

2 Theorie und allgemeine Grundlagen

2.1 Kohlenstoff und seine Eigenschaften

Einleitung

Kohlenstoff ist häufig vierwertig, selten zweiwertig (CO, Isocyaniden oder Carbenen). Bei gewöhnlicher Temperatur ist er reaktionsträge, verbrennt jedoch bei höherer Temperatur vollständig zu CO₂ und bildet mit Schwefel CS₂ (Schwefelkohlenstoff), mit H₂ Kohlenwasserstoffe (KW), mit Silizium, Bor und vielen Metallen Carbide. Ein Gramm Kohlenstoff liefert bei vollständiger Verbrennung etwa 33 kJ (8 kcal) Energie. C-Atome haben die Fähigkeit sowohl Ringe (cyclische Verbindungen, Benzol-Ringe) als auch gerade oder verzweigte Ketten (Paraffine, Polyethylen) zu bilden. Durch Mehrfachbindungen und Bindungen zu anderen Atomen entsteht so die ungeheure Vielfalt von mehr als 10 Mio. (1997) kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Kohlenstoff bildet in gesättigten Verbindungen nur Atombindungen aus in denen die C-Atome meist im Zentrum von regelmäßigen Tetraedern stehen, während die 4 Orbitale gegen die Tetraederecken (109°) gerichtet sind. Kohlenstoff ist geruchlos, geschmackfrei, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln (Wasser, Benzin, Alkohol usw.) unlöslich, dagegen löslich in geschmolzenem Eisen, Kobalt, Nickel und in den Platinmetallen, aus denen er sich beim Erkalten als Graphit abscheidet. Kohlenstoff kommt überwiegend in zwei Modifikationen vor: *Diamant* (s. Abb. 2.1.1a) und *Graphit* (s. Abb. 2.1.1a u. b).

Etwa 0,087 % der oberen 16 km der Erdkruste besteht aus Kohlenstoff; er steht damit an 13. Stelle der Häufigkeitsreihe der Elemente. Das Erdinnere dürfte nach Befunden an Meteoriten etwa 0,5 % enthalten. Der Gehalt der Atmosphäre wird auf $7,5 \cdot 10^{11}$ t Kohlenstoff geschätzt, derjenige der Ozeane auf $380 \cdot 10^{11}$ t. Für die lebende pflanzliche Biomasse werden $8,3 \cdot 10^{11}$ t angenommen, für die tote (aber nicht fossile) $17 \cdot 10^{11}$ t. Die durch Inkohlung aus dem Kohlenstoff-Kreislauf ausgeschleuste fossile Biomasse (Erdöl, Erdgas, Stein- und Braunkohle) bildet in sehr unterschiedlicher Verteilung große Lagerstätten mit 50 bis $70 \cdot 10^{11}$ t Kohlenstoff. Als umweltbelastender Stoff tritt Kohlenstoff in Form von CO₂, Ruß und Kohlenstaub auf. In ungebundenem Zustand kommt Kohlenstoff als Diamant, Graphit und Kohle vor, in gebundenem häufig als Carbonate (CO₃²⁻), CO/CO₂, Erdöl und organischen Verbindungen. Die in dieser Arbeit untersuchte Kohlenstoffmodifikation (Graphit) soll im Folgenden näher beschrieben werden.

2.1.1 Graphit

Eigenschaften

Hexagonale oder rhomboedrisch kristalline, graue bis grauschwarze, undurchsichtige, metallisch glänzende, stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Dichte 2,1 bis 2,3, in reinstem Zustand 2,265. Graphit-Kristalle sind selten, meist bildet er schuppige, erdige Massen. Graphit ist sehr schwer zu verbrennen; man kann ihn in nicht oxidierender Atmosphäre bis 2500 °C, an Luft jedoch nur bis ca. 400 °C als Werkstoff verwenden. Unter Normaldruck hat Graphit keinen Schmelzpunkt denn er wird unter 2500 °C plastisch verformbar und sublimiert bei ungefähr 3750 °C. Der Tripelpunkt (Graphit/Diamant/Flüssigkeit) liegt bei 3830 bis 3930 °C und einem Druck von 12 MPa (120 bar). Im Vakuum oberhalb ca. 3300 °C verdampft Graphit als C₂. Da Graphit Metallglanz sowie eine beachtliche Wärme- und Elektrizitätsleitfähigkeit besitzt, kann man ihn auch als „metallische“ Kohlenstoffmodifikation bezeichnen. Im Vergleich zu Diamant ist Graphit auffallend weich. Er hat die Härte 1, fühlt sich daher bei der Berührung weich und fettig an. Neben der Verwendung als Reißblei (Wasserblei) und in Bleistiften eignet er sich daher auch ausgezeichnet als Schmiermittel.

Chemische Struktur

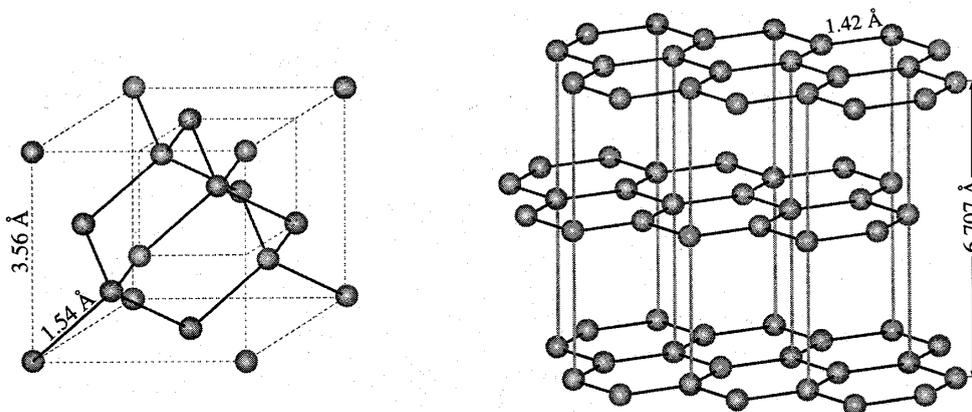


Abb. 2.1.1a: Vergleich zwischen dem Diamantgitter (links) und der Graphitstruktur (rechts)

Die großen Unterschiede in den Eigenschaften zu Diamant erklärt sich aus dem besonderen Bau des *Kristallgitters*, der von Debye, Scherrer, Mark, Otto und Grimm (1917) aufgeklärt wurde (s. Abb. 2.1.1a). Danach gehen von jedem Kohlenstoffatom in einer Ebene drei Sigma-Bindungen zu den benachbarten Atomen B, C und D (s. Abb. 2.1.1b); es entstehen auf diese Weise ähnliche Sechsecke wie bei der Benzol-Formel. Da jedes Kohlenstoffatom so nur drei seiner vier Außenelektronen betätigt, steht das

vierte Valenzelektron für die Bildung einer zusätzlichen, nichtlokalisierten π -Bindung zu Verfügung. Die π -Elektronen zeigen metallische Beweglichkeit, sie bilden ein Elektronengas, ähnlich wie Elektronen in kondensierten Ringsystemen, in denen die Elektronen-Delokalisierung eine Voraussetzung für die Aromatizität des Systems ist. Dies erkennt man an der tiefschwarzen Farbe und dem thermischen und elektrischen Leitvermögen des Graphit im Gegensatz zum Diamanten, in dem alle s-Elektronen in Bindungen mit Nachbar-C-Atomen gebunden sind (s. Abb. 2.1.1a). Zwischen den Schichten, deren Abstände (A bis E) mit 335,4 pm viel größer sind als die Abstände A bis B (142,10 pm), sind nur relativ schwache Van-de-Waals-Kräfte wirksam. Daher lassen sich die Schichtebenen (I, II, III) relativ leicht gegeneinander verschieben. Dies erklärt die oben genannten Eigenschaften. Auf diese Anisotropie ist auch zurückzuführen, daß Graphit senkrecht zu den Schichtebenen elektrisch nahezu ein Isolator, parallel dazu aber ein guter Leiter ist.

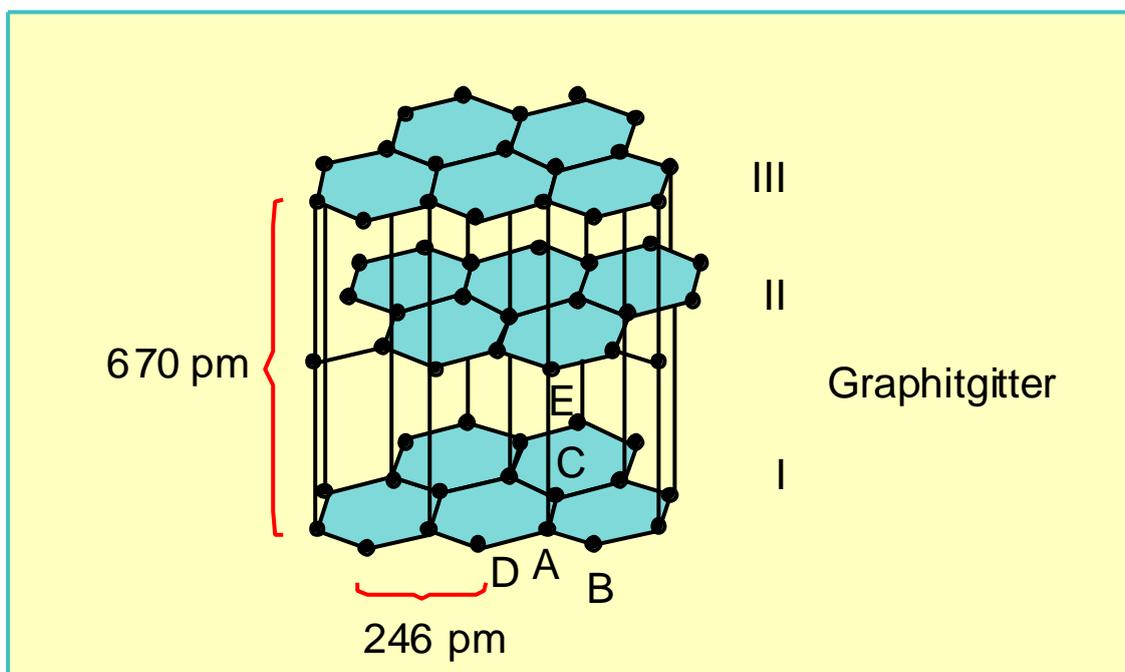


Abb. 2.1.1b: Schichtenfolge einer hexagonalen Graphitstruktur

Im *hexagonalen Graphit* (s. Abb. 2.1.1b) ist die dritte Schicht genau über der ersten angeordnet (Schichtenfolge A; B; A; B; ...); im *rhomboedrischen Graphit* liegt erst die vierte Schicht über der ersten (Schichtenfolge A; B; C; A; ...). Dieses Kristallgitter wird bei natürlichem Graphit häufig angetroffen und kann durch Wärmebehandlung in das hexagonale Gitter umgewandelt werden.

Chemische Reaktivität

Bei der Einwirkung starker Oxidationsmittel, z. B. Sauerstoff, können in die Zwischenräume der Schichtebenen Fremdatome und sogar Verbindungen eingelagert werden (Interkalation). Chlor greift Graphit und Kohle nicht merklich an, Fluor erst oberhalb 500 °C und Laugen in wässriger Lösung gar nicht. Wasserstoff bildet mit Graphit nur bei sehr hohen Temperaturen geringe Mengen an Methan (CH₄) und Acetylen (C₂H₂); allerdings treten auch während mechanischer Zermahlungsprozesse chemische Reaktionen mit H₂ (auch N₂) ein. Das einzige Lösungsmittel für Graphit ist geschmolzenes Eisen. Im Gußeisen scheidet sich Graphit zum Teil als Lamellen- oder Kugelgraphit aus und bewirkt die graue Farbe beim Grauguß.

Natürliche Vorkommen

Natürlicher Graphit kommt selten ganz rein vor und kann daher beim Verbrennen bis zu 20 % Asche hinterlassen. Er findet sich vor allem in Gebieten wieder, in denen Erstarrungsgestein (insbesondere Gneis) an Schichtgestein angrenzt. Wahrscheinlich wurden Kohlen in Schichtgesteinen durch eindringendes Magma sehr stark unter Luftabschluß erhitzt und dabei in Graphit überführt.

Synthetische Herstellung

Wegen des großen Bedarfs wird Graphit auch in erheblichem Umfang synthetisch hergestellt. Die sogenannte Kunstkohle wird aus Petrolkoks (Erdölrückständen) unter Zugabe eines Bindemittels (Steinkohlenteerpech) durch Formpressen und Brennen (800 bis 1300 °C) fabriziert und kann bei Bedarf graphitiert werden. Die Herstellung dieses Elektrographits erfolgt in speziellen Öfen, deren Konstruktion auf E. G. Acheson zurückgeht. Neuere Techniken erlauben die Herstellung von Kohlenstoff in Form von Folien und Membranen, als Schaumkohlenstoff, aufgedampfte Schichten (Pyrokohlenstoff), glasartiger Kohlenstoff und Fasern sowie Röhren (Nano-Tubes), deren Durchmesser wenige Atomendurchmesser beträgt. Durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei 800 °C an glatten Oberflächen entstandener Glanzkohlenstoff (Durchmesser ca. $2 \cdot 10^{-7}$ cm) besteht aus winzigen verzerrten Graphitkristallen.

Verwendung

Graphit wird verwendet als Elektrodenmaterial für Lichtbogenöfen, Schmelzfluß-Elektrolysen bei der Erzeugung von Metallen (Stahl, Aluminium, Natrium), Korund, Chlor, Alkalien usw., als leitendes Material in der Elektroindustrie (Kohlebürsten, Bogenlampen), für spektroskopische Elektroden und Pulver, für Gießformen und Ofenauskleidungen (besonders in der Metallurgie), als korrosionsbeständiger Werkstoff im Chemieapparatebau, für Dichtungen oder Berstscheiben, für Labor-Heizbäder, als Wärmeaustauscher, in Form von Graphit-Verbindungen für chemische Synthesen, in der Kerntechnik als Moderator in Reaktoren, als leichtes Konstruktionsmaterial, zur Ablativkühlung in der Raumfahrt, in superharten Verbundwerkstoffen mit Tantal, für faserverstärkte Kunststoffe, als Schmiermittel, zum Beschichtung von Textilgeweben, für Bleistiftminen, und als Umkehrphase in der HPLC.

2.1.2 Graphit als Reaktionssystem

Das Verständnis der Oxidation von Kohlenstoff in graphitischer Form ist sowohl von wissenschaftlicher als auch technologischer Seite für die Kohleverbrennung und -vergasung sowie die Verwendung von graphitischen Materialien bedeutsam. Obwohl dieses Reaktionssystem schon zahlreichen Studien unterworfen wurde, konnte ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Elementarreaktionen und ihrer Wechselwirkung mit der Oberflächenstruktur der Graphitschicht (Porosität, Aufreißen der idealen Oberfläche) und der umgebenden reaktiven Gasphasenströmung nicht erlangt werden.

In ersten Studien [Yang81] wurde vorgeschlagen, daß Sauerstoffmoleküle zunächst an Defektplätzen mit Kohlenstoffatomen reagieren und adsorbierte Intermediate bilden, die dann später desorbieren. Darauf Aufbauend und unter Berücksichtigung folgender Studien wurden zwei unabhängige Reaktionsmechanismen für die Reaktionen in der Graphitschicht postuliert:

A) Die Eley-Rideal-Reaktion von Sauerstoffmolekülen aus der Gasphase mit reaktiven Kohlenstoffplätzen

und

B) ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem die Sauerstoffmoleküle erst auf nicht-reaktiven Plätzen adsorbieren und dann zu den reaktiven Plätzen diffundieren.

Mittels Rastertunnelmikroskopie wurde gezeigt, daß das Herauslösen einzelner Monolagen durch natürliche Defekte erfolgt [Chu92, Trac95]. Die Oxidation von monolagischem Graphit führte hauptsächlich zur Bildung von CO, während das Verhältnis der CO₂- / CO-Bildungsgeschwindigkeit mit stärkerem Beschädigungsgrad der Graphitoberfläche zunimmt [Yang95]. In einer aktuellen Studie von Lee et al [Lee99] ist die defektinduzierte Oxidation von Graphit nicht nur unter Verwendung der Rastertunnelmikroskopie, sondern auch durch quantenmechanische Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie, DFT) untersucht worden. Als Ergebnis ihrer Untersuchung schlugen Lee et al mehrere Reaktionspfade zur CO- und CO₂-Bildung vor, da die Sauerstoffmoleküle zunächst auf den top sites und/oder Brückenplätzen der Graphitlücken adsorbieren können. Nach heutigem Stand der Forschung existiert jedoch noch kein detailliertes mechanistisches Bild der Reaktionen an Graphit. Ursachen dafür sind sowohl die nur ungenügend charakterisierten Oberflächen als auch die unzureichende Kenntnis der möglichen Adsorptionsprozesse.

Auch bezüglich der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Graphit gibt es nur wenige Arbeiten. Die Reaktion von Wasserstoff (Atomen/Ionen) an kohlenstoffhaltigen Wandverkleidungen (z. B. Fusionsreaktoren/Hitzeschutzverkleidungen) stellt eine bedeutende Frage in Bezug der Lebenserwartung dieser Materialien dar. So konnten mit massenspektroskopischen Methoden durchgeführte Experimente von E. Vietzke et al. nachweisen, daß überwiegend CH_3 , Methan sowie geringe Mengen höherer Homologe bis hin zu C_5 -Spezies während der Reaktion von H-Atomen bzw. H^+ -Ionen mit Kohlenstoffoberflächen gebildet werden [Viez87]. Ein möglicher Mechanismus von Zecho et al. schlug vor, daß die Adsorption von Wasserstoff an den Störstellen des Graphitgitters über Änderung der Hybridisierung nach sp^3 und Bildung von CH - und CH_2 -Gruppen verläuft [Zech98]. Die weitere Reaktion mit Wasserstoff führt anschließend zu den gasförmigen Produkten CH_3 , Methan sowie die schwereren Spezies.

In verschiedenen Arbeitsgruppen beschäftigte man sich in der Vergangenheit mit dem Nachweis von stabilen und reaktiven Spezies in der Gasphase über Kohlenstoffoberflächen in unterschiedlichen Verbrennungsumgebungen. Hierbei wurden zum Nachweis stabiler Teilchen massenspektroskopische Verfahren in Kombination mit Spektroskopietechniken benutzt. Probenahmetechniken dieser Art haben allerdings den Nachteil nicht störungsfrei zu sein. Zum störungsfreien in-situ-Nachweis bieten sich neben emissionsspektroskopischen Verfahren laserspektroskopische Methoden an [Eckb96, Wolf98, Kohs01].

Nach wie vor gibt es jedoch bei der in-situ-Detektion lediglich eine ungenügende Anzahl an Studien, die bei der Kohleverbrennung wirklich molekulare Information über Oberflächenprozesse liefern. So zeigen Untersuchungen im Bereich der Wechselwirkungen von Wasserstoff- und Sauerstoffatomen mit der Kohlenstoffoberfläche, das eine Abhängigkeit von der thermischen Energie der angreifenden Radikale in Bezug auf die Bildung unterschiedlicher Spezies an der Oberfläche besteht. Die Experimente zeigen auch, daß neben den oben erwähnten Untersuchungsmethoden, auch die TPD-Spektroskopie (**T**hermisch **P**rogrammierte **D**esorptions-Spektroskopie) für diese Fragestellungen eine sehr leistungsfähige Methode ist. So zeigten Arbeiten von Haynes et al, daß die Aktivierungsenergien für Oberflächenreaktionen von Sauerstoffkomplexen unter den Dissoziationsenergien der thermischen Zersetzung liegen und in Abhängigkeit ihrer Oberflächenposition unterschiedliche Reaktionspfade eingeschlagen werden können [Hayn00]. Nach wie vor wurden die Experimente jedoch unter Vakuumbedingungen, die Größenordnungen

von den Verbrennungsbedingungen entfernt waren, ausgeführt, so daß die Übertragbarkeit auf den Fall höherer Drücke noch gezeigt werden muß.

Bei oben beschriebenen Experimenten, die an HOPG (**Hochorientierter Pyrolytischer Graphit**)-Oberflächen durchgeführt wurden, ist zu beachten, daß ein Vergleich mit "realen" Kohlenstoffoberflächen nicht ohne weiteres möglich ist, da letztere durch größere Fehlorderungen eine höhere Sauerstoffaktivierungsenergie benötigen [Schl94]. Diesbezüglich zeigten Untersuchungen von H. Wilhelmi et al., daß der inhomogene Verbrennungsprozeß der vorliegenden Graphitporenstruktur folgt. Die Reaktionen werden also maßgeblich durch den Herstellungsvorgang der Kohleproben und der Substraterosion (Anteil 15 bis 20 %) infolge inhomogener Oxidation in Randbereichen der Oberflächen bestimmt [Wilh98]. In Experimenten von Dixon et al. zeigt sich die enge Verknüpfung der Reaktionen von Sauerstoff und Wasserstoff an Kohlenstoffoberflächen. Die Reaktionswahrscheinlichkeit von molekularem Sauerstoff mit Graphit unter dem Einfluß einer Methan/Luft-Flamme ist direkt proportional zur an der Oberfläche vorhandenen Wasserstoffatomkonzentration [Dixo91].

Neben der hier beschriebenen Problematik, Reaktionen von Graphit und Kohle unter verschiedenen Verbrennungsbedingungen zu verstehen, zeigt sich die große wirtschaftliche Bedeutung dieser Forschungsarbeiten u. a. auch bei dem Bestreben die Verbrennungsprozesse in Fließbett-Pulverstaub-Heizkraftwerken im Hinblick auf geringste Schadstoffemissionen und effektivste Nutzung des Brennstoffs zu optimieren [Gott99].

2.2 Molekülphysik

Der quantitative Nachweis von CH- und CN-Radikalen erfolgte mit Hilfe molekülspektroskopischer Methoden. Um den Meßvorgang besser verstehen zu können, werden hier Grundzüge spektroskopischer Eigenschaften zweiatomiger Moleküle vorgestellt.

2.2.1 Quantenmechanik zweiatomiger Moleküle

Ausgangspunkt der quantenmechanischen Beschreibung eines Moleküls bildet die zeitunabhängige *Schrödinger Gleichung*

$$H \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (2.2.1a)$$

mit H als *Hamilton-Operator* für ein bestimmtes System und E der Energie des Systems. ψ ist die *Wellenfunktion*, die den Zustand des Systems beschreibt. Die Lösungen für E und Ψ werden als *Eigenwerte/Eigenfunktionen* bezeichnet. Da ein zweiatomiges Molekül eine komplizierte Energiestruktur besitzt, verwendet man Näherungen, um den Hamilton-Operator zu beschreiben. Die *Born-Oppenheimer Näherung* geht von der Annahme aus, daß die Bewegung der Elektronen entkoppelt von der Bewegung der Atomkerne stattfindet [Steil86, Stru89]. Ausgangspunkt der Näherung war die Annahme, daß die Bewegung der Elektronen der Kernbewegung instantan folgt und lediglich kleine Änderungen der Elektronenwellenfunktion in Abhängigkeit der nuklearen Raumkoordinaten eintreten. Die Wellenfunktion Ψ kann als ein Produkt aus der Wellenfunktion der Atomkerne und der Wellenfunktion der Elektronen beschrieben werden. Die Energie eines Zustandes setzt sich also aus vier Komponenten zusammen: Elektronische-, Schwingungs-, Rotations- und Translationsenergie.

$$E = E_{\text{elektron.}} + E_{\text{schwing}} + E_{\text{rot.}} + E_{\text{trans.}} \quad (2.2.1b)$$

Typische Größenordnungen dieser Energierterme für zweiatomige Moleküle sind in den Tab. 2.2.1a und Tab. 2.2.1b aufgeführt.

	eV	cm ⁻¹	μm	Bereich
elektronische Energie	10	20000	0.5	sichtbar
Schwingungsenergie	10 ⁻¹	200	50	IR
Rotationsenergie	10 ⁻³	2	5000	fernes IR

Tab. 2.2.1a + b: Typische Energien für elektronische, Schwingungs- und Rotationsübergänge

λ	Strahlung	absorbiert durch	ν [Hz]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]
10mm	Mikrowellen	Rotation der Mol., Elektronen-Spin- Umorientierung, Inversionsschwingungen	10 ¹¹	1
1 mm			(Fernes)	10 ¹²
100 μm	Infrarot	Schwingungen der Atomrümpfe u. Gruppen gegeneinander, Valenz- u. Deformationsschwingungen	10 ¹³	100
10 μm			(Nahes)	10 ¹⁴
1 μm	Sichtbares Licht	Anregung der Valenzelektronen, Dissoziation, Ionisation	10 ¹⁵	10 ⁴
100 nm	Ultraviolett		10 ¹⁶	10 ⁵
10 nm	(Weiche)	Rumpfelektronen	10 ¹⁷	10 ⁶
1 nm	Röntgenstrahlung		10 ¹⁸	10 ⁷
100 pm	(Mittlere)		10 ⁸	10 ⁸

2.2.2 Energieniveaus zweiatomiger Moleküle

Der Translationsenergieterm kann Null gesetzt werden, wenn man ein Koordinatensystem einführt, welches mit dem Massezentrum des Moleküls mitbewegt wird. Die inneren Energien werden im allgemeinen in Einheiten von Wellenzahlen beschrieben. Eine umfassendere Beschreibung des Modells *starrer Rotator/harmonischer Oszillator* wird von Herzberg [Herz50] behandelt. Da die Energien der elektronischen Niveaus kompliziert sind, entwickelte man Näherungsfunktionen, die dem realen Bild ähneln. So gibt die Form der elektronischen Potentialkurve für zweiatomige Moleküle das empirisch ermittelte *Morse-Potential* $U = D_e \cdot (1 - e^{-\beta \cdot r})^2$ recht gut wieder. Dabei ist D_e die Potentialtiefe im Minimum und β die Krümmung am Potentialminimum. Eine exaktere Methode die Energiepotentialkurven zu berechnen ist die *Rydberg-Klein-Ress* (RKR)-Kalkulation.

In Abb. 2.2.2a ist eine mögliche Energieniveaustruktur für ein zweiatomiges Molekül schematisch dargestellt.

Rotationszustände

Ein zweiatomiges Molekül dreht um die Senkrechte der Kernverbindungsachse, die durch den Schwerpunkt des Moleküls verläuft. Die Distanz r zwischen den Massen m_1 und m_2 soll durch die Rotation nicht verändert werden (starrer Rotator \rightarrow *Hantel-Modell*). Die Energieniveaus eines solchen starren Rotators können durch die Lösung der folgenden Schrödinger-Gleichung ermittelt werden:

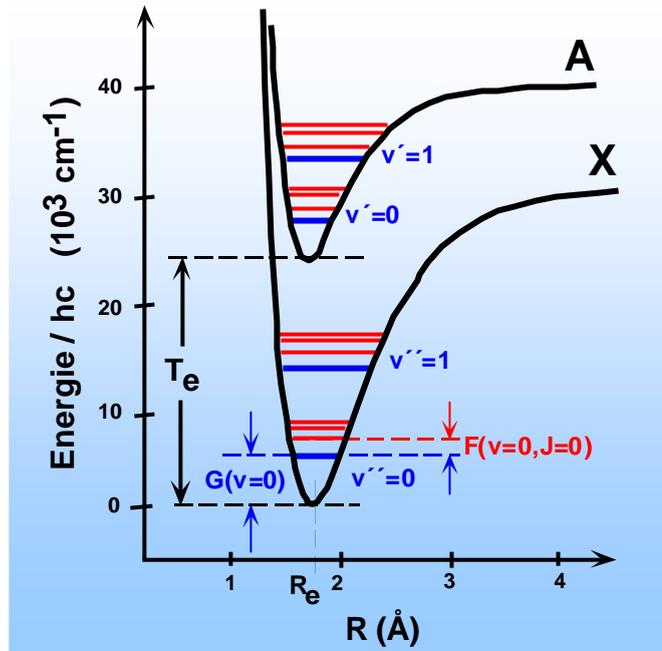


Abb. 2.2.2a: Potentialkurve des Grundzustandes (X) und des ersten angeregten Zustandes (A) mit Schwingungsniveaus v und Rotationsniveaus J .

$$\sum_{i=1,2} \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial^2 x_i^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial^2 y_i^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial^2 z_i^2} \right) + \frac{8 \cdot \pi^2}{h^2} \cdot E_{\text{rot}} \cdot \varphi = 0 \quad (2.2.2c)$$

wobei φ eine zeitunabhängige Wellenfunktion der Raumkoordinaten ist und als Eigenfunktion bezeichnet wird, x_i , y_i , und z_i sind kartesische Koordinaten, m_i ist die Masse des Atoms und E_{rot} ist die *Rotationsenergie* [Herz50]. Die daraus berechnete Energie der Rotation lautet dann

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2 \cdot J \cdot (J+1)}{8 \cdot \pi^2 \cdot \mu \cdot r^2} = \frac{h^2 \cdot J \cdot (J+1)}{8 \cdot \pi^2 \cdot I} \quad (2.2.2d)$$

mit h als Planck-Konstante, I dem Trägheitsmoment, μ der *reduzierten Masse* ($\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$) und J ($J = 0, 1, 2, \dots$) der Rotationsquantenzahl.

In der klassischen Mechanik ist die Energie eines starren Rotators definiert als

$$E_{\text{rot}} = \frac{P^2}{2 \cdot I} \quad (2.2.2e)$$

wobei P den Drehimpuls darstellt. Aus Gleichung 2.2.2d und 2.2.2e ergibt sich dann

$$P = \frac{h \cdot \sqrt{J \cdot (J+1)}}{2 \cdot \pi} \quad (2.2.2f)$$

Folglich ist die Größe des Rotationsdrehimpulses $\sqrt{J \cdot (J+1)}$ (in $\frac{h}{2 \cdot \pi}$ -Einheiten). Wenn

statt Energie jedoch Wellenzahlen verwendet werden, ergibt sich:

$$F = \frac{E}{h \cdot c} = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot I} J \cdot (J+1) = B \cdot J \cdot (J+1) \quad (2.2.2g)$$

mit den Konstanten $B = \frac{h}{8 \cdot \pi^2 \cdot c \cdot I}$ [cm^{-1}] und $F(J)$ [cm^{-1}] als Rotationskonstante bzw.

Rotationstermwert.

Schwingungszustände

Die Kraft F zwischen den Atomen des einfachen harmonischen Oszillators ist proportional zur Auslenkung x der Ruhelage ihrer Kerne. Die potentielle Energie V ist dann

$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 \quad (2.2.2h)$$

mit k als Kraftkonstante. Löst man die Schrödinger Gleichung für V, erhält man für die *Schwingungsenergie* E_{vib} :

$$E_{\text{vib}} = \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) = h \cdot \nu_{\text{osz}} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (2.2.2i)$$

mit ν_{osz} der Schwingungsfrequenz des Oszillators, ν der Schwingungsquantenzahl und μ der reduzierten Masse. Die Schwingungsquantenzahl kann nur ganze Zahlen ($\nu = 0, 1, 2, \dots$) annehmen. Für Wellenzahlen als Energieeinheit erhält man:

$$G(\nu) = \omega \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (2.2.2j)$$

wobei ω die Schwingungsfrequenz in Wellenzahlen [cm^{-1}] darstellt.

Abweichungen vom idealen Modell

Das Modell starren Rotator/harmonischer Oszillator beschreibt nicht exakt die Energieniveaustruktur. Es scheitert an der Anharmonizität des Schwingungspotentials, der Zentrifugalaufweitung des nichtstarken Rotator und den Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungen. Die dadurch veränderte Potentialfunktion im Vergleich zum berechneten Morse-Potential ist in Abb. 2.2.2b gezeigt.

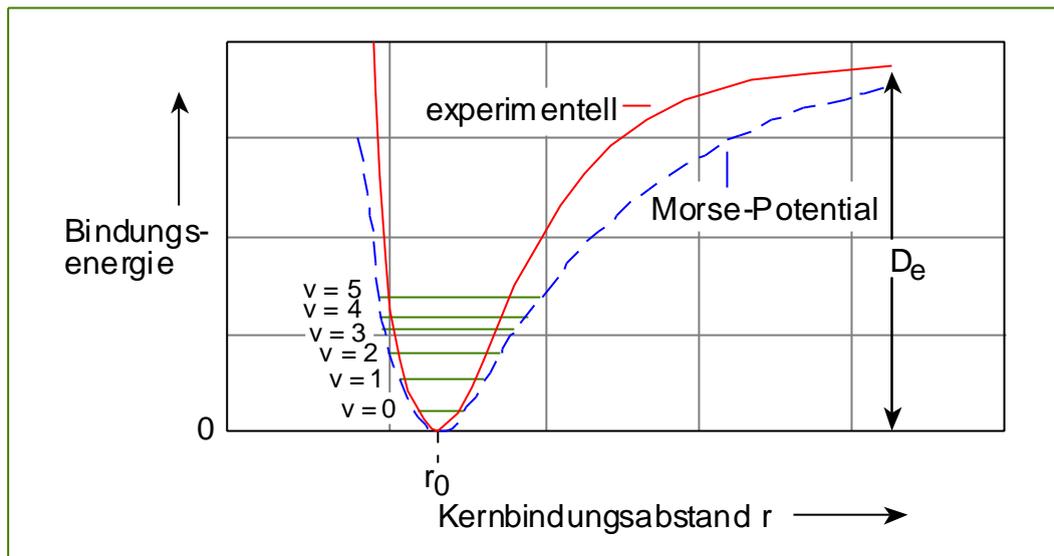


Abb. 2.2.2b: Vergleich zwischen experimenteller und berechneter (Morse) Potentialstruktur

a) Schwingungs-Anharmonizität

Mit Zunahme der Schwingungsquantenzahl ν , weicht die Potentialkurve immer stärker vom einfachen harmonischen Potential ab, so daß lediglich für kleine ν die harmonische Potentialkurve hinreichend genau ist. In realen Molekülen ist die Energiedifferenz zwischen zwei aufeinander folgender Schwingungsniveaus nicht konstant. Sie nimmt mit ansteigender ν -Zahl ab. Diese Anharmonizität kann durch die folgende Korrektur an $G(\nu)$ berücksichtigt werden:

$$G(\nu) = \omega_e \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - \omega_e \cdot x_e \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e \cdot y_e \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots \quad (2.2.2k)$$

$\omega_e x_e$ und $\omega_e y_e$ sind die Anharmonizitätskonstanten.

b) Zentrifugalaufweitung

In realen Molekülen nehmen die Kernabstände mit wachsender Rotationsquantenzahl durch die Zentrifugaldehnung zu. Das Trägheitsmoment wird größer und der Rotationstermwert bei größerer J-Zahl kleiner.

Mit Einführung der zentrifugalen Dehnungskonstante D , welche viel kleiner als die Rotationskonstante ist, läßt sich der Rotationstermwert wie folgt ausdrücken:

$$F(J) = B \cdot J \cdot (J+1) - D \cdot J^2 \cdot (J+1)^2 \quad (2.2.2l)$$

c) Schwingungs-Rotations-Wechselwirkung

Durch die Kopplung zwischen Schwingung und Rotation verändert sich ebenfalls der Abstand der Atome im Molekül. Da die Schwingungsfrequenz viel größer ist als die der Rotation kann man für die Korrektur von B und D folgende Mittelwerte einsetzen:

$$B_v = B_e - \alpha_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) + \gamma_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (2.2.2m)$$

$$D_v = D_e + \beta_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.2.2n)$$

Wobei B_v und D_v abhängig von der Schwingungsquantenzahl sind und daher je nach Schwingungszustand unterschiedlich sein müssen. α und β sind molekulspezifische Vibrations-Rotations-Wechselwirkungskonstanten.

2.2.3 Quantenzahlen und Symmetriebetrachtungen

Im Gegensatz zu Atomen, deren Elektronen in einem sphärischen Feld rotieren, bewegen sich die Elektronen zweiatomiger Moleküle in einer zylindrischen Laufbahn zur Molekülachse (Kernverbindungsachse z). Der *Bahndrehimpuls der Elektronen* L ist deshalb um die Kernverbindungsachse definiert. Es ergibt sich für den Bahndrehimpuls:

$$\vec{\Lambda} = (\vec{e}_z \cdot \vec{L}) \cdot \vec{e}_z \quad (2.2.3a)$$

mit \vec{e}_z als Einheitsvektor der z -Achse. Die zugehörige Quantenzahl ist

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L \quad (2.2.3b)$$

mit M_L als *magnetische Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses*. Die Zustände $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ werden in Anlehnung an Einzelelektronenzustände mit den Symbolen $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ bezeichnet. Die Zustände mit unterschiedlicher Λ sind aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Drehimpuls und elektrischem Feld entlang der Molekülachse häufig energetisch weit voneinander getrennt. Alle Zustände mit $\Lambda > 0$ sind zweifach entartet, weil M_L und $-M_L$ den gleichen Energiebetrag haben, jedoch entgegengesetzte Richtungen besitzen. Einzige Ausnahme ist der $\Lambda = 0$ Zustand, der nicht entartet ist, wobei die Wellenfunktion für $\Lambda = 0$ symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Spiegelung an jeder Ebene der Kernverbindungsline sein kann.

Es wird dann Σ^+ bzw. Σ^- geschrieben. Analog zu Atomen bilden die Spins der individuellen Elektronen ein *Gesamtspin*. Für die Projektion des Spins gilt

$$\bar{\Sigma} = (\bar{e}_z \cdot \bar{S}) \cdot \bar{e}_z \quad (2.2.3c)$$

mit der Quantenzahl

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S \quad (2.2.3d)$$

Die Anzahl der Einstellmöglichkeiten $2S + 1$ wird *Multiplizität* genannt und links oben an das Termsymbol geschrieben. Durch die Wechselwirkung zwischen \bar{L} und \bar{S} wird die elektronische Energie der durch Λ vorgegebenen Zustände in $2S + 1$ Subzustände aufgeteilt (für $\Lambda > 0$). Daher spaltet sich die elektronische Energie zugehörig zu Λ in $2S + 1$ Multipliett-Komponenten. Wenn $\Lambda = 0$ ist haben $2S + 1$ Zustände die gleiche Energie, sie sind entartet. Die Beschriftung der molekularen Zustände wurde analog zu Atomen wie folgt vereinbart,

$$^{2S+1}\Lambda_{\Lambda+\Sigma} \quad (2.2.3e)$$

wobei $2S+1$ die Multiplizität und das Tiefzeichen $\Lambda + \Sigma$ die Multipliett Komponenten bezeichnen.

2.2.4 Hund'sche Fälle A und B

Obwohl die Kopplung zwischen Molekülrotation und Elektronenbahnbewegung klein ist, resultiert eine Aufspaltung für die bei $\Lambda \neq 0$ vorhandene Entartung. Diese Aufspaltung wird *Lambda (Λ)-Verdopplung* genannt [Alex88]. Für $\Lambda = 0$ und $R \neq 0$ sowie $S \neq 0$ tritt eine schwache magnetische Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Molekülrotation auf, die *p-Verdopplung* genannt wird [Herz50]. Wie bei Atomen existiert auch hier eine Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Bahndrehimpuls: die *Spin-Bahn-Kopplung*. Den Einfluß der Molekülrotation auf diese Kopplung wurde von Hund untersucht und die Ergebnisse in fünf Fälle klassifiziert, von denen die ersten beiden (Abb. 2.2.4a) nun betrachtet werden.

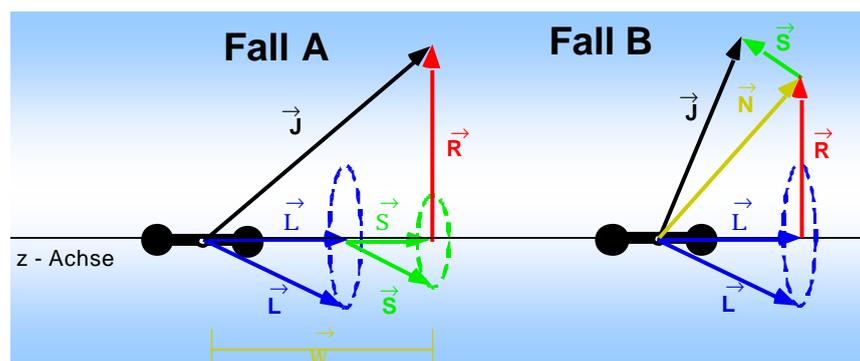


Abb. 2.2.4a: Vektordiagramme der beiden untersuchten Hund'schen Kopplungsfälle A und B

Der *Gesamtdrehimpuls* J besteht aus *elektronischem Spin* S , *Bahndrehimpuls* der Elektronen L und dem *Drehimpuls* der molekularen *Rotation* R . Die elektronischen Zustandsenergien sind hauptsächlich vom Beitrag der Wechselwirkung zwischen Spin (Σ) und Bahndrehimpuls (Λ) der Elektronen um die Molekülachse abhängig.

Fall A

Für $\Lambda \neq 0$ ist die *Kopplung zwischen Λ und Σ sehr stark* und dementsprechend haben Zustände mit gleichem Λ aber verschiedenen Σ unterschiedliche Energien. Es liegt eine starke Spin-Bahn-Kopplung und ein schwacher Einfluß der Rotation vor. Eine neue Quantenzahl wird eingeführt, die des gesamten Hüllendrehimpulses mit anderen Worten der von den Elektronen herrührende Gesamtdrehimpuls. Es gilt:

$$\bar{\Omega} = \bar{\Lambda} + \bar{\Sigma} \quad (2.2.4a)$$

mit

$$\Omega = \Lambda + \Sigma, \Lambda + \Sigma - 1, \dots, |\Lambda - \Sigma| \quad (2.2.4b)$$

mit der Quantenzahl Ω , welche die Summe von $\Lambda + \Sigma$ entlang der Molekülachse bezeichnet. Der Gesamtdrehimpuls J lautet somit

$$\bar{J} = \bar{\Omega} + \bar{R} \quad (2.2.4c)$$

mit

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (2.2.4d)$$

und stellt eine neue Erhaltungsgröße dar.

Fall B

Eine *schwache Spin-Bahn-Kopplung* liegt vor, während die Molekülrotation stark mit dem Bahndrehimpuls wechselwirkt. Dies ist bei $\Lambda = 0$ oder bei kleineren Molekülen mit großen Rotationskonstanten der Fall. Durch die schwache Kopplung zwischen Λ und Σ bestehen für dasselbe Λ und unterschiedlichen $\Lambda + \Sigma$ nur kleine Energiedifferenzen. Λ und die Molekülrotation sind schwach miteinander gekoppelt und bilden als Ergebnis

$$\bar{N} = \bar{\Lambda} + \bar{R} \quad (2.2.4e)$$

mit der rotationsabhängigen Quantenzahl

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (2.2.4f)$$

Für den Gesamtimpuls des Moleküls J resultiert aus der schwachen Kopplung zwischen N und S :

$$\bar{J} = \bar{N} + \bar{S} \quad (2.2.4g)$$

mit

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S| \quad (2.2.4h)$$

Folglich spaltet sich ein Λ in $2S + 1$ Komponenten.

Die *allgemeine Schreibweise* in Gleichung 2.2.3e beruht auf dem Hund'schen Fall B, selbst dann, wenn eigentlich Fall A vorliegt. Dementsprechend wird meist die rotationsabhängige Quantenzahl N benutzt, die der Einfachheit halber dann Rotationsquantenzahl genannt wird. Eine genaue Abgrenzung der beiden Hund'schen Fälle ist nicht immer möglich. Bei größer werdenden Rotationsquantenzahlen, d. h. stärkerem Einfluß der Rotation auf die Spin-Bahn-Kopplung, findet ein Übergang von Fall A nach B statt. Als *Unterscheidungsmerkmal* dient folgende Regel:

Liegt das Verhältnis $\frac{A_v}{B_v}$ (A_v ist die Spin-Bahn Aufspaltungskonstante) zwischen 0 und 4 so wird das System als Hund'scher Fall B bei Werten größer als 4, Hund'scher Fall A bezeichnet.

2.2.5 Elektronische Übergänge und Franck-Condon-Prinzip

Absorption und Emission von Licht tritt in Molekülen wie bei Atomen zwischen zwei Quantenzuständen auf, wobei diese aus elektronischen, Schwingungs- und Rotationszuständen bestehen. Die Gesamtenergien der oberen und unteren Quantenzustände T' und T'' sind die Summe der elektronischen (T_e' , T_e''), Schwingungs- (G' , G'') und Rotationsenergien (F' , F''). Die Energien (in Wellenzahlen) der zwischen den beiden Zuständen absorbierten oder emittierten Photonen sind wie folgt gegeben:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) &= T' - T'' = (T_e' - T_e'') + (G' - G'') + (F' - F'') \\ &= \bar{\nu}_e + \bar{\nu}_v + \bar{\nu}_r\end{aligned}\quad (2.2.5a)$$

Für einen bestimmten Elektronischen Übergang ist $\bar{\nu}_e$ konstant. Die Schwingungs- und Rotationstermwerte sind in den Gleichungen 2.2.2e und 2.2.2j beschrieben. Meistens gilt, daß die Schwingungs- und Rotationskonstanten im unteren und oberen elektronischen Zustand verschieden voneinander sind.

Franck-Condon-Prinzip

Bei einem zweiatomigen Molekül wird die Frequenz der Dehnungsschwingung durch die Bindungskraft zwischen den beiden Kernen bestimmt, welche sich bei elektronischer Anregung ändert. Die Schwingungsquantenzahl ν wird bei der Kennzeichnung von Übergängen als ν'' im tieferen Zustand und als ν' im höheren Zustand bezeichnet. Die Intensität von elektronisch-vibronischen Übergängen wird durch das Übergangs-Matrixelement bestimmt.

Daraus ergeben sich Auswahlregeln, wobei es für den vibronischen Anteil, im Gegensatz zu dem elektronischen- und Rotationsanteil, keine strengen Regeln gibt. Vielmehr wird die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Schwingungsübergänge durch das Franck-Condon-Prinzip erklärt:

Der elektronische Übergang erfolgt so schnell, daß relative Position und Geschwindigkeit der Kerne während des Übergangs unverändert bleiben. *Elektronenübergänge erfolgen dementsprechend senkrecht* (Abb. 2.2.5a) unter Erhaltung des Kernabstandes und mit größter Wahrscheinlichkeit zwischen den Bereichen der Schwingungsfunktion, in denen die Amplitude der Funktion und damit

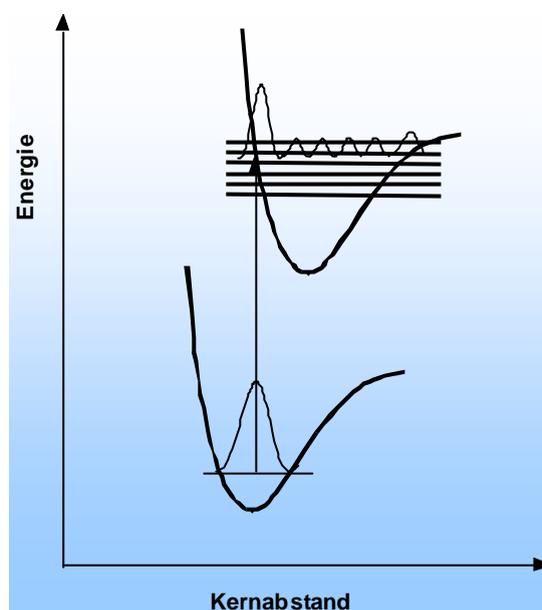


Abb. 2.2.5a: Franck-Condon Prinzip mit senkrechtem Elektronenübergang

die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne am größten ist.

Die Kerne halten sich (Ausnahme $\nu = 0$ Zustand) am längsten in den Umkehrpunkten (Schnittpunkten zwischen Schwingungsniveaus und Potentialkurve) auf. Die Übergänge erfolgen also mit der größten Wahrscheinlichkeit von und zu diesen Schnittpunkten bzw. dem Zentrum des $\nu = 0$ Zustandes. Das Übergangsmoment wird durch den *Franck-Condon-Faktor* bestimmt:

$$\left| \int \psi_{\nu'} \cdot \psi_{\nu''} dr \right|^2 \quad (2.2.5b)$$

$\psi_{\nu'}$ und $\psi_{\nu''}$ sind die Schwingungswellenfunktionen des oberen und unteren Zustandes und r ist der Kernabstand.

2.2.6 Auswahlregeln und Übergangsstärken

Der Hönl-London-Faktor

$$\left| \int \psi_{\text{rot}}' \cdot \psi_{\text{rot}}'' d\phi d\chi \cdot \sin\theta d\theta \right|^2 \quad (2.2.6a)$$

gibt die Übergangswahrscheinlichkeit für elektronische Übergänge zwischen den Rotationsniveaus J' und J'' an, wobei die Orientierung des Moleküls im Raum durch die drei Eulerwinkel ϕ , χ und θ gegeben ist. Die Auswahlregeln eines Übergangs zwischen zwei Energieniveaus eines Moleküls werden aus dem Übergangsmoment für elektronische Dipolstrahlung

$$\int \psi' \cdot \bar{\mu} \cdot \psi'' dv \quad (2.2.6b)$$

abgeleitet. ψ' und ψ'' sind die Gesamteigenfunktionen für obere und untere Zustände, $\bar{\mu}$ ist das elektrische Dipolmoment. Wenn das Übergangsmoment Null wird, heißt der Übergang "verboten", andernfalls "erlaubt". Die Regeln für die Änderung der Quantenzahlen für erlaubte und unerlaubte Übergängen ergeben sich aus *Symmetriebetrachtungen*.

Im folgendem sind einige *Auswahlregeln* zusammengefaßt:

Streng gültig	Gesamtdrehimpuls	$\Delta J = 0, \pm 1$
	Parität	+ ? -
Schwach gültig	Elektronische Quantenzahlen	$\Delta S = 0$ $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$
	Σ Zustände ($\Lambda=0$)	$\Sigma^- \neq \Sigma^+$
	Hund'scher Fall A	$\Delta \Sigma = 0$ $\Delta \Omega = 0, \pm 1$
	Hund'scher Fall B	$\Delta N = 0, \pm 1$

In zweiatomigen Molekülen sind die Schwingungswellenfunktionen völlig symmetrisch und das Integral $\int \psi_{\nu}' \cdot \psi_{\nu}'' dr$ verschwindet nie. Deshalb gibt es für die Vibrationsquantenzahl ν keine Auswahlregel. Alle anderen Faktoren, die die Stärke eines Übergangs mitbestimmen (Einsteinkoeffizient, Absorptionskoeffizient, Absorptionsquerschnitt und Oszillatorstärke), können vom Übergangsmoment abgeleitet werden, sobald dieses bestimmt worden ist.

Das Übergangsmoment ist mit dem Einsteinfaktor für spontane Emission A_{nm} verknüpft über:

$$A_{nm} = \frac{16 \cdot \pi^3}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot h \cdot c^3} \cdot \nu^3 \cdot |R^{nm}|^2 \quad (2.2.6c)$$

Die Größenordnung für A_{nm} für starke Dipolübergänge ist 10^8 s^{-1} . Der Kehrwert von A_{nm} definiert die Strahlungslebensdauer τ_0 des Zustands n:

$$\tau_0 = \frac{1}{A_{nm}} \quad (2.2.6d)$$

Diese entspricht der Zeit die vergeht um die Population des angeregten Zustandes n auf $\frac{1}{e}$ der Anfangspopulation zu verringern. Die Anzahl der spontan emittierten Photonen ist über den Einsteinfaktor A_{nm} verknüpft durch

$$S_{\text{emission}}^{nm} = N_n \cdot A_{nm} \quad \Rightarrow \quad I_{\text{emission}}^{nm} = h \cdot \nu_{nm} \cdot S_{\text{emission}}^{nm} \propto \nu_{nm}^4 \cdot |R^{nm}|^2 \quad (2.2.6e)$$

Die Emissionsintensität I^{nm} ändert sich also mit der vierten Potenz der Emissionfrequenz. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ stellt das Intensitätsverhältnis $\frac{dI}{I}$ dar, das beim Passieren durch ein Medium im Einheitsintervall $dz = 1 \text{ cm}$ verändert wird:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (2.2.6f)$$

mit I_0 als Intensität bei $z = 0 \text{ cm}$. Der Absorptionsquerschnitt σ ist definiert (Analog zur Streuung) als:

$$\sigma(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{n_{\text{total}}} \quad \Rightarrow \quad I(z) = I_0 \cdot e^{-\sigma \cdot n_{\text{total}} \cdot z} \quad (2.2.6g)$$

Die Gesamtabsorption eines Moleküls im Grundzustand n ist verteilt über viele Übergänge zum angeregten Zustand m. Jeder dieser Übergänge trägt einen Teil f_{nm} zur Gesamtabsorption bei. Den Faktor f_{nm} bezeichnet man als Oszillatorstärke und verbindet so die klassische mit der quantenmechanischen Beschreibung von Übergängen. Die Oszillatorstärke hat folgende Beziehungen zum Einsteinkoeffizienten A_{nm} und der Strahlungslebensdauer τ_0 :

$$f_{nm} = \frac{m \cdot c^3}{8 \cdot \pi^2 \cdot \nu_0^2 \cdot e^2} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot A_{nm} \quad \text{und} \quad f\tau_0 = \frac{m \cdot c}{8 \cdot \pi^2 \cdot e^2} \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \lambda_0 = 1.51 \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \lambda_0^2 \quad (2.2.6h)$$

wobei λ_0 in cm angegeben sind.

2.2.7 Bezeichnung der Linien

Für einen bestimmten Schwingungsübergang sind verschiedene Übergänge zwischen den Rotationsniveaus im unteren (J'') und oberen (J') elektronischen Zustand zu beobachten. Die Übergänge werden wie folgt bezeichnet:

- R-Zweig: Wenn die Übergänge von J'' zu $J' = J'' + 1$ ($\Delta J = +1$) erfolgen, wird die Serie der daraus entstehenden Linien R-Zweig genannt.
- Q-Zweig: Ähnlich werden die Übergänge mit $\Delta J = 0$, Q-Zweig genannt.
- P-Zweig: Die Übergänge mit $\Delta J = -1$ werden P-Zweig genannt.

Die Bezeichnung für elektronische Übergänge zweiatomiger Moleküle entspricht derjenigen von Dieke und Crosswhite [Diek62]. Sie unterscheiden zwischen den folgenden Fällen:

- A) P-Zweig $J = -1$; Q-Zweig $J = 0$; R-Zweig $J = +1$;
 B) P-Zweig $N = -1$; Q-Zweig $N = 0$; R-Zweig $N = +1$;

Abb. 2.2.7a zeigt die P, Q, und R-Zweige in einem schematischen *Fortrat-Diagramm* für die verschiedenen Fälle A ($B_v' < B_v''$) und B ($B_v' > B_v''$). Der erste Fall ist häufiger, da im angeregten Zustand der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne r_e größer ist als im Grundzustand und entsprechend $B_v' < B_v''$ [CH B-X]. Der zweite Fall entspricht dem im [B-X]-Übergang von CN bei 387 nm und beschreibt die Situation in der die beiden Atomkerne im angeregten Zustand näher zusammen sind als im Grundzustand.

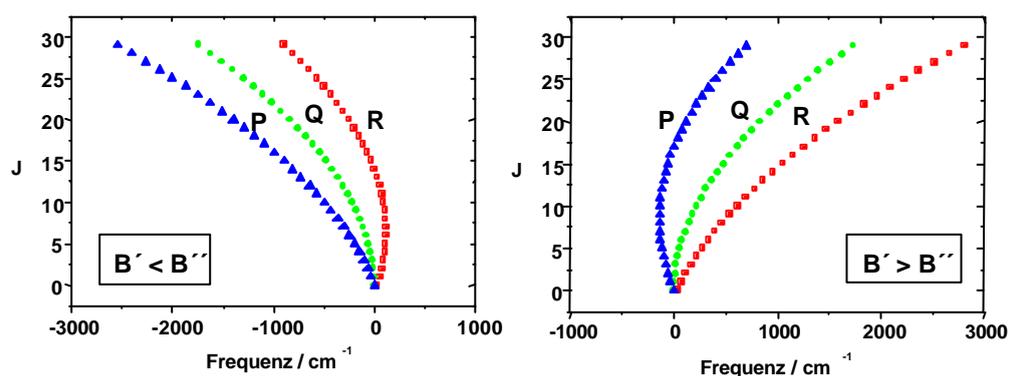


Abb. 2.2.7a: P, Q, und R-Zweige in einem schematischen *Fortrat-Diagramm*
 Links: Fall A, $r_e' > r_e''$ ($B' < B''$) [CH B-X]; Rechts: Fall B, $r_e' < r_e''$ ($B' > B''$) [CN B-X]

2.2.8 Besetzungsverteilung

Die Fluoreszenzintensität eines Übergangs hängt nicht nur von der Stärke des Übergangsmoments ab, sondern auch von der Besetzung der beteiligten Zustände. Im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt die *Boltzmannverteilung* der statistischen Mechanik

$$N_i = N_{\text{ges}} \cdot \frac{g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B \cdot T}}}{\sum_i g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B \cdot T}}} \quad (2.2.8a)$$

die Besetzungsverteilung der einzelnen Energieniveaus. N_i ist die Teilchenzahl im i -ten Zustand mit der Energie E_i und der Entartung g_i . N_{ges} ist die Gesamtzahl der Teilchen, T ist die Temperatur und k_B ist die Boltzmannkonstante. Der Nenner in Gleichung 2.2.8a wird *Zustandssumme* genannt und als Q geschrieben. Die Gesamtenergie nach Gleichung 2.2.1b lässt sich als Summe schreiben, somit kann die Gesamtbesetzungsverteilung als Produkt einer elektronischen, Schwingungs- und Rotationsbesetzungsverteilung dargestellt werden. Weil selbst bei hohen Temperaturen (Verbrennungsvorgängen) die Mehrheit aller Teilchen im elektronischen Grundzustand anzutreffen ist, kann die Besetzungsverteilung auf das Produkt der Rotations- und Schwingungsbesetzungsverteilung reduziert werden. Da das Aufaddieren der Zustandssumme unter Berücksichtigung aller Zustände sehr aufwendig ist, werden für Q_v und Q_{rot} einfache Näherungen entwickelt. Unter Vernachlässigung der Anharmonizität ergibt sich für die *Schwingungszustandssumme* Q_v in erster Näherung:

$$Q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \bar{\nu}_e}{k_B \cdot T}}} \quad (2.2.8b)$$

und folglich die *Schwingungsbesetzungsverteilung*

$$N_{\text{vib}_v} = \left(e^{-\frac{v \cdot h \cdot c \cdot \bar{\nu}_e}{k_B \cdot T}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot \bar{\nu}_e}{k_B \cdot T}} \right) \quad (2.2.8c)$$

Für die Rotationsbesetzungsverteilung zweiatomiger und linearer Moleküle ergibt sich in erster Näherung die *Rotationszustandssumme*

$$Q_{\text{rot}} = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot c \cdot B} \quad (2.2.8d)$$

und daraus die *Rotationsbesetzungsverteilung*

$$N_{\text{rot}_J} = \frac{h \cdot c \cdot B}{k_B \cdot T} \cdot g_i \cdot (2 \cdot J + 1) \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot B \cdot J \cdot (J + 1)}{k_B \cdot T}} \quad (2.2.8e)$$

Im Gegensatz zu der Schwingungsbesetzungsverteilung übt die Rotationsbesetzungsverteilung bei LIF Messungen einen großen Einfluß auf die Fluoreszenzintensität aus, weil sich die Rotationsbesetzung merklich mit der Temperatur ändert. Da die exakte Temperatur in der Flammenumgebung schwierig zu bestimmen ist, ist es von Vorteil, einen Anfangszustand zu wählen, dessen Besetzung Temperaturänderungen gegenüber relativ unempfindlich ist. Setzt man die erste Ableitung von N_{rot_J} für zweiatomige Moleküle in Gleichung 2.2.8e gleich Null, kann man für die jeweilige Temperatur den unempfindlichsten Zustand berechnen. Durch Einsetzen der Temperatur in die folgende Formel ergibt sich die *J-Zahl des temperaturunempfindlichsten Zustands*:

$$\frac{\partial N_{\text{rot}_J}}{\partial T} = J^2 + J - \left(\frac{k_B}{h \cdot c \cdot B} \right) \cdot T = 0 \quad (2.2.8f)$$

2.3 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF)

Allgemein: Bezeichnung für eine Spektroskopiemethode, bei der die Fluoreszenz von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen gemessen wird. Um Spektren einer Probe aufzuzeichnen, können mehrere Meßprinzipien angewendet werden:

1. Zur Beobachtung eines *Absorptionsspektrums* wird entweder eine breitbandige Lichtquelle benutzt und mit Hilfe eines Monochromators herausgefunden, bei welchen Wellenlängen die Strahlung absorbiert wird, oder man setzt eine schmalbandige, durchstimmbare Lichtquelle (Laser) ein und mißt über einen Detektor die transmittierte Lichtintensität.
2. Bei der Aufzeichnung eines *Fluoreszenzspektrums* wird die Anregung bei einer festen, gewählten Wellenlänge vorgenommen und das emittierte Licht über einen Monochromator und/oder ein Etalon spektral zerlegt. Die Anregung muß hierbei nicht ausschließlich durch elektromagnetische Strahlung erfolgen, sondern kann auch durch Elektronenstöße z. B. in einer Gasentladung oder andere Energiezufuhr erfolgen.

- Um, wie in dieser Arbeit durchgeführt, ein *Anregungsspektren* zu beobachten, wird ebenfalls die Fluoreszenz gemessen, diesmal aber nicht spektral zerlegt, sondern über einen bestimmten Wellenlängenbereich aufsummiert. Ein Kantenfilter zwischen Probe und Detektor blockt das gestreute Anregungslicht ab und läßt nur das Fluoreszenzlicht hindurch. Die Anregungswellenlänge der schmalbandigen Lichtquelle wird durchgestimmt: Wann immer sie einen Absorptionsübergang trifft, wird erhöhte Fluoreszenz emittiert. Somit entspricht das Anregungsspektrum einem Absorptionsspektrum; lediglich in der Intensität einzelner Linien können sich beide Spektren unterscheiden. Als Detektoren werden meist Photomultiplier, zunehmend auch Photodioden verwendet.

Da die spektrale Dichte (Intensität pro Wellenlängenintervall) von Lasern sehr hoch ist und vom infraroten bis in den ultravioletten Spektralbereich jede beliebige Wellenlänge erzeugt werden kann, werden in der Forschung fast ausschließlich Laser als Lichtquellen eingesetzt. In der Gasphase werden Laser eingesetzt, um Umweltgase wie NO_2 , SO_3 oder O_3 in einer Entfernung von mehreren Kilometern mit Konzentrationen im ppm-Bereich nachzuweisen (*LIDAR*). Höchstleistungen, kleinste Mengen über LIF zu detektieren, war zum einen, ein einziges Ion, das in einer Ionenfalle (*Paul-Falle*, Physik-Nobelpreis 1989) gespeichert ist, zu beobachten und zu photographieren, zum anderen, die Detektion einzelner Moleküle von farbstoffmarkierten Nukleotiden [Saue01]. Eine allgemeine Einführung in die Fluoreszenzspektroskopie geben Bergmann [Berg99], Demtröder [Demt00], Klesinger und Lakowics [Lako99]. Auch in der *Verbrennungsdiagnostik* ist LIF eine sehr verbreitete Technik. Die *Vorteile* sind: berührungsfreie Analysemöglichkeit, hohe Nachweisempfindlichkeit und die Möglichkeit, 2-D-Messungen durchzuführen. Weiterhin können mittels der LIF-Technik Flammentemperaturen und Strömungsgeschwindigkeit bestimmt werden, ohne die Reaktionsvorgänge zu beeinflussen. *Nachteile* ergeben sich bei der Interpretation der LIF-Intensitäten von relativen auf absolute Konzentrationsbestimmungen. Unter Berücksichtigung von Parametern, wie Stoßlöschung (Quenching), Ionisation, Dissoziation, spektrale Linienbreite und Detektionseffizienz (s. Abb. 2.3.1a), die das LIF Signal beeinflussen und der Abhängigkeit von Umgebungsfaktoren wie Temperatur, Stoßquerschnitt, etc. liegt die größte Schwierigkeit bei der Quantifizierung der gemessenen LIF Signale darin, die Meßbedingungen so einzustellen, daß entweder der Einfluß dieser Parameter vernachlässigt oder absolut bestimmt werden kann.

2.3.1 LIF-Prinzip und Zwei-Niveau-Modell

Bei der LIF Spektroskopie wird die spontane Fluoreszenzemission eines angeregten Atoms oder Moleküls nach vorangegangener Absorption von Laserlicht beobachtet. Nach der Laseranregung gibt es verschiedene Möglichkeiten für das Molekül, die absorbierte Energie abzugeben. Ein vereinfachtes Zwei-Niveau-Modell soll das zeitliche Verhalten der laserinduzierten Fluoreszenz beschreiben.

Zwei-Niveau-Modell

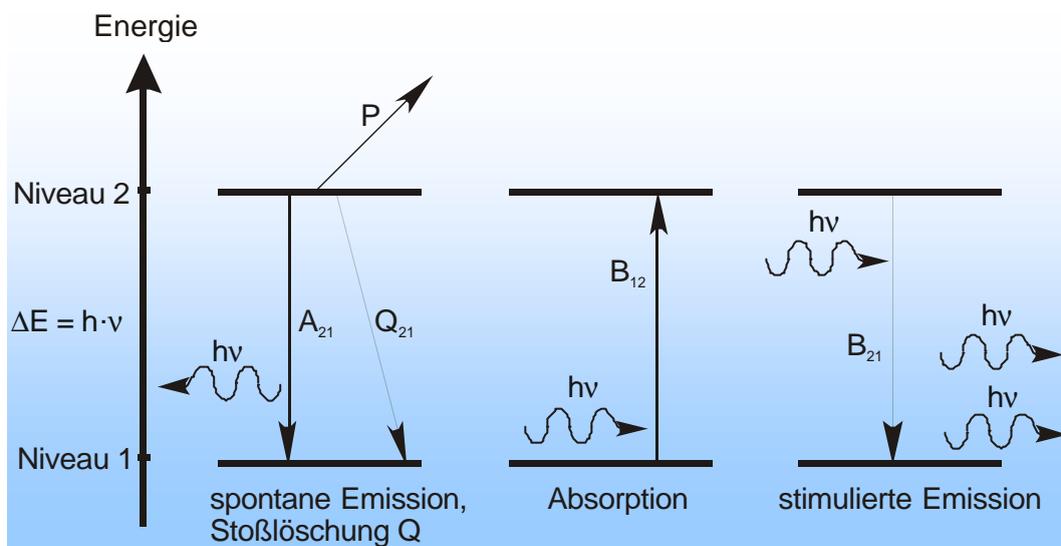


Abb. 2.3.1a: Das Zwei-Niveau-Modell und mögliche Übergangsprozesse unter dem Einfluß eines äußeren elektromagnetischen Feldes

Das Zwei-Niveau-Modell bildet ein System aus identischen Teilchen (Moleküle) mit zwei unterschiedlichen Energieniveaus, von denen das energetisch höhere Niveau den angeregten Zustand ($2 = A$) und das energetisch tiefere den Grundzustand der Moleküle ($1 = X$) repräsentiert (Abb. 2.3.1a). Das System befindet sich im thermischen Gleichgewicht, die Teilchen sind somit über die einzelnen Energieniveaus nach der Boltzmann-Statistik verteilt. Wird nun ein äußeres elektromagnetisches Feld (z. B. Laserlicht) angelegt, kann ein Molekül im Grundzustand ein Photon absorbieren und in den angeregten Zustand übergehen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Energie des Photons genau der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht ($h \cdot \nu = \Delta E$). Diesen Prozeß nennt man induzierte Absorption B_{12} .

2.3.2 Energietransferprozesse

Nach der induzierten Absorption kann das Molekül durch verschiedene Reaktionskanäle seine Energie abgeben. Im folgenden sind die wichtigsten angegeben und beschrieben:

Anregung	B_{12}
Induzierte Emission	B_{21}
Spontane Emission	A_{21}
Quenching	Q_{21}
Prädissoziation	P

Tab. 2.3.2a: Mögliche Reaktionskanäle im Zwei-Niveau-Modell

→ **spontane Emission (A_{21})**

Das Molekül geht spontan (unabhängig äußerer Einflüsse) vom angeregten Zustand unter Photonenemission gleicher Energie in den Grundzustand über.

→ **induzierte Emission (B_{21})**

Ein angeregtes Molekül wird durch ein weiteres Photon mit entsprechender Energie veranlaßt (stimuliert), in den Grundzustand zurückzukehren und dabei ein Photon gleicher Energie zu emittieren.

→ **Stoßlöschung (Quenching, Q_{21})**

Der angeregte Zustand des Moleküls wird durch Stöße mit umgebenden Teilchen strahlungslos entvölkert. Das Molekül erreicht seinen Grundzustand ohne Lichtemission und geht deshalb bei der Detektion „verloren“.

→ **Prädissoziation (Molekülzerfall, P)**

Hier führt die Lichtabsorption zu einer Spaltung des Moleküls. Weil der elektronisch angeregte Zustand von abstoßenden Potentiallinien gekreuzt wird, besteht eine Übergangswahrscheinlichkeit auf dieses repulsive Potentialniveau und das Molekül zerfällt. Die Prädissoziationsrate P ist im Gegensatz zum Quenching eine Eigenschaft des Moleküls und ist nicht von seiner Umgebung (Temperatur, Stöchiometrie, Druck) abhängig.

Das Zwei-Niveau-Modell beschreibt reale Systeme allerdings nur unvollständig, da sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Niveau ein Energieaustausch durch Vibrationsenergie transfer (VET) und Rotationsenergie transfer (RET) stattfinden kann. Diese Effekte lassen sich nur durch Modelle mit vier oder mehr Niveaus berücksichtigen.

→ **Vibrationsenergie transfer (VET)**

Das Molekül relaxiert vom ursprünglich angeregten Vibrationsniveau entweder in ein anderes des elektronisch angeregten Zustandes oder in den Grundzustand. Das Fluoreszenzsignal ist stark frequenzverschoben. VET erfolgt im Vergleich zu Laserimpulsen mit einer Länge von einigen Nanosekunden in Niederdruckflammen sehr langsam und kann in LIF-Messungen mit konventionellen Farbstofflasern vernachlässigt werden.

→ **Rotationsenergie transfer (RET)**

Das Molekül relaxiert vom ursprünglich angeregten Rotationsniveau entweder in ein anderes des elektronisch angeregten Zustandes oder in den Grundzustand. Auch hier ist das Fluoreszenzsignal frequenzverschoben, jedoch nicht so stark wie bei dem VET. RET erfolgt in einer Zeitskala vergleichbar zu Laserpulsen von Nanosekunden Länge und muß in LIF-Messungen mit konventionellen Farbstofflasern berücksichtigt werden.

Für die *Signalintensität des LIF-Signals* im Zwei-Niveau-Modell gilt folgender Ausdruck:

$$S_F = \hbar \cdot \omega \cdot N_2 \cdot A_{21} \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot V \cdot \varepsilon \quad (2.3.2a)$$

mit: S_F → LIF-Signalstärke

$\hbar \omega$ → Energie des emittierten Photons

N_2 → Teilchendichte im angeregten Energieniveau

A_{21} → Einsteinkoeffizient für spontane Emission

Ω → Raumwinkel der Detektion

V → Nachweisvolumen

= l (effektive optische Weglänge) · A (Laserstrahldurchmesser)

ε → Experimenteller Faktor, der die Nachweiseffizienz des Detektionssystems und der Nachweisoptik berücksichtigt

Im weiteren muß der Term $N_2 \cdot A_{21}$, der die Änderung der Teilchendichte im angeregten Zustand unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes beschreibt, bestimmt werden. Die restlichen Größen in Gleichung 2.3.2a sind durch die experimentellen Randbedingungen gegeben.

Zur Bestimmung von N_2/A_{21} muß man zunächst die *Bilanzgleichungen für die beiden Energieniveaus* formulieren:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -N_1(t) \cdot b_{12} + N_2(t) \cdot (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (2.3.2b)$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_1(t) \cdot b_{12} - N_2(t) \cdot (b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \quad (2.3.2c)$$

Die Gesamteilchendichte N_{Ges} der Moleküle im System bleibt erhalten, da angenommen wird, daß Photoionisation und Prädissoziation vernachlässigt werden:

$$N_{\text{Ges}} = N_1(t) + N_2(t) = \text{konst.} \quad (2.3.2d)$$

Durch Eliminierung von $N_1(t)$ aus den Gleichungen 2.3.2b und 2.3.2c ergibt sich eine lineare inhomogene Differentialgleichung, deren Lösung gegeben ist durch:

$$N_2(t) = \frac{b_{12} \cdot N_1^0}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} (1 - e^{-(b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}) \cdot t}) \quad (2.3.2e)$$

sobald folgende Randbedingungen erfüllt sind:

$$N_2(t=0) = N_2^0 = 0 \quad (2.3.2f)$$

$$N_1(t=0) = N_1^0 = N_{\text{Ges}} \quad (2.3.2g)$$

Diese Randbedingungen sind für elektronische Übergänge im sichtbaren und im UV-Bereich selbst für hohe Temperaturen sehr gut erfüllt, da das obere Niveau kaum besetzt ist. Aus der zeitabhängigen Funktion von $N_2(t)$ aus Gleichung 2.3.2e läßt sich ableiten, daß die Besetzung des oberen Niveaus zunimmt und dann in den *stationären Zustand* ($t \rightarrow \infty$) zu:

$$N_2(t) = \frac{b_{12} \cdot N_1^0}{b_{12} + b_{21} + A_{21} + Q_{21}} = N_1^0 \cdot \frac{b_{12}}{b_{12} + b_{21}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{A_{21} + Q_{21}}{b_{12} + b_{21}}} \quad (2.3.2h)$$

übergeht.

Der stationäre Zustand wird im folgenden weiter vorausgesetzt. Mit der Definition der Sättigungsintensität I_{sat} als:

$$I_{\text{sat}} = \frac{A_{21} + Q_{21}}{B_{12} + B_{21}} \cdot c \quad (2.3.2i)$$

und den Ratenkonstanten der induzierten Prozesse von Absorption und Emission:

$$b_{ij} = \frac{I_{\nu}(\nu) \cdot B_{ij}}{c} \quad (2.3.2j)$$

erhält man:

$$N_2(t) = N_1^0 \cdot \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{I_{\text{sat}}}{I_{\nu}(\nu)}} \quad (2.3.2k)$$

Aus dieser Herleitung der Teilchendichte $N_2(t)$ im oberen Niveau läßt sich der Ausdruck für die LIF-Signalintensität aus 2.3.2a durch Einsetzen von 2.3.2i präzisieren:

$$S_F = \hbar \cdot \omega \cdot N_1^0 \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot I \cdot A \cdot \varepsilon \cdot \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} \cdot \frac{A_{21}}{1 + \frac{I_{\text{sat}}}{I_{\nu}(\nu)}} \quad (2.3.2l)$$

Mit Gleichung 2.3.2l hat man nun die gewünschte Beziehung zwischen Fluoreszenzsignal S_F und ursprünglicher Besetzung des unteren Niveaus N_1^0 . Es existieren zwei Grenzfälle der LIF Spektroskopie (lineare LIF und Sättigungs-LIF). Die in der vorliegenden Arbeit verwendete lineare LIF soll hier näher erläutert werden.

2.3.3 Lineare LIF

Bei niedrigen Laserintensitäten $I(\nu) \ll I_{\text{sat}}$ gilt

$$\frac{I_\nu(\nu)}{I_{\text{sat}}} = x \ll 1 \quad (2.3.3a)$$

und

$$\frac{1}{1 + \frac{I_{\text{sat}}}{I_\nu(\nu)}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{x}} = \frac{x}{x+1} = \left(1 - \frac{1}{x+1}\right) \approx x = \frac{I_\nu(\nu)}{I_{\text{sat}}} = \frac{B_{12} + B_{21}}{c \cdot (A_{21} + Q_{21})} \cdot I_\nu(\nu) \quad (2.3.3b)$$

Folglich vereinfacht sich Gleichung 2.3.2l zu

$$S_F = \frac{\hbar \cdot \omega}{c} \cdot N_1^0 \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot I \cdot A \cdot \varepsilon \cdot I_\nu(\nu) \cdot B_{12} \cdot \frac{A_{21}}{A_{12} + Q_{21}} \quad (2.3.3c)$$

und die Fluoreszenz ist proportional zur Laserintensität. $\frac{A_{21}}{A_{12} + Q_{21}} = \Phi$ wird als

Fluoreszenzausbeute bezeichnet. Im linearen Bereich ist für quantitative Messungen von den zu untersuchenden Spezies eine Berechnung der *Quench-Raten* nötig. Dies ist aber nicht einfach, da die Quench-Raten Funktionen der spezifischen Stoßpartner und deren Translationsenergien sind. Zudem sind sie von der Gaszusammensetzung und Temperatur abhängig. Eine Möglichkeit ist es, die Temperatur und die Konzentrationen der Hauptstoßpartner zu messen [Bech79, Barl89] und auf Grund dessen Quenchingkorrekturen durchzuführen. Eine bessere Methode ist die direkte experimentelle Bestimmung der Fluoreszenzausbeute unter dem Einfluß des Quenchprozesses. Der Einsatz eines Lasers mit kurzen Pulszeiten im Vergleich zu den effektiven Lebensdauern der Spezies kann dies ermöglichen. Die Lebensdauern der Flammenradikale CH und CN in der Niederdruckflamme liegen über dem Bereich des hier eingesetzten Lasersystems und konnten somit nach Juchmann [Juch98] und Shin [Shin00] bestimmt werden.

Quenching

Stoßlöschung (Quenching) ist ein unelastischer Prozeß, bei dem der angeregte Zustand des Moleküls durch Stöße mit umgebenden Teilchen strahlungslos entvölkert wird. Das Molekül erreicht seinen Grundzustand ohne Emission von Licht und geht deshalb bei der Detektion „verloren“. Wenn dieser Prozeß nicht vernachlässigt werden darf, benötigt man Information über die Geschwindigkeit von Q, um den Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität S_F und Teilchendichte N_i der Spezies i herzustellen. Für die *Quench-Rate* Q_{21} im Zwei-Niveau-Modell gilt [Eckb96]:

$$Q_{21} = \sum_i N \cdot \chi_i \cdot \langle v_i \rangle \cdot \sigma_{Q_i} \quad (2.3.3d)$$

Es wird über alle Spezies i aufsummiert, die das angeregte Molekül durch Stöße löschen. χ_i ist der Molenbruch der Spezies i und σ_{Q_i} der Quenchwirkungsquerschnitt, der vom Anfangs- und Endzustand des Moleküls abhängt. Weiter ist N (Gesamtteilchenzahldichte) gegeben durch das *ideale Gasgesetz*:

$$N = \frac{p}{k_B \cdot T} \quad (2.3.3e)$$

Die *mittlere Geschwindigkeit* v_i der Moleküle wird beschrieben durch [Luch78]:

$$\langle v_i \rangle = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu_{\text{red}}}} \quad (2.3.3f)$$

Die Größe μ_{red} stellt die reduzierte Masse dar. Setzt man die Gleichungen 2.3.3e und 2.3.3f in 2.3.3d ein, so erkennt man die Proportionalität zwischen Quench-Rate Q und \sqrt{T} . Für die Geschwindigkeiten bei VET und RET gilt ebenfalls die \sqrt{T} -Abhängigkeit.

Zeitaufgelöste LIF

Wenn Gleichung 2.3.2c ohne die Anwesenheit des Laserpulses gelöst wird, ergibt sich

$$N_2(t) = N_2(\tau) \cdot e^{-(A_{21} + Q_{21}) \cdot t} = N_2(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{\text{eff}}}} \quad (2.3.3g)$$

mit $N_2(\tau)$ als der Besetzung des oberen Zustandes nach Anregung des Laserpulses mit Pulslänge τ . Die zeitaufgelöste Aufnahme der Fluoreszenz nach der Anregung durch den Laserpuls liefert die effektive Lebensdauer τ_{eff} des oberen $N_2(t)$ Zustands (Abb. 2.3.3a). Die Exponentialfunktion wird monoexponential angepaßt und daraus die effektive Lebensdauer

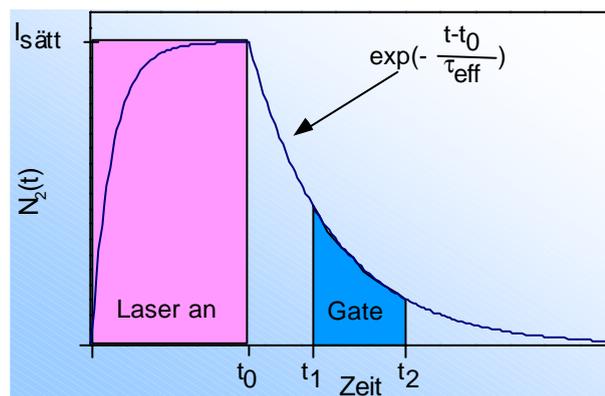


Abb. 2.3.3a: Zeitliches Verhalten des Laser & LIF-Signals

bestimmt wobei τ_{eff} dem Faktor $\frac{1}{A_{21} + Q_{21}}$ entspricht.

Boltzmann-Korrektur

Durch die Verwendung schmalbandiger Laser (spektrale Bandbreite $\Delta\nu \approx 0,2$ bis $0,5 \text{ cm}^{-1}$) können gezielt Rotationszustände eines Schwingungsniveaus angeregt werden. Aus diesem Grund muß die Boltzmannverteilung der Moleküle über die zugehörigen Schwingungs-Rotations-Niveaus im Grundzustand zur Zeit $t = 0$ (N_i^0), d. h. vor der Lasereinwirkung berücksichtigt werden. Dies geschieht mit der im Abschnitt 2.2.8 beschriebenen temperaturabhängigen Besetzungsverteilung (Boltzmannfaktor f_B).

Überlapp-Korrektur

Aufgrund der Tatsache, daß die Laserlinie und das Absorptionsprofil eine endliche Breite besitzen und letztere Größe auch noch durch Doppler- und Stoßverbreiterungseffekte temperaturabhängig ist, muß der folgende Überlapp-Korrekturkoeffizient berücksichtigt werden:

$$\Gamma(T) = \frac{1}{\Delta\nu_{\text{Laser}}} \int_{\nu} I_{\nu}(\nu) \cdot b_{\nu}(\nu, T) d\nu \quad (2.3.3h)$$

- $\Gamma(T)$ → Überlapp-Korrekturkoeffizient
- $\Delta\nu_{\text{Laser}}$ → Halbwertsbreite des spektralen Laserprofils
- $I_{\nu}(\nu)$ → spektrales Laserprofil
- $b_{\nu}(\nu, T)$ → spektrales Absorptionsprofil

Die Integrale über $I_{\nu}(\nu)$ und $b_{\nu}(\nu, T)$ sind folgendermaßen definiert:

$$\frac{1}{\Delta\nu_{\text{Laser}}} \int_{\nu} I_{\nu}(\nu) d\nu = 1 \quad (2.3.3i)$$

$$\int_{\nu} b_{\nu}(\nu, T) d\nu = 1 \quad (2.3.3j)$$

Wird zuletzt noch der Term $\frac{A_{21}}{A_{21} + Q_{21}}$ zur Fluoreszenzquantenausbeute Φ zusammengefaßt, ergibt sich für die Signalintensität des laserinduzierten Fluoreszenzsignals letztlich der folgende Ausdruck:

$$S_F = \frac{\hbar \cdot \omega}{c} \cdot N \cdot I_{\text{Laser}} \cdot \frac{\Omega}{4 \cdot \pi} \cdot V \cdot \varepsilon \cdot B_{12} \cdot f_B \cdot \Gamma \cdot \Phi \quad (2.3.3k)$$

2.4 Raman- und Rayleigh-Streuung

Eine einfallende Lichtwelle $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_0 \cdot t)$ induziert in einem Molekül mit der Polarisierbarkeit α ein *oszillierendes Dipolmoment* $\vec{p}_{\text{ind}} = \alpha \cdot \vec{E}$. Die Folgeprozesse können nun in Form von Rayleigh- und Raman-Streuung ablaufen (s. Abb 2.4a).

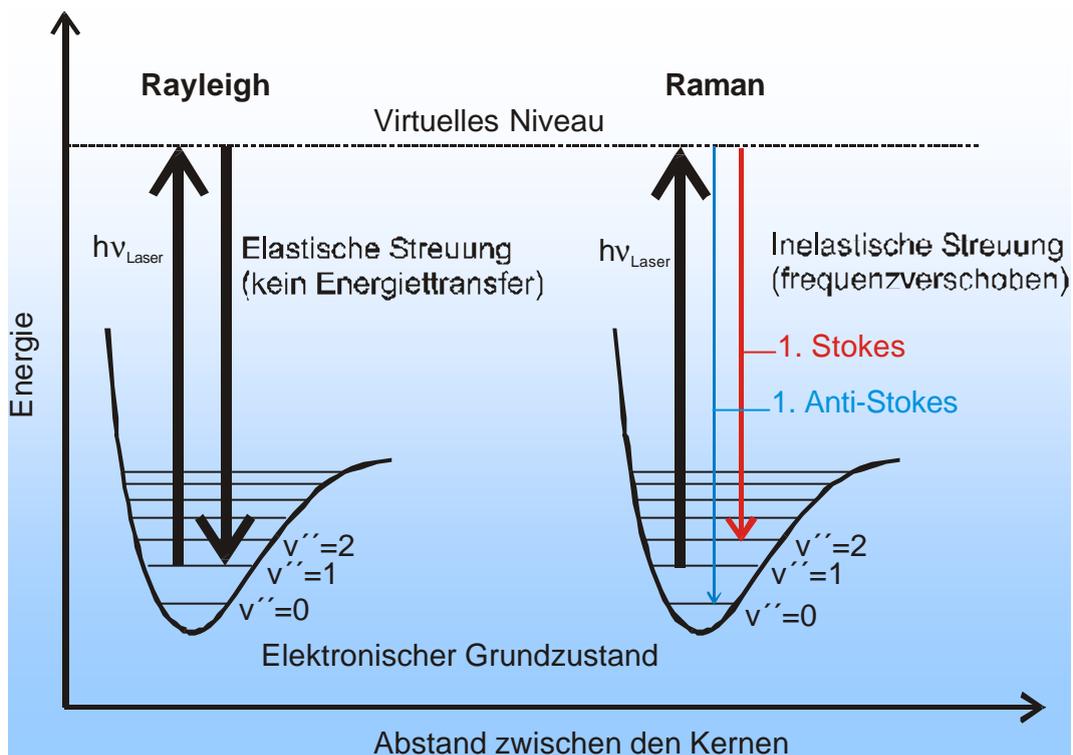


Abb. 2.4a: Energieschemata von Rayleigh- und Raman-Streuung

2.4.1 Rayleigh-Streuung

Bei einem gegebenenfalls schon vorhandenen permanenten Dipolmoment $\vec{\mu}_0$ überlagert sich dieses mit \vec{p}_{ind} zu einem *Gesamtdipolmoment*:

$$\vec{p} = \vec{\mu}_0 + \alpha \cdot \vec{E} \quad (2.4.1a)$$

Dieses zeitlich veränderliche Dipolmoment \vec{p} stellt eine Quelle für elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν_0 dar. Man kann dies als Abstrahlung eines Hertz'schen Dipols auffassen, der durch das oszillierende elektrische Feld der einlaufenden Lichtwelle zu Schwingungen angeregt wird.

Dieser Prozeß wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. *Rayleigh-Streuung findet als elastische Streuung von Photonen an punktförmigen Streuzentren (z. B. Molekülen) statt, deren Ausdehnung d wesentlich kleiner als die Anregungswellenlänge ist:*

$$d \ll \lambda \quad (2.4.1b)$$

Für die Intensität I_{Ray} des Rayleigh-Lichts in einen Raumwinkel Ω gilt folgende Gleichung:

$$I_{\text{Ray}} = I_{\lambda} \cdot n \cdot \Omega \cdot V \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_{\text{Ray}}} \quad (2.4.1c)$$

Dabei ist I_{λ} die Intensität des einfallenden Lichts, n die Teilchendichte im Streuvolumen V und $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_{\text{Ray}}}$ ein stoffabhängiger Rayleigh-Streuquerschnitt. ε stellt in diesem Zusammenhang die Nachweiseffizienz des Detektionssystems dar. Die Rayleigh-Streuung kann somit zur Messung der Detektionseffizienz eines Meßsystems verwendet werden. Eine intensitätsabhängige Aufnahme des Rayleigh-Signals von z. B. Stickstoff ergibt eine Gerade aus deren Steigung die Faktoren Ω , V und ε experimentell bestimmt werden können, vorausgesetzt die Teilchendichte und der Streuquerschnitt sind bekannt [Salm85]. Rayleigh-Streuung ist besonders bei kurzen Wellenlängen (UV) sehr effektiv, weil der Rayleigh-Streuquerschnitt proportional zu ν^4 ist.

2.4.2 Raman-Streuung

Im Fall der Raman-Streuung können zusätzlich zu dem elastisch gestreuten Licht noch frequenzverschobene Komponenten auftreten. Frequenzverschiebungen zu kleineren Energien werden als *Stokes-Linien* und solche zu größeren Energien als *anti-Stokes-Linien* bezeichnet. Die Verschiebung ist dabei *unabhängig von der Frequenz des eingestrahlteten Laserlichts*. Dieser Prozeß wird als Raman-Streuung bezeichnet. Raman-Streuung kann als *unelastische (frequenzverschobene) Streuung an punktförmigen Streuzentren (z. B. Molekülen) äquivalent zu den Rayleigh-Bedingung* angesehen werden. Aufgrund ihrer Unelastizität liefert sie stoffspezifische Informationen, da jede Spezies, an der gestreut wird, eine signifikante Frequenzverschiebung bezüglich der Anregungswellenlänge verursacht. Spektral aufgelöst lassen sich die Spezies identifizieren und Rückschlüsse auf ihre Konzentrationen ziehen.

Im Vergleich zur Kalibration mit der Rayleigh-Methode ist zwar die Signalstärke wesentlich geringer, jedoch wird der Anteil an *Mie-Streuung* und Laserstreulicht ausgeblendet. Mie-Streuung ist die elastische Lichtstreuung an Teilchen für die $\frac{d}{\lambda} \ll 1$ nicht gilt und die bei einem Partikeldurchmesser von etwa $0,1 \mu\text{m}$ einen bis zu zwanzigfach größeren Streuquerschnitt als der Raman-Streuquerschnitt von N_2 aufweisen. Außerdem hat die Raman-Methode den Vorteil, daß durch die Frequenzverschiebung eine *direkte Eichung für nichtdiagonale LIF-Detektionsschemata* - wie hier verwendet - möglich wird, ohne daß Filtereigenschaften und Detektorempfindlichkeit korrigiert werden müssen. Für die Signalstärke des Raman-gestreuten Lichts $I_{\text{Raman},i}$ der Spezies i in einen Raumwinkel Ω gilt:

$$I_{\text{Raman},i} = I_{\lambda} \cdot n_i \cdot \Omega \cdot V \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_{\text{Raman},i}} \quad (2.4.2a)$$

Dabei ist I_{λ} die Intensität des einfallenden Lichts, n_i die Teilchendichte der Spezies i im Streuvolumen V und $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_{\text{Raman},i}}$ der Raman-Streuquerschnitt der Spezies i . ε definiert

hier wieder die Nachweiseffizienz des Detektionssystems. Der Raman-Streuquerschnitt ist im Gegensatz zur Rayleigh-Streuung temperaturabhängig. Ursache ist die Boltzmannverteilung über die Vibrationsniveaus des elektronischen Zustandes des streuenden Moleküls. Weiterhin ist der Raman-Streuquerschnitt um ca. drei Größenordnungen kleiner als der Rayleigh-Streuquerschnitt. In Abb. 2.4.2a sind die Rayleigh- und Raman-Streuprozesse in einem Energiediagramm nochmals gegenübergestellt.

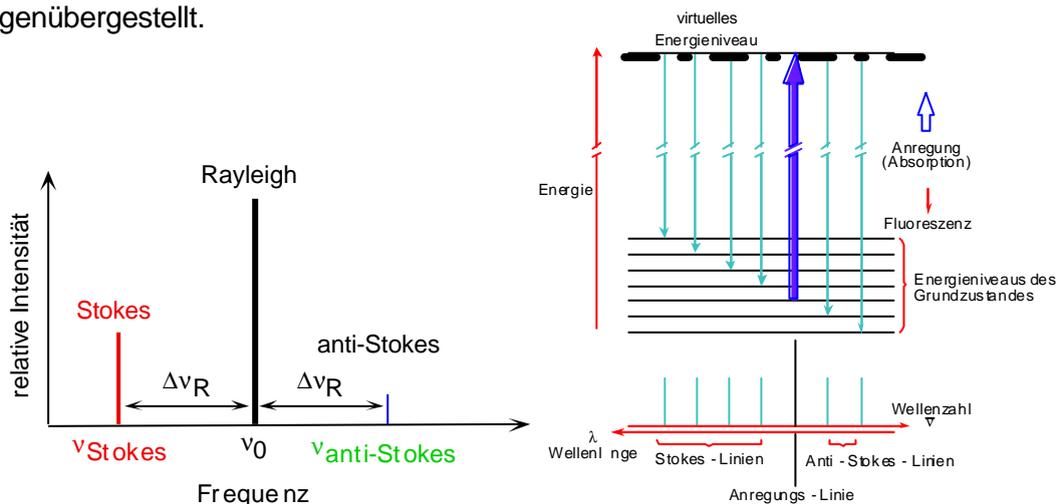


Abb. 2.4.2a: Energieschemata von Rayleigh- und Raman-Streuung

2.5 Grundlagen der Verbrennungsprozesse

Verbrennungssysteme als chemisch reaktive Strömungen lassen sich mathematisch durch *Erhaltungsgleichungen* beschreiben. Dabei bleiben die Gesamtmasse, die Masse jedes Teilchens, die Gesamtenergie und der Gesamtimpuls erhalten [Hirs49]. Vorgemischte laminare Flammen können durch eindimensionale stationäre Modelle beschrieben werden, in denen Transportvorgänge (Wärmeleitung, Diffusion, Reibung) und chemische Reaktionen ineinandergreifen [Warn96]. Es werden Reaktionsschritte betrachtet, die auf molekularer Ebene genauso ablaufen, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt (Elementarreaktionen).

2.5.1 Charakterisierung von Flammen

Um den unterschiedlichen Flammentypen und ihren Verbrennungsvorgängen gerecht zu werden, hat man diese bezüglich ihrer charakteristischen Eigenschaften in mehrere Gruppen unterteilt. Einen Überblick über diese Klassifizierungen gibt Tab. 2.5.1a:

Vorgemischte Flammen		Nichtvorgemischte Flammen	
Turbulente	Laminare	Turbulente	Laminare
Ottomotor stationäre	Flachfront- Bunsen-Flamme	Kohlepulver-Feuerung Flugzeugturbine	Holzfeuer Kerze
		Dieselmotor Knallgas-	Öllampen Campingbrenner

Tab. 2.5.1a: Übersicht der verschiedenen Flammentypen

A) Vorgemischte turbulente Flamme

Vorteil des Vormischens ist die bessere Verbrennungskontrolle und die geringe Produktion von Ruß und NO_x , unter mageren Bedingungen. Nachteilig ist die Möglichkeit einer Ansammlung ungewollt großer Mengen vorgemischten Brennstoffs und die daraus resultierende Gefahr einer spontanen Explosion. Bei geringen Turbulenzintensitäten ist häufig ein Übergang der kurvenförmigen, laminaren Flammenfront zum turbulenten Abgasstrom beobachtbar. Die turbulente Flamme ist am besten als ein Ensemble zahlreicher vorgemischter, laminarer Flammen vorstellbar.

B) Vorgemischte laminare Flamme

Dieser Typ entspricht der im Experiment verwendeten *McKenna-Niederdruckflamme*, bei der Brennstoff (hier Wasserstoff) und Oxidationsmittel (O_2) vorgemischt werden (Gemeinsame Zuleitung oder Vormischkammer, oder beides, wie in diesem Experiment), wobei deren laminare Verbrennungsgeschwindigkeit von Stöchiometrie (s. u. im Abschnitt), Druck und Eingangstemperatur abhängt. Damit die Flamme nicht erlischt, muß die Bedingung

$$v_l > v_u \quad (2.5.1b)$$

erfüllt sein. Dabei ist v_l die laminare Verbrennungsgeschwindigkeit und v_u die Geschwindigkeit des unverbrannten Brennstoffgemisches. Auch der in Abb. 2.5.1a gezeigte Bunsenbrenner entspricht diesem Flammentyp und folgt der Bedingung in 2.5.1b.

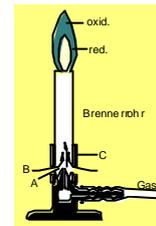


Abb. 2.5.1a: Bunsenbrenner, als Beispiel einer vorgemischten laminaren Flamme

C) Nichtvorgemischte turbulente Flamme

Aufgrund des oben genannten Risikos bei Verwendung vorgemischter turbulenter Flammen, werden nichtvorgemischte Flammen häufig in industriellen und häuslichen Anwendungen eingesetzt. Nachteilig ist die häufig auftretende unvollständige Verbrennung in brennstoffreichen Regionen, die sich in einer gelblichen Leuchterscheinung durch Aufglühen der gebildeten Rußpartikel zeigt.

D) Nichtvorgemischte laminare Flamme (laminare Diffusionsflamme)

Brennstoff und Oxidationsmittel werden erst während des Verbrennungsprozeß vermischt; daraus ergibt sich eine komplexere Verbrennungskinetik als bei vorgemischten Flammen. Magere (sauerstoffreiches Gebiet), stöchiometrische und brennstoffreiche Regionen bilden die gesamte Flammengestalt, wobei die stöchiometrische Zone durch stärkste Leuchtkraft und höchste Temperatur gekennzeichnet ist.

E) Vorgemischte/nichtvorgemischte laminare Hybridflamme

Als letzte Flamme (in Tab. 2.5.1a nicht aufgeführt) stellt diese den im Alltag am häufigsten eingesetzten Typ dar. Dabei reagieren die Verbrennungsprodukte einer vorgemischten Brennstoff/Luft-Flamme mit $\Phi \approx 1,4$ nachträglich mit einem sekundären Luftstrom, der die Vormischflamme umgibt. Etwa 30 % des gesamten Erdgasverbrauchs werden auf diese Weise in üblichen Zentralheizungen und Durchlauferhitzern genutzt. Eine ausführliche Untersuchung eines solchen *Haushaltsbrenners* in Bezug der Verbrennungsradikale CH, CN, NH und Formaldehyd (CH_2O) mit laserspektroskopischen Methoden findet man in der Arbeit von Shin [Shin00].

Stöchiometrie

In einer Flamme wird das Verhältnis des tatsächlich verwendeten Brennstoff/Oxidationsmittel-Mischungsverhältnis zum stöchiometrischen Wert als Stöchiometrie Φ bezeichnet:

$$\Phi = \frac{\frac{[B]}{[X]}}{\frac{[B]_{st}}{[X]_{st}}} \quad (2.5.1c)$$

[B] gibt die Brennstoffkonzentration und [X] die Konzentration des Oxidationsmittels an. Der Index "st" steht für stöchiometrisch.

Es werden folgende Fälle unterschieden:

$\Phi > 1$ brennstoffreiche (fette) Flamme

$\Phi = 1$ stöchiometrische Flamme

$\Phi < 1$ brennstoffarme (magere) Flamme

2.5.2 Schadstoffbildung durch Stickoxide

Das bei Verbrennungen entstehende Stickstoffmonoxid (NO) kann drei Bildungsmechanismen zugeordnet werden, wobei die in dieser Arbeit untersuchten Spezies CH und CN eine wichtige Rolle bei der 'Prompt'-NO-Bildung spielen.

A) Thermisches NO (Zeldovich-NO) [Zeld46]

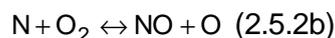
Von entscheidender Bedeutung für emittiertes NO_x bei Verbrennungsvorgängen fossiler Energieträger ist der Bildungsmechanismus von thermischem NO. Ursache ist die *Oxidation des Luftstickstoffs bei hohen Temperaturen*. Da molekularer Sauerstoff (O₂) selbst bei hohen Temperaturen die starke Dreifachbindung des molekularen Stickstoffs (N≡N) nicht direkt aufbrechen kann, werden Radikale für die NO-Bildung verantwortlich gemacht. Der erweiterte Zeldovich-Mechanismus dient im folgenden als Modell:

Molekularer Stickstoff reagiert mit einem Sauerstoffatom zu Stickstoffmonoxid:

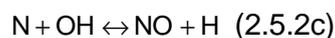


Dieser Reaktionsschritt ist *geschwindigkeitsbestimmend* für die Gesamtreaktion. Er besitzt aufgrund der starken N≡N-Dreifachbindung eine sehr hohe Aktivierungsenergie ($318 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) [Warn96] und läuft daher erst bei Temperaturen oberhalb 1700 K mit ausreichender Geschwindigkeit ab.

Das dabei entstehende Stickstoffatom reagiert anschließend in einer schnellen Radikalreaktion mit molekularem Sauerstoff weiter.

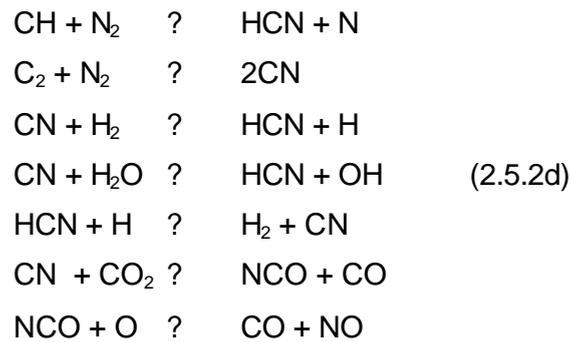


Im Bereich stöchiometrischer Reaktionen ist der Zeldovich-Mechanismus aufgrund höherer Konzentrationen von OH-Radikalen wie folgt zu ergänzen:



B) 'Prompt'-NO (Fenimore-NO) [Feni71]

Die 'Prompt'-NO-Bildung erfolgt durch die Reaktion des durch die Verbrennungsluft zugeführten Stickstoffs N₂ mit dem in der Flammenfront intermediär gebildeten CH und C₂ zu HCN bzw. CN. Durch die anschließenden Bildungsreaktionen werden diese schnell zu NO oxidiert.



Die ersten beiden Reaktionsschritte sind geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion. Die *'Prompt'-NO Bildung korreliert deshalb stark mit dem Auftreten von CH- und C₂-Radikalen*. Das *'Prompt'-NO* tritt in erster Linie nahe der Flammenfront in brennstoffreichen Gebieten auf [Bräu95]. Die Aktivierungsenergie der Reaktion $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ beträgt nur $75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [Warn96] im Vergleich zu $318 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die Bildung von thermischem NO; demzufolge *entsteht das 'Prompt'-NO auch schon bei wesentlich tieferen Temperaturen ($\gg 1000 \text{ K}$)*.

C) Brennstoff-NO

Die Umwandlung von brennstoffgebundenem Stickstoff in NO tritt *hauptsächlich bei der Kohleverbrennung* auf. Die heterogenen Verbindungen in der Kohle entweichen bei der Entgasung zum größten Teil und führen dann in der Gasphase zur NO-Bildung. Typisch für diesen Prozeß ist, daß die *Umwandlung des Brennstoffstickstoffs* in Verbindungen wie NH₃ (Ammoniak) und HCN (Blausäure) sehr schnell erfolgt und damit nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Die geschwindigkeitsbestimmenden langsamen Schritte sind hier die späteren Reaktionen der stickstoffhaltigen Verbindungen (Abb. 2.5.2a).

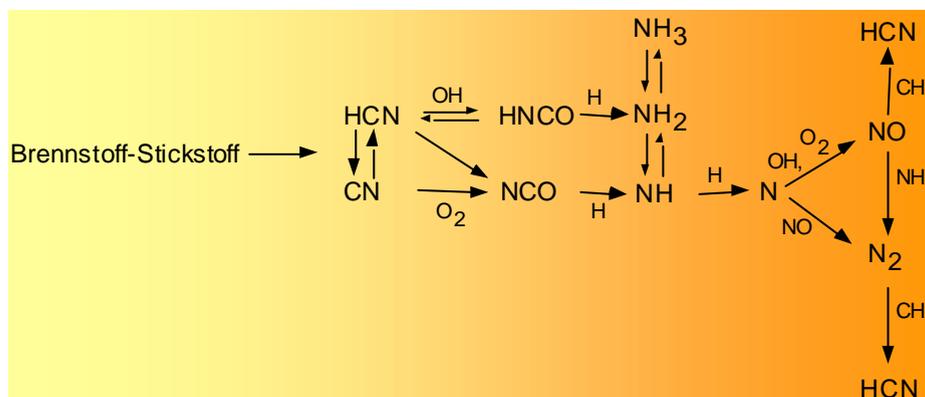
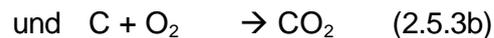


Abb. 2.5.2a: Reaktionsschema für die NO-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff [Glab86]

2.5.3 Oxidation von Graphit

Durch die homogene chemische Struktur von Graphit (Abb. 2.1.1a & b) ist es möglich, geeignete Modelle mit Hilfe von ab-initio-Molekülorbital-Berechnungen zu erstellen, die den Oxidationsvorgang in realer Darstellung zeigen. Als sinnvoll hat sich ein *Graphen-Modell* erwiesen, das aus etwa 25 Kohlenstoffatomen zusammengesetzt ist [Back01]. Die *Gesamtreaktion* kann formal als:



dargestellt werden. Zusammenfassend für verschiedene Studien läßt sich sagen:

1. Die Aktivierungsenergie der Oxidation ist über einen weiten Temperaturbereich konstant.
2. Die Reaktionsordnung in bezug auf Sauerstoff liegt zwischen 0 ($\approx 100^\circ\text{C}$) und 1 ($\approx 2200^\circ\text{C}$), mit 0,5 bei etwa 700°C .
3. Ab einer Temperatur oberhalb 800°C liegen über 90 % des oxidierten Kohlenstoffs als CO in der Gasphase vor (s. Abb. 2.5.3a)

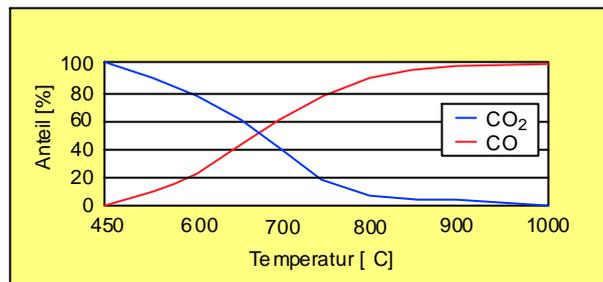


Abb. 2.5.3a: *Boudouard-Gleichgewicht*, die feste Phase Graphit steht mit der gasförmigen Mischphase (CO/CO₂) im Gleichgewicht

Die *einzelnen Reaktionspositionen* der Oxidation werden, wie in Abb. 2.5.3b dargestellt, beschrieben:

mit C_A als aktivierte Kohlenstoffplätze, $(C-O)_{st}$ dem stark gebundenem Oberflächen-CO und $(C-O)_{schw}$ dem schwach gebundenem Oberflächen-CO.

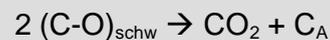
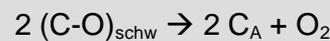
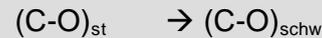
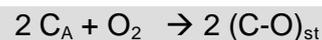


Abb. 2.5.3b: Die Einzelreaktionen der Graphitoxidation

Bei hohen Temperaturen lässt sich der Oxidationsvorgang wie in Abb. 2.5.3c beschreiben. Sie verdeutlicht die Komplexität einer "so einfachen" Reaktion von C_{Graphit} mit O_2 und zeigt die Schwierigkeit, heterogene Stoffsysteme wie Kohle mit vernünftigen Verbrennungsmodellen zu beschreiben. Zum besseren Verständnis soll, trotz aller unbestimmten Parameter, im folgenden Abschnitt eine qualitative Betrachtung der Verbrennungsvorgänge von Kohle vorgestellt werden.

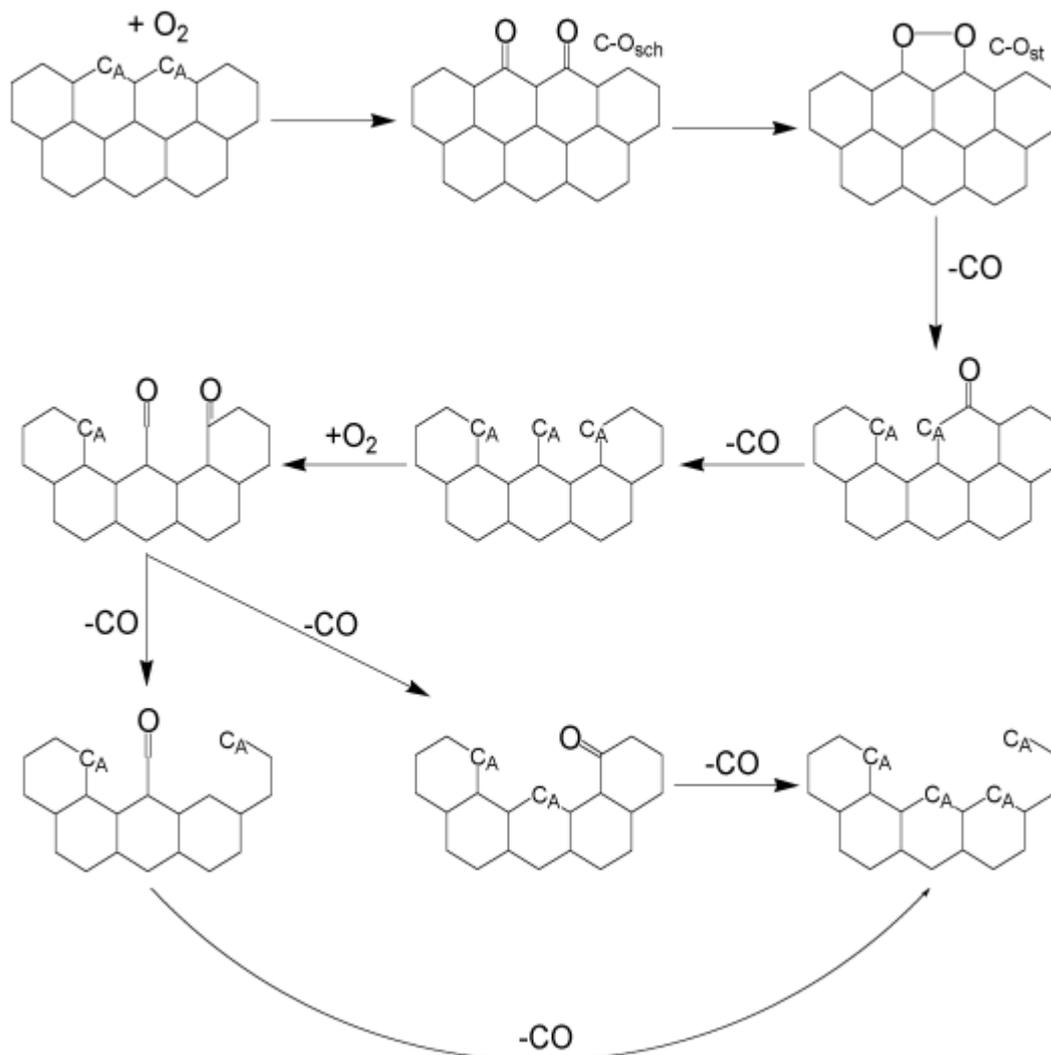


Abb. 2.5.3c: Oxidationsmechanismus von Graphen als Modell der Graphitoxidation; das π -Elektronensystem ist der Übersicht halber nicht eingezeichnet [Back01]

2.5.4 Vorgänge während der Kohleverbrennung

Aufgrund der Heterogenität von Kohle, ist ihr Verbrennungsvorgang weitaus komplizierter als der von Graphit. Als anschaulich hat sich die Aufteilung des Oxidationsablaufs in drei Phasen erwiesen:

A) Pyrolyse (thermische Zersetzung und Vergasung)

Bei Temperaturen oberhalb 600 K tritt die *Zersetzung in Koks, Teer und flüchtige Bestandteile* ein. Währenddessen verändert sich die Kohle durch Schrumpfen, Blähen und anderer die Poren- und Strukturbeschaffenheit verändernder Prozesse. Eine mechanistische Beschreibung dieser Vorgänge kann nur näherungsweise gemacht werden [Solo87]. Die zunächst gebildeten gasförmigen Verbindungen wie CH_4 , H_2 , CO , HCN u. a., entstehen aus dem Bindungsbruch funktioneller Gruppen, deren zurückbleibende Bruchstücke durch Folgereaktionen u. a. Teer bilden.

B) Brennvorgang der ausgegasten Verbindungen

Nachdem die gebildeten flüchtigen Bestandteile durch Diffusion aus den Poren an die Kohleoberfläche transportiert wurden, erfolgt die eigentliche Abspaltung von der Kohle, angefangen von der Desorption der Oberfläche über die Diffusion in die Gasphase bis hin zur abschließenden *Verbrennung der auf Ihre Zusammensetzung schwer vorhersagbaren Gasmischung*.

C) Verbrennung des gebildeten Koks

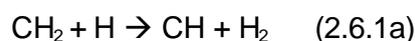
Der zum Großteil aus Kohlenstoff bestehende übriggebliebene *Koks reagiert auf seiner Oberfläche mit den in der Gasphase vorkommenden Oxidationsmitteln* (überwiegend O_2 , und CO_2) zu CO . Das so gebildete Kohlenmonoxid besitzt einen hohen Dampfdruck und kann dadurch leicht von der Oberfläche in die Gasphase desorbieren. In dieser Umgebung ist die weiterführende Oxidation zu CO_2 durch Reaktion mit O_2 oder CO_2 möglich.

Es zeigt sich somit, daß die heterogenen Verbrennungsprozesse von Kohle durch Vorgänge wie Adsorption von Molekülen auf Oberflächen, Oberflächenreaktionen, Desorption der Reaktionsprodukte, Diffusion von Molekülen durch Poren und Verteilung der Teilchen an der Oberfläche, den Abläufen bei katalytischen Reaktionen ähneln, jedoch in ihrer Gesamtheit zum heutigen Zeitpunkt wenig verstanden sind [Lee95]. Einen detaillierteren Einblick in die Kohleverbrennung liefern Hobbs et al. [Hobb93], Smoot [Smoo93] und Speight [Spei94].

2.6 Bisherige Arbeiten über CH- und CN-Radikale

2.6.1 CH-Radikale

Das CH-Radikal stellt neben dem OH-Radikal ein häufig untersuchtes Verbrennungsspezies dar. Ursache ist zum einen die wichtige Rolle in der 'Prompt'-NO-Bildung, zum anderen der gute spektrale Zugang für optische Diagnosetechniken an CH-Radikalen in kohlenstoffhaltigen Flammen. CH-Radikale werden in Kohlenwasserstoffflammen hauptsächlich durch die Reaktion



gebildet [Nort91]. Das CH-Radikal wurde *zum ersten Mal in der Flammenumgebung* von Barrens et al. [Barn73] mittels LIF nachgewiesen. Daraufhin folgten zahlreiche weitere Veröffentlichungen, die an dieser Stelle auszugsweise vorgestellt werden sollen. In vorgemischten, laminaren Flammen wurden durch die Anregung der 3 elektronischen Übergänge [A-X] (Mailänder [Mail78], Bonczyk und Shirley [Bonc79], Kohse-Höinghaus et al. [Kohs83], Garland und Crosley [Garl85], Rensberger [Rens88]), [B-X] (Morley [Morl82], Garland und Crosley [Garl85], Rensberger [Rens88b]) und [C-X] (Chou und Dean [Chou85], Jeffries et al. [Jeff86]) LIF-Messungen an CH-Radikalen durchgeführt. Studien über Konzentrationsmessungen auf absoluter Basis finden sich in den Veröffentlichungen von Bonczyk, Verdiek und Kohse-Höinghaus [Bonc79, Verd81, Kohs83]. In den Arbeiten von Luque et al. [Luqu96c] und Juchmann et al. [Juch98] wurden absolute Konzentrationsmessungen von CH-Radikalen in Niederdruckflammen mittels der Rayleigh-Kalibrationsmethode bestimmt. 2-D-Messungen in turbulenten Flammen wurden von Dyer und Crosley [Dyer84], Allen und Hanson [Alle86], Bergmann et al. [Berg98b] und Carter et al. [Cart98] veröffentlicht.

2.6.2 CN-Radikale

Die große Bedeutung des CN-Radikals bei der 'Prompt'-NO-Bildung, war Anlaß für vorangegangene, quantitative Messungen an CN-Radikalen in Flammen und sollen an dieser Stelle erwähnt werden. Das CN-Radikal wird in reinen Methan/Luft-Flammen nur in sehr kleinen Mengen gebildet (ca. 250 ppb in einer stöchiometrischen CH_4 /Luft-Atmosphärendruckflamme [Hira94]). Aus diesem Grund wurden viele Messungen an CN-Radikalen in Flammen durchgeführt, in denen CN-fördernde Gase wie NO, N_2O oder NH_3 entweder hinzudotiert oder als Oxidationsmittel benutzt wurden. Eine wichtige Studie wurde von Bonczyk et al. [Bonc79] präsentiert, wobei absolute Konzentrationsmessungen in einer $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme mit Hilfe gesättigter LIF bestimmt und mit Absorptionsmessungen verglichen wurden. Weitere folgten durch Verdiek et al. [Verd81], Chandler et al. [Chan84] und Vanderhoff et al. [Vand83]. Vanderhoff et al. wiesen CN-Radikale in einer $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Flamme in einem Schlitzbrenner unter Atmosphärendruck nach. Neuere Untersuchungen an CN-Radikalen in einer Niederdruckflamme wurden von Etkorn et al. [Etk93] und Juchmann et al. [Juch98] durchgeführt. Quantitative Konzentrationsmessungen von CN-Radikalen erfolgten durch Juchmann [Juch99] in einer CH_4/O_2 -Flamme dotiert mit geringen Mengen NO sowie von Shin [Shin00] in einem Haushalts-Atmosphärendruckbrenner. Relative Konzentrationsmessungen und theoretische Modellierungen an CN-Radikalen in Niederdruckflammen wurden in einer Reihe von Studien von Williams und Fleming [Will94b, Will95, Will97], durchgeführt. 2-D-Messungen mittels LIF von CN-Radikalen in einer undotierten CH_4 /Luft-Flamme wurden von Bombach et al. [Bomb99] in einer Diffusionsflamme durchgeführt. In einer vorgemischten Flamme unter Atmosphärendruck bestimmten Hirano et al. [Hira94] zum ersten Mal 2-D-Konzentrationsverteilung von CN-Radikalen in einer undotierten Methan/Luft-Flamme. Die Maximalkonzentration von CN-Radikalen in der untersuchten Atmosphärendruckflamme wurde auf 250 ppb abgeschätzt. Linienpositionen, Absorptionskoeffizienten und Emissionskoeffizienten von CH- und CN-Radikalen wurden von Luque [Luqu96] und Lucht [Luch78] theoretisch untersucht und teilweise für die Berechnungen der Absolutkonzentrationen in dieser Arbeit verwendet.