sind in Abb. 2.3 angezeigt.

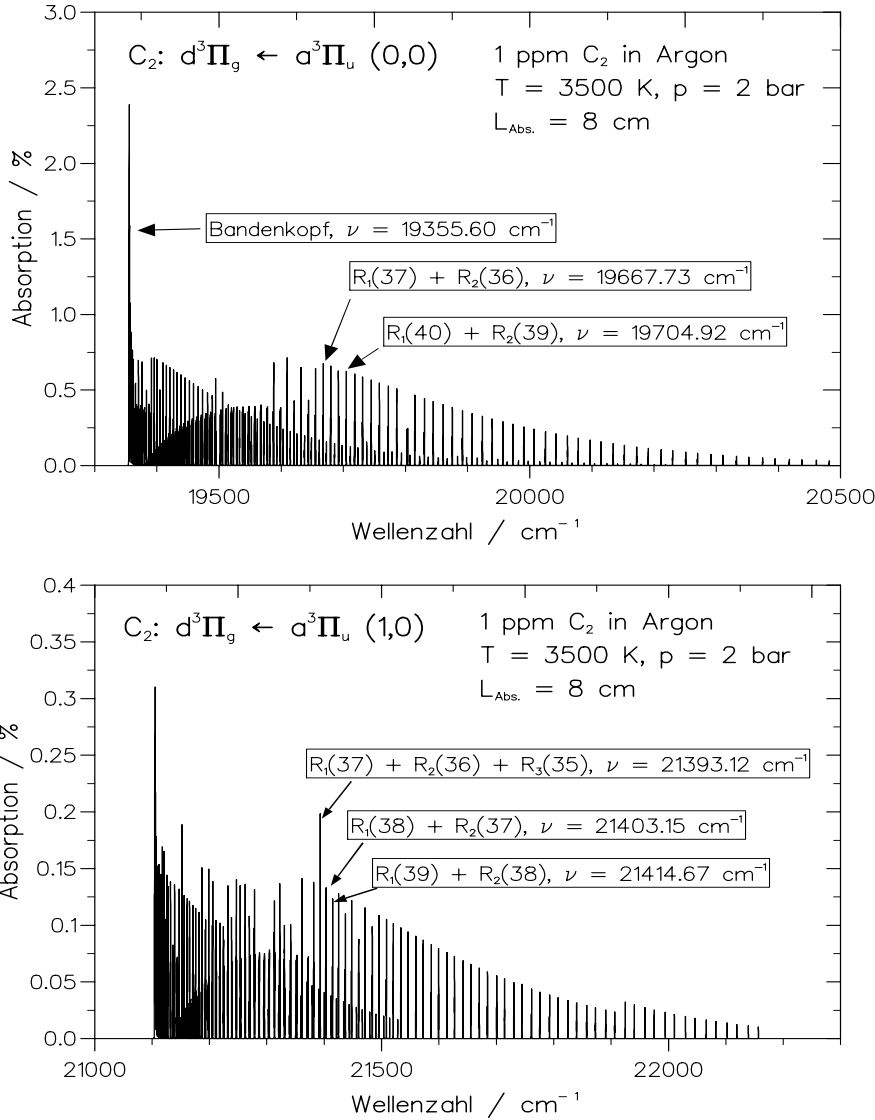


Abbildung 2.3: Berechnete Rotationslinien-Absorptionsspektren der (0,0) und (1,0) Banden des $C_2(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)$ Übergangs.

2.3.2 Berechnung der Emission eines Moleküls

Das Emissionsspektrum eines Moleküls ergibt sich aus der Überlagerung aller erlaubten optischen Übergänge aus einem angeregten Zustand n in einen tieferliegenden Zustand m mit der jeweiligen Frequenz $\nu_{nm} = (E_n - E_m)/h$. Die Intensität I^{nm} einer Emissionslinie ist dabei proportional zur dritten Potenz der Frequenz ν_{nm}^3 , zur Oszillatorstärke f_{nm} des Übergangs sowie zur der Besetzung des oberen Zustandes n , die sich im thermischen Gleichgewicht aus der Gesamtanzahl der Moleküle N_0 und einem Boltzmannfaktor errechnet.

$$I^{nm} = \frac{8\pi^2 e^2 h}{m_e} \cdot \nu_{nm}^3 \cdot f_{nm} \cdot N_0 \cdot \exp(-\Delta E_n/kT) \quad (2.42)$$

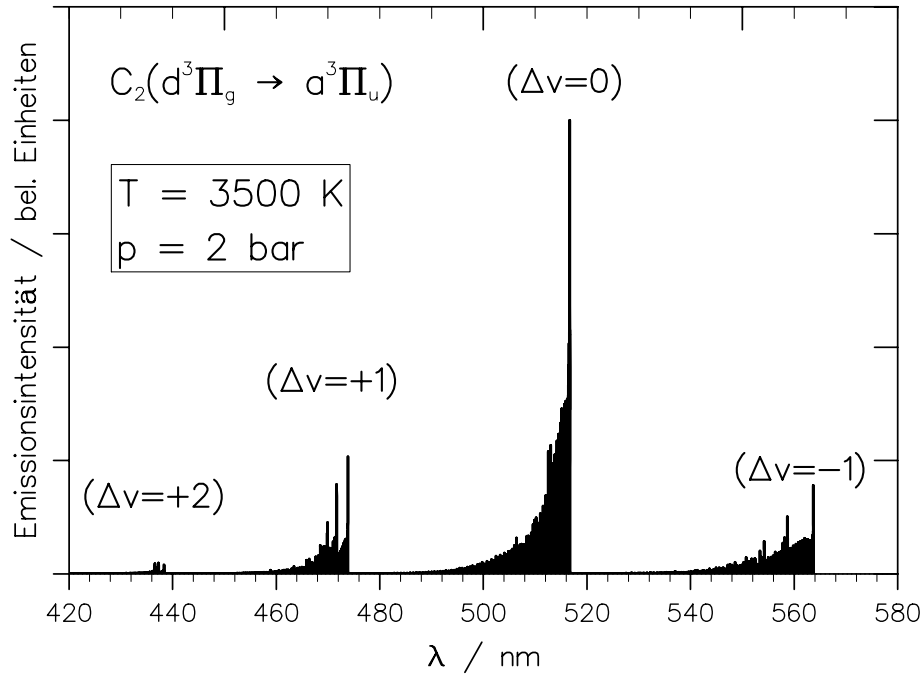


Abbildung 2.4: Berechnetes Emissionsspektrum des C_2 -Radikals.

Das genaue Profil einer Emissionslinie um die Mittenfrequenz ν_{nm} ergibt sich analog zu den Absorptionslinien durch die Überlagerung von Doppler- und Stoßverbreiterung (siehe Gl. 2.38-2.41).

Abb. 2.4 zeigt ein berechnetes Emissionsspektrum für das C_2 -Radikals bei 3500 K und 2 bar im Wellenlängenbereich zwischen 420 und 580 nm. Hierzu wurden mit Hilfe eines Computerprogramms aus den in Tab. 2.2 aufgeführten spektroskopischen Daten sämtliche möglichen Linienpositionen bestimmt sowie die zugehörige Intensität und das Linienprofil über die Gleichungen 2.42 und 2.38-2.41 berechnet. In dem dargestellten Wellenlängenbereich sind vier Sequenzen des $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$ -Swan-Systems zu erkennen, die sich aus der Überlagerung von Schwingungsbanden mit $\Delta\nu = +2, +1, 0$ und -1 ergeben.

Im Prinzip wäre es möglich, aus der gemessenen Emissionsintensität über Gl. 2.42 die absolute Konzentration der Moleküle N_0 zu berechnen. Da jedoch für die Messung der absoluten Intensität sämtliche Gerätekonstanten des verwendeten Spektrometers bekannt sein müssen, ist eine quantitative Konzentrationsbestimmung über Emis-

onsmessungen in der Regel nicht möglich oder zumindest sehr ungenau. Wird jedoch für einen Stoff neben der Messung seiner Emission gleichzeitig die absolute Konzentration bestimmt, z.B. durch Absorptionsmessung, so kann das Emissionsspektrometer kalibriert und die Emissionen anderer Stoffe nach Gl. 2.42 in Konzentrationen umgerechnet werden. Diese Methode wird in den Kapiteln 5 und 6 zur Quantifizierung von C₃- und CN-Emissionsmessungen genutzt und dort näher beschrieben.

2.4 Atom-Resonanz-Absorptions-Spektroskopie

ARAS ist eine bewährte und am Institut für Verbrennung und Gasdynamik häufig eingesetzte Technik [57], [58], [5] und wird daher in diesem Kapitel nur kurz erläutert.

Bei Atomen sind optische Übergänge zwischen dem Grundzustand und angeregten Zuständen der Valenzelektronen möglich. Licht, dessen Wellenlänge der Energiedifferenz eines solchen Übergangs entspricht, kann von einem Atom im Grundzustand absorbiert oder von einem Atom im angeregten Zustand emittiert werden. Bei kleineren Atomen liegen häufig schon die niedrigsten elektronischen Übergänge im VUV-Bereich ($\lambda < 200$ nm), so daß sich selbst bei Verbrennungstemperaturen fast alle Atome im Grundzustand befinden. Die Oszillatorstärken dieser Übergänge sind in der Regel sehr groß, sie liegen ein bis zwei Größenordnungen über denen kleiner Moleküle. Der aus diesen beiden Tatsachen resultierende große Absorptionsquerschnitt σ_ν wird bei der ARAS-Technik zum empfindlichen Nachweis von Atomen durch Absorptionsmessung genutzt.

Für den VUV-Bereich existiert noch keine dem Farbstoff-Ringlaser vergleichbare, monochromatische Lichtquelle die gezielt auf die Mittenwellenlänge einer Atomlinie eingestellt werden könnte. Für die ARAS-Spektroskopie werden daher vielfach Mikrowellen-Entladungslampen verwendet, bei denen in der Lampengas-Mischung die zu messenden Atome vorhanden sind. Durch die Einkopplung von Mikrowellenleistung in das Lampengas wird ein atomares Linienspektrum angeregt, welches große Anteile der zur Absorptionsmessung gewünschten Wellenlänge enthält. Zur Verminderung der spektralen Anteile, die nicht oder nur teilweise von der zu untersuchenden Atomsorte absorbiert werden, wird ein Monochromator als Spektralfilter vor dem Detektor angebracht. Da sich diese nichtresonanten Anteile nicht vollständig unterdrücken las-

sen und das Emissionsspektrum der Lampe nicht genau bekannt ist, kann die Atom-Konzentration nicht, wie bei der Ringlaser-Spektroskopie, aus der gemessenen Absorption berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration muß für jede Atomsorte und den jeweiligen experimentellen Aufbau durch Kalibrier-messungen bestimmt werden. Hierzu werden in der Regel einfache Reaktionssysteme verwendet, bei denen sich über den vollständigen Zerfall eines Ausgangsstoffes oder über ein partielles Gleichgewicht eine bekannte Atom-Konzentration einstellt. Häufig läßt sich die resultierende Kalibrierkurve recht gut über ein modifiziertes Lambert-Beer-Gesetz darstellen:

$$A = 1 - \exp(-\sigma_\nu L[X]^n) \quad (2.43)$$

Der Exponent n beschreibt die Abweichung vom idealen Lambert-Beer-Gesetz (Gl. 2.29) und ist in der Regel kleiner als 1.