

TRANSPORTKOEFFIZIENTEN IONISierter SPEZIES IN
REAKTIVEN STRÖMUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg



vorgelegt von

Stefan Selle

geboren in Wolfsburg

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Eva Gutheil

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2002

**Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen
Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg
2002**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Physiker Stefan Selle

geboren in Wolfsburg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12.2002

T h e m a

Transportkoeffizienten ionisierter Spezies in reaktiven Strömungen

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz
Prof. Dr. Eva Gutheil

Kurzfassung

Die Kenntnis der Transportkoeffizienten ist eine wesentliche Voraussetzung in numerischen Simulationen von reaktiven Strömungen. Typische industrielle Anwendungen, in denen ionisierte Spezies vorkommen, sind Hyperschallströmungen um Wiedereintrittsflugkörper, Zündprozesse der technischen Verbrennung, Plasmaätzverfahren der Halbleiterherstellung und das Kurzschlußverhalten von strombegrenzenden Leistungsschaltern.

Der Nachteil aller bisherigen Transportmodelle ionisierter Spezies ist die aufwendige Ermittlung der binären Transportgrößen: Die Anzahl der Kombinationen steigt quadratisch mit der Gesamtzahl der Spezies in der Mischung. Aus diesem Grund sind Modelle entwickelt worden, die nur für eine feste Gasmischung oder bei bestimmten Bedingungen von Druck, Temperatur und Ionisationsgrad gültig sind. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines universell einsetzbaren Transportmodells ionisierter Spezies, um genau dieses Problem zu umgehen.

Das neue Transportmodell basiert auf der klassischen Theorie verdünnter Gase von Chapman und Enskog. Die Transportkoeffizienten der Multikomponenten-Mischung werden aus Potentialfunktionen (Stockmayer-, Born-Mayer-, (n,6,4)- und Debye-Hückel-Potentiale) bzw. Wirkungsquerschnitten (Elektronen-Schwerteilchen-Stöße) berechnet. Inelastische Stöße, die Effekte des resonanten Ladungstransfers und ambipolare Prozesse finden Berücksichtigung. Kombinationsregeln werden benutzt, um die Potentialparameter aus molekularen Eingabedaten der reinen Stoffe zu bestimmen. Dies reduziert den Aufwand der Suche und Ermittlung der Eingabedaten, welcher nun nur noch linear mit der Zahl der Spezies steigt.

Das Beispiel „dissoziierter und ionisierter Luft“ wird gewählt, um das neue Transportmodell zu validieren, weil Referenzwerte in der Literatur vorhanden sind. Für ein 15-Spezies-Modell (N_2 , O_2 , NO , N , O , N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , N^+ , O^+ , N^{2+} , O^{2+} , N^{3+} , O^{3+} und e^-) werden bei den Drücken $1,01325 \cdot \{10^1, 10^5 \text{ und } 10^7\}$ Pa im Temperaturbereich von 300 bis 30 000 K die Gleichgewichtszusammensetzungen als stationäre Zustände eines homogenen Systems berechnet. Sensitivitäts- und Reaktionsflußanalysen werden durchgeführt, um den Reaktionsmechanismus zu untersuchen. Zwischen den auf Basis dieser Gleichgewichtszusammensetzungen berechneten Transportkoeffizienten und den experimentellen und theoretischen Literaturwerten konnte eine gute Übereinstimmung erzielt werden.

Abstract

The knowledge of transport coefficients is an essential pre-requisite for numerical simulations of reacting flows. Typical industrial applications, in which ionized species are important, are hypersonic flows around re-entry bodies, spark ignition processes in internal combustion engines, plasma etching for semiconductor manufacturing and the switching behaviour of current-limiting circuit breakers.

The disadvantage of common transport models of ionized species is the high cost of the determination of the binary transport properties: The number of combinations increases squarely with the total number of species in the mixture. For this reason, models are developed, which are only valid for a fixed gas composition or for definite conditions of pressure, temperature and degree of ionization. The aim of this work is the development of an universal applicable transport model of ionized species to overcome this problem.

The new transport model is based on the classical theory of dilute gases of Chapman and Enskog. The transport coefficients in multicomponent mixtures are calculated from intermolecular potential functions (Stockmayer-(12-6-3), exponential repulsive, (n-6-4), and screened Coulomb potential) or cross sections (collisions between electrons and heavy particles). Inelastic collisions, resonant charge transfer effects and ambipolar processes are considered. Combination rules are used to determine the potential parameters from molecular input data of the pure species. This reduces the expense of the search and determination of the input properties, which now increases only linearly with the total number of species.

The example “dissociated and ionized air” is chosen to validate the new transport model, because reference values from literature are available. For a 15-species model (N_2 , O_2 , NO , N , O , N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , N^+ , O^+ , N^{2+} , O^{2+} , N^{3+} , O^{3+} and e^-) at pressures of $1, 01325 \cdot \{10^1, 10^5 \text{ and } 10^7\}$ Pa in the temperature range from 300 to 30 000 K the equilibrium compositions are computed as steady states of a homogenous rate equation model. Sensitivity and reaction flow analyses are performed to investigate the reaction mechanism. The calculated transport properties on basis of these equilibrium compositions are in good agreement with the experimental and theoretical literature values.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Erhaltungsgleichungen	5
2.2	Thermodynamik	6
2.3	Reaktionskinetik	8
2.4	Transportprozesse	9
2.4.1	Chapman-Enskog-Theorie (CE-Theorie)	9
2.4.2	Flußdichten transportierter Größen	10
2.4.3	Messung von Transportkoeffizienten	12
2.4.4	Binäre Transportkoeffizienten	13
2.4.5	Multikomponenten-Transportkoeffizienten	16
2.4.6	Vereinfachte Transportmodelle	19
2.4.7	Reduzierte Stoßintegrale	22
2.4.8	Das Stockmayer-Potential	23
2.5	Numerische Lösungsverfahren	25
3	Modellerweiterungen für ionisierte Gase	27
3.1	Das Plasma	27
3.2	Thermodynamik bei höheren Temperaturen	29
3.3	Reaktionskinetik ionisierter Spezies	32
3.4	Transportkoeffizienten ionisierter Spezies	32
3.4.1	Ambipolare Diffusion	32
3.4.2	Erweiterungen für Elektronen	34
3.5	Wechselwirkungen der Teilchen im Plasma	35

3.5.1	Neutrale Teilchen	36
3.5.2	Geladene Teilchen	38
3.5.3	Neutralteilchen und Ionen	39
3.5.4	Neutralteilchen und Elektronen	41
3.6	Multitemperatur-Modell	43
3.7	Vorteil des neuen Transportmodells	43
4	Eingabedaten	45
4.1	Dipolmomente	45
4.2	Polarisierbarkeiten	45
4.3	Dispersionskoeffizienten	47
4.4	Rotations-Stoßzahlen	51
4.5	Lennard-Jones-Parameter	52
4.6	(n,6,4)-Potential-Parameter	53
4.7	Born-Mayer-Parameter	53
4.7.1	Neutralteilchen	54
4.7.2	Neutralteilchen und Ionen	55
4.8	Test der Abschätzungen	56
4.8.1	Quadrupol-Polarisierbarkeiten	56
4.8.2	Dispersionskoeffizienten	57
4.8.3	Born-Mayer-Parameter	58
5	Software	61
5.1	Datenbanken	61
5.2	Programme	63
5.3	Routinen und Tricks	65
6	Luftplasma	69
6.1	Einführung	69
6.2	0D-Simulation	70
6.2.1	Reaktionsmechanismus	71
6.2.2	Gleichgewichtszusammensetzungen	72
6.2.3	Sensitivitätsanalysen	75

6.2.4	Reaktionsflußanalysen	78
6.3	Simulationen und Experimente anderer Arbeiten	79
6.3.1	Modelle	80
6.3.2	Experimente	83
6.4	Ergebnisse	85
6.4.1	Binäre Diffusionskoeffizienten	85
6.4.2	Transportgrößen in der Mischung	94
6.4.3	Reduziertes Luftmodell	103
7	Zusammenfassung und Ausblick	105
8	Literaturverzeichnis	113
A	Reaktionsmechanismus	127
B	Molekulare Eingabedaten	129
C	Spektroskopische Eingabedaten	133

Kapitel 1

Einleitung

Computersimulationen sind inzwischen ein fester Bestandteil interdisziplinärer Forschungs- und Entwicklungsarbeit geworden. Sie werden vor allem dort eingesetzt, wo Experimente aus technischen oder finanziellen Gründen nicht möglich sind. Des Weiteren haben sie eine unterstützende und ergänzende Funktion bei der Planung und Durchführung von Experimenten oder bei der Konstruktion von neuen technischen Geräten. Andererseits sind natürlich wieder Experimente notwendig, um die entwickelten Simulationsmodelle zu überprüfen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Modells, mit dem sich die Transporteigenschaften von ionisierten Gasen bestimmen lassen. Dies sind Diffusion, Thermodiffusion, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit. Die genaue Kenntnis dieser Größen ist in numerischen Simulationen von chemisch reaktiven Strömungen erforderlich. Im folgenden werden vier verschiedene technische Anwendungen kurz vorgestellt, in denen ionisierte Spezies eine wichtige Rolle spielen. Insbesondere wird dabei auf den Zweck und die Ziele der numerischen Simulation hingewiesen.

Hyperschallströmungen um Wiedereintrittsflugkörper

Mit der Entwicklung der ersten automatisch gesteuerten Flüssigkeitsrakete A-4 von W. von Braun wurde bereits um 1940 der Grundstein für das kommende Raumfahrtzeitalter gelegt. Mittlerweile hat die Raumfahrt viele Forschungs- und Erforschungsaufgaben übernommen, wobei die bemannte Raumfahrt einen wichtigen Anteil einnimmt. Beispielsweise wird zur Zeit die internationale Raumstation ISS aufgebaut. Damit Mensch und Maschine auch wieder wohlbehalten zur Erde zurückkehren, müssen sehr hohe Anforderungen an die Raumfahrzeuge gestellt werden. Diese werden nämlich beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre einer sehr starken Wärmebelastung ausgesetzt. Aufgrund der hohen Wiedereintrittsgeschwindigkeit der Raumgleiter, kommt es zur Ausbildung einer Stoßwelle, die mit einem extremen Druck- und Temperaturanstieg verbunden ist. Die Translationsenergie des Gases geht dabei auf innere Freiheitsgrade über und

wird zur Dissoziation sowie Ionisation der Luft verwendet. Durch Wärmeleitung, Strahlung und Reaktionen kommt es zur Aufheizung der Oberfläche. Mit Hilfe von numerischen Simulationen lassen sich Parameterstudien bezüglich der verwendeten Materialien des Hitzeschutzschildes und des Designs der Flugobjekte durchführen [Rie92, Sch96].

Funkenzündung im Motor

Der Beginn der Automobilindustrie ist eng mit den Namen N.A. Otto (Entwicklung des Viertaktmotors 1887), G.W. Daimler, W. Maybach und C. Benz (Konstruktion der ersten Kraftfahrzeuge 1886) verbunden. Inzwischen ist das Auto(mobil) das beliebteste Fortbewegungsmittel und allein in der Bundesrepublik Deutschland sind ca. 51 Millionen Autos (bei 82 Millionen Einwohnern) für den Straßenverkehr zugelassen (Stand 2000 [Bun00]). Der Automobilssektor ist aber leider auch eine der Hauptemissionsquellen von CO, NO_x und Ruß. Eine effizientere und schadstoffärmere Verwertung der fossilen Energieträger ist notwendig geworden, damit sich die Luftqualität nicht weiter verschlechtert. Ausgangspunkt der Verbrennung im Motor ist die Funkenzündung. Bei dieser entstehen durch die Durchbruchentladung so hohe Temperaturen, daß Ionisierungsreaktionen eine wichtige Rolle spielen. Die Entwicklungsziele der Funken von Zündkerzen sind vor allem die Gewährleistung einer sicheren Zündung auch unter Magerbedingungen, ein hoher elektrischer Wirkungsgrad und eine lange Standzeit. Da sich diese Ziele gegenseitig beeinflussen, ist eine genaue Kenntnis der zugrundeliegenden physikalischen Vorgänge notwendig, um das Gesamtsystem zu optimieren [Thi99].

Halbleiterherstellung mit Plasmaätzverfahren

1941 vollendete K. Zuse mit seiner in Relais-technik gebauten Z3 das erste programmgesteuerte Rechenggerät der Welt. Erst die Entwicklung des Transistors 1947 von J. Bardeen, W.H. Brattain und W. Shockley brachte jedoch den notwendigen Schritt in Richtung Miniaturisierung. Eine Vielzahl von aktiven (Transistoren) und passiven (Widerstände, Kondensatoren) Bauelementen lassen sich heutzutage auf einen integrierten Schaltkreis (IC, i.d.R. ein kleines Siliziumplättchen) unterbringen. Mittlerweile verlangt die Herstellung dieser Microchips eine immer größer werdende Ortsauflösung und somit Verfahren, die extrem anisotrop die Oberfläche behandeln. Plasmaätzverfahren haben sich dabei zu einer Schlüsseltechnologie entwickelt. Bei diesen Verfahren spielen die durch Elektronenstoß im Plasma erzeugten Radikale und Ionen eine wesentliche Rolle für die an der Substratoberfläche ablaufenden Prozesse. Computersimulationen von Plasmaätzverfahren bieten den Vorteil, daß Designstudien bereits vor dem kostspieligen Bau eines Plasmaätzreaktors durchgeführt werden können. Gleichzeitig lassen sich auch schon die Betriebsbedingungen hinsichtlich der zu erwartenden Ätzgeschwindigkeiten und Selektivitäten optimieren [WT86, LL94, Mey95].

Strombegrenzenden Leistungsschalter

Strombegrenzende Leistungsschalter dienen neben dem Schalten von betriebsmäßigen Strömen in erster Linie als Kurzschlußschutz. Entsteht im elektrischen Netz ein Kurzschluß, wird diese Information in Form der Stromstärke an den Kontaktapparat weitergeleitet und durch elektromagnetische Kräfte werden die Schaltstücke geöffnet. Dabei bildet sich zunächst eine schmelzflüssige Metallbrücke, die explosionsartig verdampft. Mit anschließender Ionisierung der Luft bildet sich ein stehender Lichtbogen zwischen den Kontakten aus, welcher sich schließlich aufweitet und erlischt, so daß der Stromfluß unterbrochen wird. Numerische Simulationen helfen bei der Konstruktion, Überprüfung und Optimierung von neuen strombegrenzenden Leistungsschaltern [ABK98].

Anwendung	Gasmischung	Druck [10^5 Pa]	Temperatur(en) [K]
Hyperschall	Luft	0,01 - 100	$T \approx 15\,000$
Funkenzündung	Luft und Kohlenwasserstoffe	1 - 100	$T \approx 60\,000$
Plasmaätzen	Chlor bzw. Fluor und Silizium	0,0001	$T_e \approx 45\,000$, $T_{\text{ion}} \approx 6\,000$, $T \approx 500$
Leistungsschalter	Luft und Kupfer	1	$T \approx 10\,000 - 30\,000$

Tabelle 1.1: Differenzierung der Anwendungen hinsichtlich Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur.

Die vier vorgestellten technischen Anwendungen unterscheiden sich hinsichtlich Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur (siehe Tab. 1.1). Dagegen wird bei allen Anwendungen dem Gas von außen eine hohe Energie zugeführt. Als Folge finden Dissoziations- und Ionisationsprozesse statt. Das Gas enthält dann neben elektrisch neutralen Teilchen auch freie Ladungsträger. Aufgrund dieser Ladung zeigen Ionen und Elektronen auch ein völlig anderes Verhalten als neutrale Teilchen, insbesondere im Hinblick auf die Transporteigenschaften. Dies leuchtet unmittelbar ein, weil zwischen geladenen Teilchen oder zwischen geladenen und neutralen Teilchen andere Wechselwirkungskräfte herrschen als zwischen neutralen Teilchen. Des weiteren sind nun mit den Elektronen Teilchen in der Mischung enthalten, die eine wesentlich kleinere Masse haben als die Teilchen von allen anderen Spezies. Die sich daraus ergebende höhere Beweglichkeit der Elektronen hat wiederum Konsequenzen für die Transporterscheinungen des Gases.

Chapman und Enskog haben bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts unabhängig voneinander ein Modell aufgrund einer strengen kinetischen Theorie entwickelt, das die Transporteigenschaften von verdünnten neutralen einatomigen Gasen beschreibt. Von der NASA wurden Modelle auf Grundlage dieser Theorie erarbeitet, um auch die Transportkoeffizienten von ionisierter Luft berechnen zu können. Diese Transportmodelle sind ständig hinsichtlich Genauigkeit und benötigter Re-

chenzeit von verschiedenen Forschungsgruppen verbessert worden, und auch heute noch sind sie Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Publikationen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein universell einsetzbares Transportmodell entstanden, das in den Simulationen der vier vorgestellten Anwendungen gleichermaßen eingesetzt werden kann. In einem Gemisch, das aus N Spezies besteht, sind aufgrund der Symmetrie $(N + 1)N/2$ binäre Stoß-Kombinationen möglich. Falls nun eine neue Spezies zur Gasmischung hinzukommt, entstehen N zusätzliche Kombinationen. Mit Hilfe von geeigneten Kombinationsregeln wird diesem Umstand Rechnung getragen und die neuen Transportkoeffizienten mit möglichst wenig Aufwand und unter Benutzung der alten Informationen berechnet.

Die Validierung des neuen Transportmodells wird anhand der Berechnung der Transportkoeffizienten ionisierter Luft durchgeführt, weil zu diesem Beispiel bereits veröffentlichte Ergebnisse anderer Arbeiten vorliegen. Der erste Einsatz des neuen Transportmodells erfolgte in einer zweidimensionalen Simulation von Funkenzündungen. Die Ergebnisse sind in einer anderen wissenschaftlichen Publikation dargelegt [Thi99]. Zweidimensionale Rechnungen eines Plasmaätzverfahrens werden am Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg vorbereitet und Computersimulationen von Leistungsschaltern sind bei der Moeller GmbH in Planung, welche das neue Transportmodell verwenden.

Gliederung

Im folgenden Kapitel werden die physikalisch-chemischen und mathematischen Grundlagen zur Modellierung reaktiver Strömungen, welche aus neutralen Spezies bestehen, behandelt. In Kapitel 3 wird das bestehende Modell so erweitert, daß auch ionisierte Gasmischungen betrachtet und berechnet werden können. Ein wesentlicher Punkt der Vereinfachung des neuen Transportmodells ist die Verwendung von Kombinationsregeln für die Eingabedaten. Deshalb ist den Eingabedaten ein eigenes Kapitel gewidmet. Darin wird auch beschrieben, wie bei dem Fehlen der benötigten experimentellen oder theoretischen Daten diese abzuschätzen sind. In Kapitel 5 wird kurz die Software vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Die Validierung des neuen Transportmodells wird in Kapitel 6 beschrieben. Hier werden Rechnungen am Beispiel ionisierter Luft durchgeführt und die Ergebnisse mit denen anderer Modelle verglichen. Schließlich werden in Kapitel 7 die Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammengefaßt und ein Ausblick auf die weitere Entwicklung gegeben.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Erhaltungsgleichungen

In einem System, das aus vielen Teilchen (in der Größenordnung der Avogadro-Zahl N_A) besteht, kann man wegen mangelnder Kenntnis der lokalen Wechselwirkungen keine sicheren Aussagen über die Orts- und Impulskoordinaten der einzelnen Teilchen machen. Aus diesem Grund betrachtet man die Verteilungsfunktionen der Teilchen im Phasenraum $f_i(\vec{x}, \vec{v}, t)$. Der Ausdruck $f_i d\vec{x} d\vec{v}$ gibt an, wieviele Teilchen der Spezies i zur Zeit t an einem Ort zwischen \vec{x} und $\vec{x} + d\vec{x}$ mit der Geschwindigkeit zwischen \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ anzutreffen sind. Es wird die Normierung

$$\int f_i d\vec{v} = n_i(\vec{x}, t) \quad (2.1)$$

verwendet, wobei n_i die orts- und zeitabhängige Teilchendichte der Spezies i bezeichnet. Die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{df_i}{dt} \equiv \frac{\partial f_i}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \text{grad} f_i + \frac{1}{m_i} \vec{F}_i \cdot \text{grad}_{\vec{v}} f_i = \left(\frac{\partial f_i}{\partial t} \right)_{\text{Sto\ss}} \quad (2.2)$$

beschreibt das dynamische Verhalten der Teilchen im Phasenraum. Hierbei bezeichnet m_i die Masse eines Teilchens der Spezies i und F_i die äußere Kraft, die auf dieses Teilchen wirkt. Der zweite Gradient wird bezüglich der Geschwindigkeitskoordinaten gebildet. Die rechte Seite von Gl. 2.2 beschreibt elastische und inelastische Stoßvorgänge. Mit Hilfe der Momentenmethode lassen sich aus dieser Integro-Differentialgleichung die Navier-Stokes-Gleichungen in drei Raumdimensionen herleiten [Cap84].

Die Navier-Stokes-Gleichungen sind die Erhaltungsgleichungen der Gesamtmasse, der einzelnen N_g Gasphasenspeziesmassen, des Impulsvektors und der Energie. Sie lassen sich in der Form schreiben, in der auf der linken Seite die Zeit- und

Ortsableitungen und auf der rechten Seite die Quellterme stehen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad , \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_i \vec{v}) + \operatorname{div}(\vec{j}_i) = M_i \dot{\omega}_i \quad , \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) + \operatorname{div} \bar{\bar{p}} = \rho \vec{g} \quad , \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v} h + \vec{q}) + \bar{\bar{p}} : \operatorname{grad} \vec{v} - \operatorname{div}(p \vec{v}) = q_r \quad . \quad (2.6)$$

ρ ist die Gesamtdichtede und $\rho_i = \rho Y_i$ bezeichnet die Massendichte der Spezies i , wobei $Y_i = m_i/m$ den Massenbruch angibt, wenn m die mittlere Masse der Mischung ist. \vec{j}_i ist der Massenflußvektor, $M_i = m_i N_A$ die molare Masse und $\dot{\omega}_i$ die molare Bildungsgeschwindigkeit der Spezies i . Der Drucktensor $\bar{\bar{p}} = p \bar{\bar{E}} + \bar{\bar{\Pi}}$ setzt sich zusammen aus hydrostatischem Gesamtdruck (ideales Gasgesetz)

$$p = \rho R T \sum_{i=1}^{N_g} \frac{Y_i}{M_i} \quad (2.7)$$

und dem Viskositätstensor $\bar{\bar{\Pi}}$, $\bar{\bar{E}}$ ist der Einheitstensor. T ist die Gastemperatur und $R = k_B N_A$ die allgemeine Gaskonstante, wobei k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet. \vec{g} gibt die Gravitationsbeschleunigung an. h ist die spezifische Enthalpie der Mischung, \vec{q} der Energieflußvektor und q_r die Wärmeproduktion durch Strahlung. In Gl. 2.5 stellt \otimes das dyadische Produkt zweier Vektoren und in Gl. 2.6 der Doppelpunkt die Verjüngung zweier Tensoren dar.

Das zu lösende gekoppelte System partieller Differentialgleichungen (Gl. 2.3 bis 2.6) ist in der konservativen Formulierung aufgestellt worden, d.h., die abhängigen Variablen ρ , ρ_i , $\rho \vec{v}$ und ρh sind auch die physikalisch zu erhaltenden Größen. Insbesondere für die Implementierung von Randbedingungen und die Bestimmung der Transportkoeffizienten bietet sich jedoch die sogenannte Formulierung in primitiven Variablen an. Die Variablen h , $\dot{\omega}_i$, \vec{j}_i , $\bar{\bar{\Pi}}$ und \vec{q} lassen sich mit den Methoden der Thermodynamik (vgl. Abschnitt 2.2) und Reaktionskinetik (vgl. Abschnitt 2.3), sowie durch Transportprozesse (vgl. Abschnitt 2.4) bestimmen. Die abhängigen Variablen (ρ , Y_i , \vec{v} und T) werden mit Hilfe numerischer Verfahren (vgl. Abschnitt 2.5) gewonnen.

2.2 Thermodynamik

In die Energieerhaltungsgleichung (Gl. 2.6) geht die spezifische Enthalpie der Mischung $h = H/m$ direkt als unabhängige Variable ein. Zusammen mit der spezifischen Entropie der Mischung $s = S/m$ wird h außerdem benötigt, um die Reaktionsgeschwindigkeiten der Rückreaktionen zu bestimmen (vgl. Kap. 2.3), woraus

sich dann die molaren Bildungsgeschwindigkeiten berechnen lassen, die wiederum in den Speziesmassen-Erhaltungsgleichungen (Gl. 2.4) verwendet werden. Die spezifische Wärmekapazität der Spezies i bei konstantem Druck $c_{p,i} = C_{p,i}/m_i$ wird benutzt, um die Wärmeleitfähigkeit des reinen Stoffes zu berechnen (vgl. Abschnitt 2.4.4), welche dann in die Berechnung des Energieflußvektors (vgl. Abschnitt 2.4.2) und damit in die Energieerhaltungsgleichung eingeht.

Die thermodynamischen Größen der Mischung $\vartheta = \{h, s, c_p\}$ können als mit den Massenbrüchen der einzelnen Spezies Y_i gewichtetes Mittel der thermodynamischen Größen der einzelnen Spezies $\vartheta_i = \{h_i, s_i, c_{p,i}\}$ ausgedrückt werden:

$$\vartheta = \sum_{i=1}^{N_g} Y_i \vartheta_i \quad . \quad (2.8)$$

Für die Zustandsänderungen von spezifischer Enthalpie und spezifischer Entropie gilt

$$dh_i = c_{p,i} dT \quad , \quad (2.9)$$

$$ds_i = \frac{c_{p,i}}{T} dT - \frac{1}{\rho_i T} dp \quad . \quad (2.10)$$

Die Temperaturabhängigkeit von s_i und h_i erhält man durch Integration der totalen Differentiale (Gl. 2.9 und 2.10):

$$h_i(T) = h_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T c_{p,i}(T') dT' \quad , \quad (2.11)$$

$$s_i(T, p) = s_{i,T^0}^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,i}(T')}{T'} dT' - \int_{p^0}^p \frac{R}{p' M_i} dp' \quad , \quad (2.12)$$

wobei das ideale Gasgesetz (Gl. 2.7) verwendet wurde. Für die Bezugswerte wählt man i.a. die Standardbedingungen $T^0 = 298,15$ K und $p^0 = 10^5$ Pa.

Die zur Berechnung der thermodynamischen Größen benötigten Werte für $c_{p,i}(T)$, h_{i,T^0}^0 und s_{i,T^0}^0 werden aus den JANAF-Tabellen [CDD⁺85] gewonnen. Diese sind i.d.R. für Temperaturen von 200 bis 5 000 K tabelliert und werden aus Zustandssummen berechnet, wobei atom- bzw. molekulspezifische Eingabedaten verwendet werden (vgl. Abschnitt 3.2). Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärmekapazität wird durch ein Polynom 4. Grades angenähert:

$$c_{p,i}(T) = a_{0,i} + a_{1,i}T + a_{2,i}T^2 + a_{3,i}T^3 + a_{4,i}T^4 \quad , \quad (2.13)$$

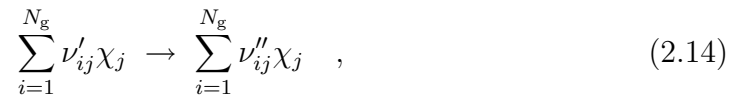
wodurch sich die Integrationen in Gl. 2.11 und Gl. 2.12 leicht ausführen lassen. Insgesamt werden zur vollständigen Beschreibung der thermodynamischen Größen einer Spezies $2 \cdot 7$ Koeffizienten ($a_{0,i}$ bis $a_{4,i}$, h_{i,T^0}^0 und s_{i,T^0}^0) verwendet, weil man zwei Temperaturbereiche unterscheidet.

2.3 Reaktionskinetik

Um die chemischen Quellterme in der Gleichungen 2.4 modellieren zu können, wird das Konzept von Elementarreaktionen benutzt. Unter einer Elementarreaktion versteht man eine Reaktion, deren Verlauf auf molekularer Ebene genau der Reaktionsgleichung entspricht [WMD96]. Die Verwendung von Elementarreaktionen hat den Vorteil, daß die Reaktionsordnung der Reaktionsmolekularität entspricht und sich die Geschwindigkeitsgesetze für chemische Reaktionen leicht ableiten lassen. Die Gesamtheit der Elementarreaktionen bildet den Reaktionsmechanismus des Systems.

Reaktionen in der Gasphase

Die K_g Elementarreaktionen j mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν'_{ij} und ν''_{ij} seien von der Form



wobei χ_j die chemische Spezies j bezeichnet. Die molare Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes k ergibt sich dann zu

$$\dot{\omega}_k = \sum_{j=1}^{K_g} \left[(\nu''_{kj} - \nu'_{kj}) k_j \prod_{i=1}^{N_g} c_k^{\nu'_{ij}} \right] \quad , \quad (2.15)$$

mit der Spezieskonzentration $c_k = \rho Y_k / M_k$. Der temperaturabhängige Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion $k_{f,j}$ wird über das erweiterte Arrhenius-Gesetz

$$k_{f,j}(T) = A_j T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

modelliert. A_j ist der präexponentielle Faktor, β_j der Temperaturexponent und $E_{a,j}$ die Aktivierungsenergie. Diese sogenannten Arrhenius-Parameter werden durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt und tabelliert.

Rückreaktionen

Zu jeder Elementarreaktion existiert aufgrund der mikroskopischen Reversibilität eine Rückreaktion. Deren Geschwindigkeitskoeffizient $k_{r,j}$ läßt sich aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Hinreaktion $k_{f,j}$ und der Gleichgewichtskonstanten $K_{c,j}$ berechnen:

$$k_{r,j}(T) = \frac{k_{f,j}(T)}{K_{c,j}(T)} \quad . \quad (2.17)$$

Die Gleichgewichtskonstante $K_{c,j}$ wird aus der Änderung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G_{r,f}^0 = -T\Delta S_j^0 + \Delta H_j^0$ abgeleitet:

$$K_{c,j}(T) = K_{p,j}(T) \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{N_g} \nu''_i - \nu'_i}, \quad (2.18)$$

mit

$$K_{p,j}(T) = \exp \left(-\frac{\Delta G_{r,f}^0}{RT} \right). \quad (2.19)$$

Die molaren Standard-Reaktionsentropien und -enthalpien

$$\Delta S_j^0 = \sum_{i=1}^{N_g} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) S_i^0 \quad \text{und} \quad \Delta H_j^0 = \sum_{i=1}^{N_g} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) H_i^0 \quad (2.20)$$

sind durch die thermodynamischen Eigenschaften der an der Reaktion beteiligten Spezies bestimmt. Hierbei ist S_i^0 die molare Standard-Entropie und H_i^0 die molare Standard-Enthalpie, d.h. die temperaturabhängige molare Entropie bzw. Enthalpie bei Standard-Normaldruck p^0 .

2.4 Transportprozesse

Unter dem Begriff Transportphänomene werden alle auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse zusammengefaßt, bei denen physikalische Größen wie Masse, Impuls oder Energie aufgrund von Stößen zwischen den Teilchen transportiert werden. Im Unterschied dazu versteht man unter Konvektion den Transport von Energie aufgrund der zusammenhängenden Bewegung (Strömung) der Teilchen.

2.4.1 Chapman-Enskog-Theorie (CE-Theorie)

Die Theorie verdünnter Gase von Chapman und Enskog [Ens17, CC70] basiert auf folgenden Annahmen:

- Es werden nur binäre Stöße betrachtet.
- Diese binären Stöße sind elastisch.
- Die Stöße werden im Rahmen der klassischen Mechanik behandelt.
- Die Potentialfunktionen sind zentralsymmetrisch.
- Die Gradienten physikalischer Größen sind klein.
- Es werden keinerlei Randeffekte berücksichtigt.

Diese Annahmen sind bei kleinen Drücken bzw. kleinen Dichten erfüllt, weil Dreikörperstöße gegenüber binären Stößen vernachlässigt werden können. Zu

klein dürfen die Dichten aber auch nicht sein, da sonst die Teilchen nicht mehr untereinander, sondern mit den Wänden stoßen (Knudsen-Gas). Durch eine Modifikation der CE-Theorie lassen sich auch inelastische Stöße zwischen den Teilchen modellieren (vgl. Abschnitt 2.4.4). Quantenmechanische Effekte mit Ausnahme des resonanten Ladungstransfers (vgl. Abschnitt 3.5.3) und des Ramsauer-Effekts (vgl. Abschnitt 3.5.4) treten in erster Linie bei sehr tiefen Temperaturen auf. Deshalb bleiben sie in dieser Arbeit bis auf die genannten Ausnahmen unberücksichtigt. Wenn die Gradienten der betrachteten physikalischen Größen (Dichte, Druck, Temperatur und Geschwindigkeit) klein sind, dann lassen sich in erster Näherung lineare Beziehungen zwischen diesen und den Flußdichten transportierter Größen (Masse, Impuls und Energie) aufstellen (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Enskog verwendet bei der Lösung der Boltzmann-Gleichung (Gl. 2.2) ein Näherungsverfahren, welches der Hilbertschen Störungstheorie verwandt ist. In nullter Näherung erhält man die Maxwell-Verteilung

$$f^{(0)}(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_{\max}^3} \exp(-v^2/v_{\max}^2) dv \quad (2.21)$$

als Lösung, wobei allerdings nur eine Raumdimension betrachtet und das Integral gemäß Gl. 2.1 gleich Eins gesetzt wurde. Die Geschwindigkeit

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2.22)$$

gibt das Maximum der Maxwell'schen Verteilungsfunktion an. Benutzt man die kinetische Energie $E = mv^2/2$, dann folgt aus Gl. 2.21

$$f^{(0)}(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{E}{k_B T} \right)^{1/2} \exp(-E/k_B T) \frac{dE}{k_B T} \quad (2.23)$$

Die Maxwell-Verteilung beschreibt Systeme, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden.

Transportphänomene ergeben sich als Effekte höherer Ordnungen der Störungsrechnung, d.h. Transportprozesse haben ihre Ursache im thermischen Nicht-Gleichgewicht. Um die erste Ordnung der Störungsrechnung zu bekommen, verwenden Chapman und Cowling eine Störfunktion, die durch Terme dargestellt wird, welche man in Sonine-Polynome entwickelt. Diese Sonine-Polynome lassen sich wiederum durch einen Satz von Integralen $\Omega^{(l,s)}$ (vgl. Abschnitt 2.4.7) darstellen.

2.4.2 Flußdichten transportierter Größen

Zur Lösung der Erhaltungsgleichungen (vgl. Abschnitt 2.1) werden die Flußdichten physikalischer Größen (Masse, Impuls und Energie) benötigt:

$$\vec{j}_i = \rho Y_i \vec{V}_i \quad , \quad (2.24)$$

$$\overline{\Pi} = -\eta \left[(\text{grad} \vec{v}) + (\text{grad} \vec{v})^T - \frac{2}{3} (\text{div} \vec{v}) \overline{\mathbf{E}} \right] , \quad (2.25)$$

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad} T + \sum_{i=1}^{N_g} h_i \vec{j}_i , \quad (2.26)$$

mit der Diffusionsgeschwindigkeit

$$\vec{V}_i = \frac{1}{X_i \overline{M}} \sum_{k=1}^{N_g} M_k D_{ik} \vec{d}_k - \frac{1}{\rho Y_i} D_i^T \text{grad} (\ln T) \quad (2.27)$$

und

$$\vec{d}_k = \text{grad} X_k + (X_k - Y_k) \text{grad} (\ln p) - \frac{\overline{M}}{k_B T} Y_k \left[\frac{\vec{F}_k}{M_k} - \sum_{j=1}^{N_g} Y_j \frac{\vec{F}_j}{M_j} \right] . \quad (2.28)$$

Diese Transportgleichungen sind formal ähnlich aufgebaut: Die Flußdichten der transportierten physikalischen Größen sind proportional zu dem Gradienten einer „treibenden Kraft“ (physikalischen Größe), wobei die Proportionalitätskonstanten D_{ik} , D_i^T , η und λ die Transportkoeffizienten der Multikomponenten-Mischung für Diffusion, Thermodiffusion, dynamische Viskosität und Wärmeleitfähigkeit sind. $\overline{M} = \sum_i X_i M_i$ ist die mittlere molare Masse, wobei $X_i = n_i/n$ der Molenbruch von Spezies i ist, wenn n die Gesamteilchendichte darstellt.

Diffusion beschreibt den Massentransport aufgrund der Gradienten von Konzentration (Ficksches Gesetz), Temperatur (Soret-Effekt), Druck und äußeren Kräften. Unter Viskosität versteht man den Impulsfluß aufgrund eines Geschwindigkeitsgradienten (Newtonsches Gesetz). Der Energiefluß beinhaltet drei Effekte: Wärmeleitung, d.h. Energietransport aufgrund eines Temperaturgradienten (Fouriersches Gesetz), Diffusion energiereicher Teilchen relativ zum Massenfluß und Energietransport aufgrund eines Konzentrationsgradienten (Dufour-Effekt). Bei der Herleitung der Flußdichten wurden die Volumenviskosität und der Dufour-Effekt allerdings vernachlässigt.

Der Volumenviskositätskoeffizient beschreibt den Energieverlust des Gases bei dessen Expansion. Auf molekularer Ebene wird innere Energie in Bewegungsenergie umgewandelt, also durch inelastische Stöße übertragen. Bei einatomigen Gasen ist der Volumenviskositätskoeffizient somit Null. In dieser Arbeit wird die Volumenviskosität generell vernachlässigt, weil der Anteil vielatomiger Spezies in der Mischung gering ist. Insbesondere liegen die Spezies bei hohen Temperaturen hauptsächlich als einatomige Dissoziationsprodukte vor.

Nach der Theorie irreversibler Prozesse von Onsager [Ons31a, Ons31b] kann der Dufour-Effekt als Umkehrung des Soret-Effektes (Thermodiffusion) verstanden werden. Er ist aber i.a. klein gegenüber den anderen Termen des Energietransports und kann somit vernachlässigt werden.

Die Flußdichten und Transportkoeffizienten werden gerade so definiert, daß die Nebenbedingungen

$$\sum_{i=1}^{N_g} \vec{j}_i = 0 \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^{N_g} D_i^T = 0 \quad (2.29)$$

gelten.

Die Multikomponenten-Transportkoeffizienten D_{ik} , D_i^T , η und λ (vgl. auch Abschnitt 2.4.5) berechnen sich aus den binären Transportkoeffizienten (vgl. Abschnitt 2.4.4), welche wiederum von den reduzierten Stoßintegralen (vgl. Abschnitt 2.4.7) und damit von den Wechselwirkungen der Teilchen untereinander (vgl. Abschnitt 2.4.8 und Abschnitt 3.5) abhängen.

2.4.3 Messung von Transportkoeffizienten

Die Transportkoeffizienten von verdünnten Gasen lassen sich i.d.R. im Labor bei typischen Bedingungen (atmosphärischer Druck, Temperaturen von 100 bis 2000 K) messen.

Diffusion

Die experimentellen Methoden, um Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, sind zahlreich und beispielsweise in der Arbeit von Marrero und Mason [MM72] beschrieben. Die am häufigsten verwendeten Methoden beruhen auf einem einfachen Prinzip. Wenn man ein mit einer Trennwand versehenes Gefäß mit zwei Gasen füllt und anschließend die Trennwand entfernt, dann kommt es zur Durchmischung der Gase aufgrund von Konzentrationsunterschieden (Diffusion). Aus der Messung der Relaxationszeit und unter Verwendung der geometrischen Abmessungen der Apparatur kann der Diffusionskoeffizient der Gaszusammensetzung bei fester Temperatur und definiertem Druck bestimmt werden.

Die Punktquellen-Methode wird benutzt, um Diffusionskoeffizienten bei Temperaturen bis ca. 2000 K zu messen. Dabei wird ein Indikatorgas (engl.: tracer gas) in ein laminar strömendes Trägergas mit räumlich konstanter Geschwindigkeit injiziert; aufgrund von Diffusion kommt es zur Aufweitung der Indikatorverteilung. Durch punktweise Messung der Indikatorkonzentration kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Bei der Gaschromatographie-Methode hat das Trägergas eine bekannte parabolische Geschwindigkeitsverteilung entsprechend einer Rohrströmung. Die Diffusion des Indikators wird überlagert von dieser räumlichen Geschwindigkeitsänderung und führt zur sogenannten Dispersion, die einer Gaußschen Normalverteilung folgt. Aus der Messung der zeitlichen Änderung der Indikatorkonzentration am Ende des Rohres oder durch Messung der Halbwertsbreite des Dispersionsprofils kann der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Diese Meßmethode eignet sich auch bei hohen Drücken aufgrund der speziellen Geometrie der Apparatur.

Thermodiffusion

Wenn man zwei getrennte Gase unterschiedlicher Temperatur zum Durchmischen bringt, dann treten neben den Konzentrationsgradienten auch Temperaturgradienten auf. Hält man eine Temperatur konstant und mißt die Konzentrationen der beiden Gase in Abhängigkeit der Temperatur in der Mischungszone, dann läßt sich daraus der Thermodiffusionskoeffizient bestimmen [SR62].

Viskosität

Bei der Strömung eines Gases durch eine Kapillare folgt der Strömungswiderstand dem Gesetz von Hagen-Poiseuille. Durch Messung der Zeit, die für das Durchströmen der Kapillare benötigt wird, kann bei bekanntem Druck entlang der Kapillare und deren Geometrie die Viskosität von Gasen bestimmt werden [CS68, DS70].

Ein kleines Plättchen wird an einem dünnen Quarzfaden zwischen zwei fixierten horizontalen Platten innerhalb eines Rohres aufgehängt. Durchströmt von unten ein Gas dieses Plättchen, dann führt dieses frei schwebende gedämpfte harmonische Schwingungen aus, da die Erdanziehung (Gewichtskraft) als Rückstellkraft auf das Plättchen wirkt. Durch Messung der Schwingungsfrequenz und Amplitude kann auf die Dämpfungskonstante geschlossen werden und bei gegebener Dichte des Gases dessen Viskosität berechnet werden [KRW72].

Wärmeleitfähigkeit

Durch Ohmsches Heizen mittels eines stromdurchflossenen Drahtes kann einem Gas in einem Rohr Energie zugeführt werden. Die zeitliche Änderung der Temperatur des Heizdrahtes hängt vom Widerstand und von der Wärmeleitfähigkeit des Gases in unmittelbarer Umgebung ab. Bei Messung dieser Temperaturänderung kann bei bekanntem Wärmefluß auf den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten geschlossen werden [CKW79, KPCW80].

2.4.4 Binäre Transportkoeffizienten

Der *Diffusionskoeffizient* einer binären Mischung

$$[D_{ik}]_1 = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi N_A k_B^3 T^3 / M_{ik}}}{p \pi \sigma_{ik}^2 \Omega_{ik}^{(1,1)*}} \quad (2.30)$$

beschreibt den Massentransport des Stoffes i im Stoff k . Er ist sowohl temperatur- als auch druckabhängig. Die reduzierte molare Masse $M_{ik} = 2M_i M_k / (M_i + M_k)$ ist hier so definiert, daß bei Selbstdiffusion, also $i = k$, die reduzierte molare Masse gleich der molaren Speziesmasse ist: $M_{ii} = M_i$. Der Ausdruck $\Omega_{ik}^{(1,1)*}$ ist eine Funktion der Temperatur T und stellt das reduzierte Stoßintegral dar, ein

Korrekturfaktor, der die Abweichung des Potentialmodells vom Modell harter Kugeln beschreibt (vgl. Abschnitt 2.4.7). σ ist der gemittelte Stoßdurchmesser der Stoßpartner. Die rechteckigen Klammern mit Index 1 stehen für die erste Ordnung der Störungsrechnung nach Chapman und Cowling.

Der *Viskositätskoeffizient*

$$[\eta_i]_1 = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{M_i k_B T / (\pi N_A)}}{\sigma_{ii}^2 \Omega_{ii}^{(2,2)*}} \quad (2.31)$$

beschreibt den Impulstransport und der *Wärmeleitfähigkeitskoeffizient*

$$[\lambda_i]_1 = \frac{5}{2} \frac{[\eta_i]_1}{M_i} C_V \quad (2.32)$$

den Energietransport der Spezies i . Letzterer kann aus dem Viskositätskoeffizienten berechnet werden, wobei C_V die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen darstellt. Die Chapman-Enskog'sche Theorie verdünnter Gase (vgl. Abschnitt 2.4.1) gilt strenggenommen nur für einatomige Gase, denn es werden ausschließlich elastische Stöße zwischen den Teilchen betrachtet. Somit gilt zunächst für den translatorischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten des reinen Stoffes i

$$[\lambda_i^{\text{trans}}]_1 = \frac{[\eta_i]_1}{M_i} C_{V,\text{trans}} f_{\text{trans}} \quad , \quad (2.33)$$

mit $C_{V,\text{trans}} = (3/2)R$ und $f_{\text{trans}} = 5/2$.

Eucken-Korrektur

Es sind aber auch inelastische Stöße zwischen den Teilchen möglich, die zu einem Energietransfer zwischen den translatorischen und inneren Freiheitsgraden führen. Dabei ist die kinetische Energie keine Erhaltungsgröße mehr, was im Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten berücksichtigt werden muß. In erster Näherung können die Beiträge als unabhängig voneinander betrachtet werden, weil die übertragenen Energiequanten und die zugehörigen Relaxationszeiten unterschiedliche Größenordnungen haben. Es gilt somit

$$[\lambda_i]_1 = \frac{[\eta_i]_1}{M_i} (f_{\text{trans}} C_{V,\text{trans}} + f_{\text{int}} C_{V,\text{int}}) \quad , \quad (2.34)$$

mit $C_{V,\text{int}} = C_V - C_{V,\text{trans}}$. Eucken hat aufgrund von einfachen kinetischen Überlegungen $f_{\text{int}} = 1$ gesetzt, was zur Eucken-Korrektur-Formel [Euc13]

$$[\lambda_i]_1 = \frac{[\eta_i]_1}{M_i} C_V f_{\text{Eucken}} \quad \text{mit} \quad f_{\text{Eucken}} = \left(1 + \frac{9}{4} \frac{R}{C_V}\right) \quad (2.35)$$

führt. Der Transfer innerer Energie in Bewegungsenergie kann als einfacher Diffusionsprozeß verstanden werden, mit dem Korrekturfaktor der inneren Energie

$$f_{\text{int}} = \rho \frac{\mathcal{D}_{\text{int}}}{[\eta_i]_1} = \frac{6}{5} \frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}} = \frac{6}{5} A^* \quad , \quad (2.36)$$

wenn für $\mathcal{D}_{\text{int}} = [\mathcal{D}_{ii}]_1$ der Selbstdiffusionskoeffizient verwendet wird [MM62].

Der Artikel von Ahtye [Aht72] gibt einen guten Überblick über die Entwicklung der Theorien von Wang Chang und Uhlenbeck [WU51], Mason und Monchick [MM62], Hirschfelder [Hir57] und Saxena, Saksena und Gambhir [SSG64] zur Wärmeleitfähigkeit vielatomiger Gase. In dem sehr weit entwickelten Modell von Uribe, Mason und Kestin [UMK90] werden die inneren Freiheitsgrade weiter unterteilt in Rotationen, Schwingungen und elektronische Anregungen. An den Beiträgen von Translation und Rotation werden Korrekturen aufgrund der Spin-Polarisierbarkeit der untersuchten Stoffe vorgenommen. Weiterhin wird der resonante Austausch von Rotationsenergie aufgrund von Dipol-Dipol-, Dipol-Quadrupol- und Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen berücksichtigt. In dieser Arbeit bleiben diese Korrekturen unberücksichtigt, da sie nur in der Größenordnung von 1% der Wärmeleitfähigkeit liegen und sehr viele Eingabedaten zur Berechnung notwendig sind. Des weiteren werden die Beiträge von Schwingungen und elektronischen Anregungen wieder zusammengefaßt [War82]:

$$[\lambda_i]_1 = \frac{[\eta_i]_1}{M_i} (f_{\text{trans}} C_{V,\text{trans}} + f_{\text{rot}} C_{V,\text{rot}} + f_{\text{vib}} C_{V,\text{vib}}) \quad . \quad (2.37)$$

Die molaren Wärmekapazitäten lassen sich wie folgt berechnen:

$$C_{V,\text{rot}} = \frac{F}{2} R \quad \text{mit} \quad F = \begin{cases} 0 & : \text{ Atome} \\ 2 & : \text{ lineare Moleküle} \\ 3 & : \text{ nicht-lineare Moleküle} \end{cases} \quad , \quad (2.38)$$

$$C_{V,\text{vib}} = C_p - R - C_{V,\text{trans}} - C_{V,\text{rot}} \quad , \quad (2.39)$$

wobei die Beziehung $C_p = C_V + R$ benutzt wurde. Die Korrekturterme sind folgendermaßen definiert:

$$f_{\text{trans}} = \frac{5}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \frac{C_{V,\text{rot}}}{C_{V,\text{trans}}} \Delta_{\text{rot}} \right) \quad , \quad (2.40)$$

$$f_{\text{rot}} = \frac{6}{5} A^* \left(1 + \frac{2}{\pi} \Delta_{\text{rot}} \right) \quad , \quad (2.41)$$

$$f_{\text{vib}} = \frac{6}{5} A^* \quad , \quad (2.42)$$

mit

$$\Delta_{\text{rot}} = \left(\frac{5}{2} - \frac{6}{5} A^* \right) \left[Z_{\text{rot}} + \frac{2}{\pi} \left(\frac{5}{3} \frac{C_{V,\text{rot}}}{R} + \frac{6}{5} A^* \right) \right]^{-1} \quad . \quad (2.43)$$

Die Rotationsstoßzahl Z_{rot} ist eine Funktion, die mit der Temperatur ansteigt und kann grob als Anzahl der Stöße interpretiert werden, die benötigt werden, um ein Quantum an Rotationsenergie auf Translationsfreiheitsgrade zu übertragen [MM62]. Formell wird der Zusammenhang von Brau und Jonkman [BJ70] benutzt, der eine Erweiterung der Berechnung nach Parker [Par59] darstellt:

$$Z_{\text{rot}}(T) = Z_{\text{rot}}^{\infty} \cdot \zeta(T^*)^{-1} \quad , \quad (2.44)$$

$$\zeta(T^*) = 1 + \frac{\pi^{3/2}}{2}(T^*)^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{\pi^2}{4} + 2\right)(T^*)^{-1} + \pi^{3/2}(T^*)^{-\frac{3}{2}} \quad . \quad (2.45)$$

Die dimensionslose reduzierte Temperatur T^* ist proportional zur Temperatur und außerdem eine Funktion der Parameter des benutzten Potentialmodells (vgl. Abschnitt 2.4.8 und 3.5). Die Rotationsstoßzahl Z_{rot}^{∞} ist ein asymptotischer Wert. Aus Gl. 2.44 und Gl. 2.45 folgt

$$Z_{\text{rot}}^{\infty} = Z_{\text{rot}}(298, 15 \text{ K}) \cdot \zeta(298, 15 \text{ K}) \quad , \quad (2.46)$$

wobei sich die Rotationsstoßzahl bei Raumtemperatur häufig experimentell bestimmen läßt.

2.4.5 Multikomponenten-Transportkoeffizienten

Die Transportkoeffizienten der Diffusion, Thermodiffusion, Viskosität und der translatorische Beitrag der Wärmeleitfähigkeit in einer Mischung

$$D_{ij} = \frac{16T}{25p} \frac{X_i \bar{M}}{M_j} c_{i00}^{1ji} \quad , \quad (2.47)$$

$$D_i^T = \frac{8}{5R} X_i M_i a_{i00}^1 \quad , \quad (2.48)$$

$$\eta = \sum_{i=1}^{N_g} X_i b_{i00}^1 \quad , \quad (2.49)$$

$$\lambda^{\text{trans}} = -4 \sum_{i=1}^{N_g} X_i a_{i10}^1 \quad (2.50)$$

berechnen sich aus der Lösung der linearen Gleichungssysteme [BSL60, HCB64, DL68, CC70]

$$\sum_{j=1}^{N_g} \sum_{m,n}^M L_{ij}^{rs,mn} a_{jmn}^1 = (\delta_{r1} + \delta_{s1}) X_i \quad , \quad (2.51)$$

$$\sum_{j=1}^{N_g} \sum_{m,n}^M H_{ij}^{rs,mn} b_{jmn}^1 = (\delta_{r1} + \delta_{s1}) X_i \quad , \quad (2.52)$$

$$\sum_{j=1}^{N_g} \sum_{m,n}^M L_{ij}^{rs,mn} c_{jmn}^{1hk} = (\delta_{ih} - \delta_{ik}) \delta_{r0} \delta_{s0} \quad . \quad (2.53)$$

M ist die Anzahl der Terme in der Approximation nach Chapman und Enskog. Da die Transportkoeffizienten nur in erster bzw. zweiter Ordnung (Thermodiffusion) berechnet werden, nehmen die Indizes (r, s) bzw. (m, n) nur die Werte $(0, 0)$, $(0, 1)$ und $(1, 0)$ an. Der Index i läuft über alle Gasphasenspezies N_g . Es gilt $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$, ansonsten ist δ Null (Kronecker-Symbol). Die L -Transportmatrix vom Rang $2N_g$ hat somit die Blockstruktur

$$L = \begin{pmatrix} L^{00,00} & L^{00,10} \\ L^{10,00} & L^{10,10} \end{pmatrix}, \quad (2.54)$$

wobei jede einzelne Blockmatrix von der Form

$$L^{rs,mn} = \begin{pmatrix} L_{11}^{rs,mn} & \cdots & L_{N_g 1}^{rs,mn} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{1 N_g}^{rs,mn} & \cdots & L_{N_g N_g}^{rs,mn} \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

ist. Die H -Transportmatrix vom Rang N_g besteht nur aus einer Blockmatrix, nämlich $H^{00,00}$. Die Einträge der Transportmatrizen lauten:

$$H_{ij}^{00,00} = -\frac{2X_i X_j}{M_i + M_j} \frac{RT}{p [\mathcal{D}_{ij}]_1} \left(1 - \frac{3}{5} A_{ij}^*\right) \quad \text{für } i \neq j, \quad (2.56)$$

$$H_{ii}^{00,00} = \frac{X_i^2}{[\eta_i]_1} + \sum_{k \neq i}^{N_g} \frac{2X_i X_k}{M_i + M_k} \frac{RT}{p [\mathcal{D}_{ik}]_1} \left(1 + \frac{3}{5} \frac{M_k}{M_i} A_{ik}^*\right), \quad (2.57)$$

$$L_{ij}^{00,00} = \frac{16T}{25p} \sum_{k=1}^{N_g} \frac{X_k}{M_i [\mathcal{D}_{ik}]_1} \{M_j X_j (1 - \delta_{ik}) - M_i X_i (\delta_{ij} - \delta_{jk})\}, \quad (2.58)$$

$$L_{ii}^{00,01} = \frac{16T}{25p} \sum_{k=1}^{N_g} \frac{5X_j X_k M_k}{2(M_j + M_k) [\mathcal{D}_{ik}]_1} \left(\frac{6}{5} C_{jk}^* - 1\right) (\delta_{ij} - \delta_{ik}), \quad (2.59)$$

$$L_{ij}^{01,00} = \frac{M_j}{M_i} L_{ij}^{00,01}, \quad (2.60)$$

$$L_{ij}^{10,10} = \frac{16T}{25p} \frac{X_i X_j M_i M_j}{(M_i + M_j)^2 [\mathcal{D}_{ij}]_1} \left(\frac{55}{4} - 3B_{ij}^* - 4A_{ij}^*\right) \quad \text{für } i \neq j, \quad (2.61)$$

$$L_{ii}^{10,10} = -\frac{4X_i^2}{[\lambda_i^{\text{trans}}]_1} - \frac{16T}{25p} \sum_{k \neq i}^{N_g} \frac{X_i X_k}{(M_i + M_k)^2 [\mathcal{D}_{ik}]_1} \cdot \left(\frac{15}{2} M_i^2 + \frac{25}{4} M_k^2 - 3M_k^2 B_{ik}^* + 4M_i M_k A_{ik}^*\right). \quad (2.62)$$

Die Größen

$$A^* = \Omega^{(2,2)*} / \Omega^{(1,1)*}, \quad (2.63)$$

$$B^* = (5\Omega^{(1,2)*} - 4\Omega^{(1,3)*}) / \Omega^{(1,1)*}, \quad (2.64)$$

$$C^* = \Omega^{(1,2)*} / \Omega^{(1,1)*} \quad (2.65)$$

sind Funktionen der reduzierten Stoßintegrale $\Omega^{(l,s)*}$ und nehmen Werte in der Größenordnung von Eins an.

Diffusion

Die Diffusionskoeffizienten der Multikomponenten-Mischung lassen sich mit Hilfe der inversen Matrix $(L^{00,00})^{-1}$ bestimmen:

$$D_{ij} = \frac{16T}{25p} \frac{X_i \bar{M}}{M_j} \left[(L^{00,00})_{ij}^{-1} - (L^{00,00})_{ii}^{-1} \right] \quad (2.66)$$

Die Berechnung der anderen Transportgrößen der Mischung erfolgt auf ähnliche Weise [HCB64], ist aber aufgrund der Matrix-Inversion sehr rechenzeitintensiv. Insbesondere muß zur Berechnung der Thermodiffusionskoeffizienten die komplette L -Matrix (Rang $2N_g$) invertiert werden. Dieser Beitrag zur Diffusionsgeschwindigkeit (Gl. 2.27) ist aber klein verglichen mit den Beiträgen der anderen Termen. Aus diesem Grund werden die D_i^T mit Hilfe von empirischen Formeln berechnet (vgl. Abschnitt 2.4.6). Für die Koeffizienten der Viskosität und Wärmeleitfähigkeit werden Näherungsverfahren verwendet (s.u.), die Rechenzeit sparen, aber keinen nennenswerten Genauigkeitsverlust bedeuten.

Viskosität

Der *Viskositätskoeffizient* der Mischung läßt sich mittels des ersten Iterationsergebnisses der Methode konjugierter Gradienten [EG94]

$$\eta = \left(\sum_{i=1}^{N_g} X_i^2 / H_{ii} \right)^2 \cdot \left(\sum_{i=1}^{N_g} \sum_{j=1}^{N_g} \frac{X_i X_j}{H_{ii} H_{jj}} H_{ij} \right)^{-1} \quad (2.67)$$

berechnen, wobei die oberen Indizes der H -Matrix nun weggelassen wurden.

Wärmeleitfähigkeit

Analog dazu ließe sich der translatorische Beitrag des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Mischung berechnen, wobei nur die Einträge $L_{ij}^{10,10}$ anstelle H_{ij} benutzt werden müßten. Statt dessen wird aber in dieser Arbeit die Näherungsformel

$$\lambda^{\text{trans}} = -4 \left(\sum_{i=1}^{N_g} \frac{X_i^2}{L_{ii}} - \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{j \neq i} \frac{X_i X_j L_{ij}}{L_{ii} L_{jj}} + \sum_{i=1}^{N_g} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \frac{X_i X_k L_{ij} L_{ik}}{L_{ii} L_{jj} L_{kk}} \right) \quad (2.68)$$

verwendet. Unter Benutzung von

$$\lambda^{\text{trans}} = \sum_i^{N_g} \lambda_i^{\text{trans}} \quad (2.69)$$

folgt für die *polynären Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten*

$$\lambda_i^{\text{trans}} = 4 \left(\frac{X_i}{L_{ii}} \right) \cdot \left\{ \sum_{j=1}^{N_g} \left(\frac{X_j}{L_{jj}} \right) L_{ij} \left[1 + \frac{X_i}{X_j} - \frac{1}{x_j} \sum_{k=1}^{N_g} \left(\frac{X_k}{L_{kk}} \right) L_{ik} \right] - 3X_i + \sum_{k=1}^{N_g} \left(\frac{X_k}{L_{kk}} \right) L_{ik} \right\} \quad (2.70)$$

Diese Formulierung bietet nämlich den Vorteil, daß der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Elektronen in der Mischung sehr einfach angegeben werden kann.

Hirschfelder-Eucken-Korrektur

Analog zum Ansatz der Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der reinen Stoffe müssen auch in der Multikomponenten-Mischung die Beiträge, die von inneren Freiheitsgraden herrühren, berücksichtigt werden. Außerdem leisten chemische Reaktionen einen Beitrag zur Wärmeleitung (Term $\sum_i h_i \vec{j}_i$ in Gl. 2.26). Diese Beiträge können als unabhängig voneinander betrachtet werden:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{N_g} \left(\lambda_i^{\text{trans}} + \lambda_i^{\text{int}} + \lambda_i^{\text{react}} \right) . \quad (2.71)$$

Der von inneren Freiheitsgraden herrührende Anteil der Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten läßt sich mit der Hirschfelder-Eucken-Korrektur [Hir57]

$$\lambda_i^{\text{int}} = \frac{X_i / [\mathcal{D}_{ii}]_1}{\sum_{k=1}^{N_g} X_k / [\mathcal{D}_{ik}]_1} \left([\lambda_i]_1 - [\lambda_i^{\text{trans}}]_1 \right) \quad (2.72)$$

berechnen. Der Beitrag chemischer Reaktionswärmen zum Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten kann auch als diffusiver Prozeß der Enthalpien der Spezies verstanden werden. Wenn Atome aus Bereichen niedriger in solche höherer Temperatur diffundieren, dann entziehen sie dort ihrer Umgebung Energie, wenn sie ionisiert werden. Analog transportieren Atome, die zu Molekülen rekombinieren, Dissoziationsenergie in Bereiche niedriger Temperatur. Wenn der Ausdruck $\sum_i h_i \vec{j}_i$ mit in den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten eingehen soll, dann erhält man durch Koeffizientenvergleich unter Benutzung von Gl. 2.24 bei Vernachlässigung von Thermodiffusion, Druckdiffusion und äußeren Kräften

$$\lambda_i^{\text{react}} = - \frac{\rho Y_i h_i}{M X_i} \sum_{k=1}^{N_g} M_k D_{ik} \frac{dX_k}{dT} . \quad (2.73)$$

2.4.6 Vereinfachte Transportmodelle

Bei sehr rechenzeitintensiven numerischen Simulationen verzichtet man häufig komplett auf die Berechnung der Multikomponenten-Transportkoeffizienten und benutzt statt dessen empirische Formeln (Mischungsregeln), die sich numerisch zwar sehr schnell ausführen lassen, deren Genauigkeit allerdings schlechter ist.

Diffusion

Die *effektiven Diffusionskoeffizienten* der Mischung [Ste74]

$$D_i^M = \frac{1 - Y_i}{\sum_{k \neq i} X_k / [D_{ik}]_1} \quad (2.74)$$

lassen sich sehr einfach aus den binären Diffusionskoeffizienten bestimmen.

Thermodiffusion

Die Berechnung der Thermodiffusionskoeffizienten [CH49] läßt sich erheblich vereinfachen, wenn man näherungsweise ein Gemisch als eine binäre Mischung eines Stoffes mit einer Mischung aller anderen Stoffe betrachtet [War77]. In diesem Fall sind die *Thermodiffusionskoeffizienten*

$$D_i^T = \left(\rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^M \right) \frac{1 - Y_i}{1 - X_i} \sum_{k \neq i}^{N_g} \frac{1}{2} \frac{M_i - M_k}{M_i + M_k} X_i X_k R_{ik}^* \quad (2.75)$$

proportional zu den effektiven Diffusionskoeffizienten der Mischung und den dimensionslosen Thermodiffusionsverhältnissen

$$R_{ik}^* = \frac{15(2A_{ik}^* + 5)(6C_{ik}^* - 5)}{A_{ik}^*(16A_{ik}^* - 12B_{ik}^* + 55)} \quad , \quad (2.76)$$

die wiederum von den reduzierten Stoßintegralen abhängen. Bei der Herleitung wird allerdings davon ausgegangen, daß die molaren Massen M_i und M_k nicht stark voneinander abweichen [Win50]:

$$1 \leq M_i/M_k < 1,35 \quad \text{für} \quad M_i \geq M_k \quad . \quad (2.77)$$

Diffusionsfluß

Wenn diese Mischungsregeln benutzt werden, dann vereinfacht sich der Diffusionsfluß (Gl. 2.24) zu

$$\vec{j}_i = - \left(\rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^M \right) \text{grad} X_i - \frac{D_i^T}{T} \text{grad} T \quad , \quad (2.78)$$

wenn man Druckdiffusion und äußere Kräfte vernachlässigt. Damit die Nebenbedingung in Gl. 2.29 erfüllt ist, müssen die Diffusionsflüsse gegebenenfalls korrigiert werden, wobei komponentenweise (für jede Raumrichtung)

$$j_i^{\text{korrr}} = j_i - Y_i \sum_{k=1}^{N_g} j_k \quad (2.79)$$

angewendet wird.

Viskosität und Wärmeleitfähigkeit

Für die Viskosität und den translatorischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten lassen sich einfache Mischungsregeln ($\mu = \{\eta, \lambda^{\text{trans}}\}$) [MTS67]

$$\mu = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^{N_g} X_i [\mu_i]_1 + \left(\sum_{i=1}^{N_g} \frac{X_i}{[\mu_i]_1} \right)^{-1} \right] \quad (2.80)$$

verwenden, die allerdings mit einem Fehler von etwa 10 - 20 % behaftet sind. Wenn eine größere Genauigkeit (5 - 10 %) gefordert wird, benutzt man häufig die Formeln

$$\mu = \sum_{i=1}^{N_g} \frac{[\mu_i]_1}{1 + \xi_i^\mu \sum_{k \neq i}^{N_g} X_k \Phi_{ik}} \quad (2.81)$$

mit

$$\Phi_{ik} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_k} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{[\mu_i]_1}{[\mu_k]_1} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_k} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (2.82)$$

und

$$\xi_i^\mu = \begin{cases} 1/X_i & : \mu = \eta & [\text{Wil50}] \\ 1,065 & : \mu = \lambda^{\text{trans}} & [\text{MS58}] \end{cases} \quad (2.83)$$

Des weiteren werden in dieser Arbeit Mischungsregeln, welche die Form einer ζ -Norm haben [EG94],

$$\mu = \left(\sum_{i=1}^{N_g} X_i ([\mu_i]_1)^\zeta \right)^{1/\zeta}, \quad (2.84)$$

verwendet. Der Parameter ζ kann je nach der Art des Transportkoeffizienten (Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit) und des betrachteten Systems (Spezieszusammensetzung, Temperatur- und Druckbereich) angepaßt werden.

Beitrag chemischer Reaktionen

Der Beitrag der chemischen Reaktionen zum Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten (Gl. 2.73) ergibt sich in diesem einfachen Transportmodell zu

$$\lambda_i^{\text{reac}} = \left(\rho \frac{Y_i}{X_i} D_i^{\text{M}} \right) h_i \frac{dX_i}{dT} \quad (2.85)$$

Der Beitrag innerer Freiheitsgrade zum Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten wird wie im Multikomponenten-Modell mit Hilfe der Hirschfelder-Eucken-Korrektur vorgenommen.

2.4.7 Reduzierte Stoßintegrale

Stoßintegrale enthalten Informationen über die Dynamik des binären Stoßes und können als gemittelte Stoßwirkungsquerschnitte verstanden werden. Sie werden benötigt, um Transportkoeffizienten zu berechnen. Reduzierte Stoßintegrale

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{1}{(s+1)!} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^{s+1/2}} \int_0^{\infty} E^{s+1/2} Q^{(l)*}(E) f(E) dE \quad (2.86)$$

stellen einen dimensionslosen Korrekturfaktor dar, der die Abweichung vom Potentialmodell harter Kugeln beschreibt, d.h., das Modell harter Kugeln führt zu $\Omega^{(l,s)*} = 1$, unabhängig von der Temperatur. Die Mittelung über die Wirkungsquerschnitte erfolgt unter Benutzung der Maxwell-Verteilung $f(E) = f^{(0)}(E)$ (Gl. 2.23). Die Indizes (l, s) kommen von den Sonine-Polynomen bei der Herleitung der reduzierten Stoßintegrale über die Boltzmann-Gleichung mit Hilfe der Variationsrechnung [HCB64, CC70]. Der Stoßwirkungsquerschnitt

$$Q^{(l)}(E) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos^l \chi) b db \quad (2.87)$$

ist als Integral über eine Funktion des Ablenk winkels χ definiert, wobei b den Stoßparameter bezeichnet. Beim reduzierten Stoßquerschnitt

$$Q^{(l)*}(E) = \frac{1}{\pi\sigma^2} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1 + (-1)^l}{1 + l} \right]^{-1} \cdot Q^{(l)}(E) \quad (2.88)$$

wird der Stoßquerschnitt durch das Quadrat des Stoßdurchmessers σ dividiert. Für die in vielen Arbeiten verwendeten gemittelten Stoßintegrale gilt der Zusammenhang $\overline{\Omega}^{(l,s)} = \pi\sigma^2 \Omega^{(l,s)*}$. Der Ablenk winkel

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_{\text{M}}}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - (\varphi_{\text{eff}}(r)/E) - (b/r)^2}} \quad (2.89)$$

ist mit dem Wechselwirkungspotential $\varphi(r)$ verknüpft. Der Radikand in Gl. 2.89 stellt gerade die Summe aus kinetischer Energie $E = \mu v_{\text{R}}^2/2$ und effektiver potentieller Energie

$$\varphi_{\text{eff}}(r) = \varphi(r) + \frac{(\mu v_{\text{R}} b)^2}{2\mu r^2} \quad (2.90)$$

dar, wobei das Zentrifugalpotential zum Wechselwirkungspotential addiert wurde. μ ist die reduzierte Masse und v_{R} die Relativgeschwindigkeit der beiden Stoßpartner. Der Mindestabstand r_{M} zwischen den Stoßpartnern ist eine Funktion des

verwendeten Potentialmodells, des Stoßparameters und der kinetischen Energie und durch die Gleichung

$$1 - \frac{\varphi_{\text{eff}}(r_M)}{E} - \left(\frac{b}{r_M}\right)^2 = 0 \quad (2.91)$$

definiert. Dann nämlich ist der Integrand in Gl. 2.89 gerade singulär. Die reduzierten Stoßquerschnitte können aber auch direkt aus den differentiellen Stoßwirkungsquerschnitten $q(E, \chi)$ berechnet werden:

$$Q^{(l)*}(E) = \frac{2}{\sigma^2} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1 + (-1)^l}{1 + l} \right]^{-1} \int_0^\pi q(E, \chi) (1 - \cos^l \chi) \sin \chi \, d\chi \quad (2.92)$$

Höhere Ordnungen der reduzierten Stoßintegrale bezüglich des Index s lassen sich mit Hilfe der Rekursionsformel

$$\Omega^{(l,s+1)*} = \Omega^{(l,s)*} + \frac{T}{s+2} \frac{d\Omega^{(l,s)*}}{dT} \quad (2.93)$$

berechnen. Die reduzierten Stoßintegrale werden in Abhängigkeit der Temperatur als Polynom 4. Grades dargestellt,

$$\Omega^{(l,s)*} = \exp \left\{ a_0 + a_1(\ln T) + a_2(\ln T)^2 + a_3(\ln T)^3 + a_4(\ln T)^4 \right\}, \quad (2.94)$$

wobei auch hier zwei Temperaturbereiche unterschieden werden (vgl. Abschnitt 2.2). Die Differentiation in Gl. 2.93 läßt sich dann leicht ausführen. Dies wird insbesondere bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen (vgl. Abschnitt 3.4.2) ausgenutzt.

2.4.8 Das Stockmayer-Potential

Die Wechselwirkung zwischen neutralen Teilchen wird dominiert von der kurzreichweitigen (r^{-12}), der Van-der-Waals- (r^{-6}) und, falls polare Teilchen vorkommen, der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (r^{-3}). Die zugehörige Potentialfunktion wird parametrisiert. Man erhält das sogenannte Stockmayer-(12,6,3)-Potential, welches eine Erweiterung des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials um die Dipol-Dipol-Wechselwirkung darstellt:

$$\varphi(r)_{\text{ST}} = 4\epsilon_{ik} \left[\left(\frac{\sigma_{ik}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ik}}{r}\right)^6 + \delta \left(\frac{\sigma_{ik}}{r}\right)^3 \right] \quad (2.95)$$

Die Parameter ϵ_{ik} , σ_{ik} lassen sich aus den Lennard-Jones-Parametern ϵ (Potentialtiefe) und σ (Nulldurchgang, Stoßdurchmesser) der reinen Stoffe berechnen, wobei man die Kombinationsregeln [HCB64]

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_k)\xi^{-1/6}, \quad (2.96)$$

$$\epsilon_{ik} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_k} \xi^2 \quad (2.97)$$

mit

$$\xi = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha_i}{\sigma_i^3} \right) \left(\frac{\mu_k^2}{\epsilon_k \sigma_k^3} \right) \sqrt{\frac{\epsilon_k}{\epsilon_i}}, \quad (2.98)$$

$$\delta = \frac{1}{4} \frac{\mu_k^2}{\epsilon_{ik} \sigma_{ik}^3} \quad (2.99)$$

benutzt. Dabei sind α die Polarisierbarkeit (in 10^{-30} m^3) und μ das Dipolmoment (in Debye). Die Indizes beziehen sich auf die Spezies i (unpolares Atom bzw. Molekül) und k (polares Molekül). Der Parameter δ ist ein Maß für die Abweichung vom unpolaren Verhalten und eigentlich winkelabhängig. Bei der numerischen Berechnung wird aber über diese Winkelabhängigkeit integriert, so daß die tabellierten reduzierten Stoßintegrale Funktion von $\delta_{\max} = 2\delta$ und $T^* = k_B T / \epsilon_{ik}$ sind [MM61].

Bei der Wechselwirkung zwischen zwei unpolaren Atomen bzw. Molekülen oder zwei polaren Molekülen gilt $\xi = 1$. Wenn beide Atome bzw. Moleküle unpolar sind, dann gilt außerdem $\delta = 0$. Sind beide Moleküle polar, dann wird der Ausdruck $\mu_i \mu_k$ anstelle von μ_k^2 in Gl. 2.99 verwendet.

In Abb. 2.1 ist der typische Verlauf eines Lennard-Jones-Potentials (Stockmayer-Potential mit $\delta = 0$) dargestellt. Zwischen dem Potentialminimum r_m und dem Stoßdurchmesser gilt der Zusammenhang $r_m = 2^{1/6} \sigma$. Wenn sich im Schwerpunktsystem ein Teilchen mit der relativen kinetischen Energie von beispielsweise ϵ bewegt, dann entspricht der kritische Abstand r_c dem Umkehrpunkt der klassischen Stoßtheorie.

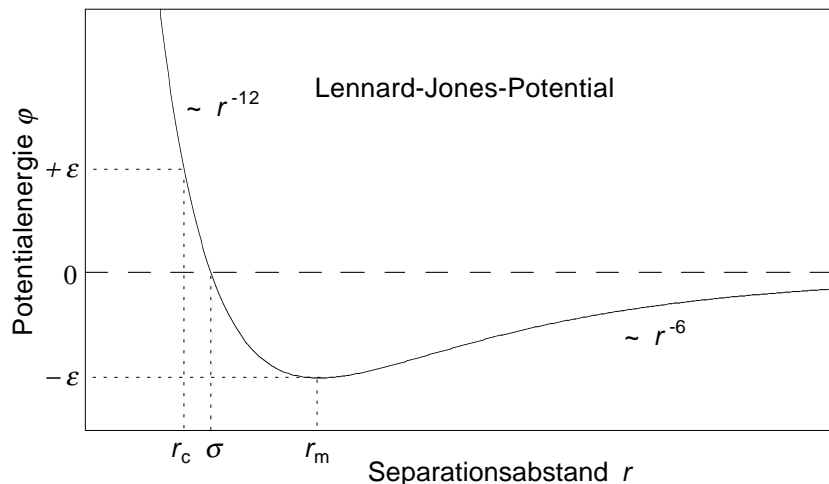


Abbildung 2.1: Typischer Verlauf des Lennard-Jones-Potentials.

2.5 Numerische Lösungsverfahren

Das in Abschnitt 2.1 aufgestellte System von partiellen Differentialgleichungen, die eine kompressible reaktive Strömung in drei Dimensionen beschreiben, soll numerisch gelöst werden. Zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen wird eine Diskretisierung der räumlichen Ableitungen vorgenommen, wodurch ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen entsteht. Dieses wird dann mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens in der Zeit integriert.

Diskretisierung im Raum

Für die räumliche Diskretisierung von partiellen Differentialgleichungen stehen mehrere Verfahren zur Auswahl. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich in finite Differenzenverfahren (FD) und in Verfahren der gewichteten Residuen. Finite Differenzenverfahren zeichnen sich im wesentlichen dadurch aus, daß sie erheblich einfacher zu realisieren sind und auf strukturierten Gittern eine einfache Verwaltung der Gitterpunkte erlauben. Zu den Residuen-Verfahren zählen die Methode der finiten Volumen (FV) und finiten Elemente (FE). Diese Methoden zeichnen sich durch ihre gute Verwendbarkeit bei unstrukturierten oder geometrisch komplizierten Gittern aus [Rie98]. Die Verwaltung der Nachbarschaftsbeziehungen der Knoten und Elemente erfordert allerdings einen erheblichen logistischen Aufwand.

Diskretisierung in der Zeit

Zur zeitlichen Integration der nach der örtlichen Diskretisierung resultierenden gewöhnlichen Differentialgleichungen können sowohl implizite als auch explizite Verfahren verwendet werden. Explizite Verfahren sind einfacher und benötigen pro Rechenschritt bei gleicher Fehlerordnung deutlich weniger Rechenzeit. Bei impliziten Verfahren muß in jedem Rechenschritt die Jacobi-Matrix des Systems berechnet und invertiert werden.

Die Berücksichtigung detaillierter Chemie verursacht eine hohe Steifigkeit des Systems, da die Zeitskalen der Reaktionen sehr unterschiedlich sind. Hinzu kommen auch die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Kinetik durch das Arrhenius-Gesetz. Deshalb wird eine implizite Zeitdiskretisierung gewählt. Faßt man den Lösungsvektor in \vec{s} und alle Terme, die keine Zeitableitung enthalten, in \vec{F} zusammen, dann gilt

$$\mathbf{B} \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} = \vec{F}(\vec{s}, t) \quad , \quad (2.100)$$

wobei \mathbf{B} eine Diagonalmatrix ist, deren i -tes Diagonalelement den Wert 1 bzw. 0 besitzt, wenn die i -te Gleichung des zu lösenden Gleichungssystems eine Differentialgleichung bzw. eine algebraische Gleichung darstellt. Mit Hilfe des Euler-

impliziten Ansatzes wird dieses Gleichungssystem linearisiert, und man erhält

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B} \frac{\vec{s}^{n+1} - \vec{s}^n}{\Delta t} &= \vec{F}(\vec{s}, t)^{n+1} \quad , \\
 &= \vec{F}(\vec{s}, t)^n + \mathbf{F}_{\vec{s}}(\vec{s}^{n+1} - \vec{s}^n) \quad , \\
 \underbrace{\vec{s}^{n+1} - \vec{s}^n}_{\Delta \vec{s}} &= \underbrace{[\mathbf{B} - \Delta t \mathbf{F}_{\vec{s}}]^{-1}}_{\mathbf{M}} \underbrace{\Delta t \vec{F}(\vec{s}, t)^n}_{\vec{b}} \quad ,
 \end{aligned} \tag{2.101}$$

wobei die Jacobi-Matrix $\mathbf{F}_{\vec{s}} = \left. \frac{\partial \vec{F}}{\partial \vec{s}} \right|^n$ die partiellen Ableitungen der Funktion \vec{F} abgeleitet nach \vec{s} zum Zeitpunkt n enthält. Somit erhält man das folgende lineare Gleichungssystem

$$\Delta \vec{s} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \vec{b} \quad , \tag{2.102}$$

welches mit dem impliziten Extrapolationsverfahren LIMEX [DHZ87, DN87] gelöst wird. Die verwendete Methode zur Schrittweiten- und Ordnungskontrolle ist speziell für steife Differential-Algebraische-Gleichungssysteme entwickelt worden. Zur Erhöhung der Ordnung wird jeder Zeitschritt Δt in j Teilschritte mit $\Delta t_j = \Delta t/j$ zerlegt. Für jede Unterteilung wird dann in j Stufen eine Lösung durch Integration bestimmt. Die Extrapolation für eine unendlich feine Unterteilung $\Delta t_j \rightarrow 0$ ergibt dann die gesuchte Lösung für den Zeitschritt Δt . Die Fehlerordnung beträgt dabei höchstens j . Innerhalb der Extrapolation werden Fehlerabschätzungen durchgeführt. Darauf basieren dann die Berechnung einer optimalen neuen Schrittweite für den nächsten Integrationsschritt sowie ein Kriterium für die Neuberechnung der Jacobi-Matrix. Dieses Verfahren ist zwar zunächst sehr aufwendig, da bei j_{\max} Verfeinerungsschritten $\sum_i^{j_{\max}} i$ Teillösungen bestimmt werden müssen. Durch die optimale Wahl der Schrittweite und Ordnung sowie die möglichst häufige Wiederverwendung der Jacobi-Matrix ist es jedoch sehr effektiv.

Kapitel 3

Modellerweiterungen für ionisierte Gase

3.1 Das Plasma

Um von einem Plasma sprechen zu können, muß die Materie zwei Voraussetzungen erfüllen: Es muß zu elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen kommen, und die Anzahl der positiven und negativen Ladungsträger je Volumeneinheit muß ausgeglichen sein (Quasineutralität). Zur Erzeugung des Plasmazustandes wird i.a. eine Energiequelle benötigt, welche die Ionisation bewirkt und diesen Zustand aufrechterhält. Damit ist in vielen Fällen auch eine Aufheizung des Gases auf hohe Temperaturen verbunden, doch darf dies nicht als typische Plasmaeigenschaft angesehen werden.

Plasma-Modelle

Man spricht von einem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (VTG, engl.: complete thermodynamic equilibrium (CTE)), wenn das Gas durch makroskopische Zustandsgrößen, insbesondere durch eine einheitliche Temperatur, beschrieben werden kann.

Im Unterschied zu gewöhnlichen Aggregatzuständen ist es i.d.R. bei einem Plasma nicht möglich, der Materie eine Temperatur zuzuordnen. Zwischen den Gasen des Plasmas besteht kein thermisches Gleichgewicht, weil der Energieaustausch durch Stöße aufgrund der großen Massenunterschiede zwischen Elektronen und Schwerteilchen sehr ineffizient ist [LL94]. Auch wenn sich ein solches Plasma nicht im VTG befindet, können bei genügend hoher Elektronendichte lokal, also in jedem beliebigen kleinen Volumenelement, sowohl die Elektronen als auch die schweren Teilchen in guter Näherung durch die Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung mit den Temperaturen T_e und T beschrieben werden. Die Besetzungszahldichte der angeregten Zustände folgt einer Boltzmann-Verteilung. Die Spezies-Konzentrationen lassen sich bestimmen, wenn man chemisches Gleichgewicht annimmt. Ein solcher Plasmazustand heißt lokales ther-

mododynamisches Gleichgewicht (LTG, engl.: local thermodynamic equilibrium (LTE)) [SW92, BFP94, LM98].

Statt einer einheitlichen Gastemperatur können Atome bzw. Moleküle und Ionen auch unterschiedliche Temperaturen T und T_{ion} gemäß der Maxwell-Verteilung ihrer Geschwindigkeiten haben, so daß man zum Drei-Temperatur-Modell [Spa90] gelangt.

Bei den typischen Bedingungen der Plasmaätzverfahren zur Halbleiterherstellung (geringer Druck und kleiner Ionisationsgrad) verhindert die kontinuierliche Energiezuführung durch die Plasmaquelle sogar den Energieaustausch zwischen den Elektronen, so daß sich selbst diese nicht im Gleichgewicht befinden und deren Verteilungsfunktion (engl.: electron energy distribution function (EEDF)) von der einer Maxwell-Verteilung abweicht [ARW98]. Trotzdem kann man den Elektronen aufgrund ihrer mittleren Geschwindigkeit eine orts- und zeitabhängige Temperatur zuordnen.

Die Debyesche Abschirmlänge

Typische Plasmaeigenschaften treten dann auf, wenn die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Teilchen größer ist als die mittlere freie Weglänge. Die Debyesche Abschirmlänge [SH53]

$$\tilde{\lambda}_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B}{e^2 n_e} \left(\frac{1}{T_e} + \frac{Z_{\text{eff}}}{T_{\text{ion}}} \right)^{-1}} \quad (3.1)$$

ist gegeben durch die Entfernung von einer einzelnen Punktladung, innerhalb der das Potential infolge der Raumladungseffekte benachbarter Ladungen auf ein eitel ($\approx 0,37$) sinkt, und kann als Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung interpretiert werden. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante, e die Elementarladung und n_e die Teilchendichte der Elektronen. Die effektive Ionenladungszahl

$$Z_{\text{eff}} = \frac{1}{n_e} \sum_{i \neq e}^{N_g} n_i Z_i^2 \quad (3.2)$$

ist als mit den Teilchendichten n_i gewichteter Mittelwert über das Quadrat der Ladungszahlen Z_i der Schwerteilchen definiert. Die Summation geschieht zwar über alle Gasphasenspezies N_g , die Ladungszahlen der Neutralteilchen sind jedoch Null. Die Quasineutralitätsbedingung des Plasmas ist erfüllt, wenn in jedem Volumenelement

$$\sum_{i=1}^{N_g} n_i Z_i = 0 \quad (3.3)$$

gilt. In vielen Anwendungen kommen nur einfach geladene positive Ionen vor, so daß aufgrund der Quasineutralitätsbedingung die effektive Ionenladungszahl Eins

wird. Bei der Herleitung der Debye-Länge wird von ruhenden Ladungsträgern ausgegangen, wobei Elektronen und Ionen gleiche Anteile an der Abschirmung haben. Für Ladungen, die sich bewegen, ergibt die genauere Untersuchung im Rahmen der kinetischen Plasmatheorie eine schwächere Abschirmung. So tragen in einem Plasma einheitlicher Temperatur ($T = T_e = T_{\text{ion}}$) die trägen Ionen praktisch nicht zur Abschirmung der Elektronen bei, und es gilt [SW92]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} \quad . \quad (3.4)$$

3.2 Thermodynamik bei höheren Temperaturen

In der numerischen Simulation dissoziierter und ionisierter Luft (vgl. Kap. 6) werden die thermodynamischen Daten der betrachteten Spezies bis zu Temperaturen von 30 000 K benötigt. Die Werte in den JANAF-Tabellen liegen aber nur bis 5 000 K vor (vgl. Abschnitt 2.2). Die thermodynamischen Größen werden deshalb gemäß den Rechenvorschriften der JANAF-Tabellen neu bestimmt, wobei jetzt auch höhergelegene Energieniveaus der Atome, Moleküle und Ionen berücksichtigt werden. Bei dem Modell werden in erster Linie Atome und zweiatomige Moleküle betrachtet. Die Berechnung der thermodynamischen Größen vielatomiger Spezies, die aus mehr als 2 Atomen aufgebaut sind, ist wesentlich komplizierter, hingegen liegen diese bei hohen Temperaturen i.d.R. als Dissoziationsprodukte, also als Atome vor.

In Abb. 3.1 ist exemplarisch am Beispiel des atomaren Stickstoffs der Verlauf der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Kurven sind aus den 14 Polynomkoeffizienten (vgl. Abschnitt 2.2) berechnet worden. Während die alte Berechnung (JANAF-Tabellen) nur den Temperaturbereich von 300 bis 5 000 K mit einer Übergangstemperatur von 1 000 K abdeckt, geht die neue bis 30 000 K, wobei die Übergangstemperatur hier 16 000 K beträgt. In dem vergleichbaren Temperaturbereich bis 5 000 K weicht die neue Berechnung um maximal 3 % von den Werten der alten Berechnung ab. Dies liegt nicht an einer fehlerhaften Berechnung, sondern daran, daß die polynomiale Anpassung an die berechneten Werte nun über einen viel größeren Temperaturbereich geschieht, wodurch diese Anpassung ungenauer wird. Deshalb liegen die Werte von C_p teilweise auch unterhalb der translatorischen Energie von $5/2 R$. Eine einfache Extrapolation der alten polynomiellen Anpassung hätte allerdings zu völlig falschen Werten bei höheren Temperaturen geführt. Die Abnahme der Wärmekapazität bei Temperaturen oberhalb von 26 000 K läßt sich aufgrund von Ionisationseffekten erklären. Bei Annahme der Maxwell-Verteilung und einer Gastemperatur von 30 000 K haben bereits 1 % der Stickstoffatome eine mittlere kinetische Energie, die über der Ionisationsenergie liegt. Mit der Zunahme von

Stickstoffionen ist eine Abnahme der Stickstoffatome verbunden, d.h., die absolute Teilchenzahl sinkt, weil nur die Wärmekapazität des atomaren Stickstoffs und nicht die der Mischung (N , N^+ , e^-) betrachtet wird.

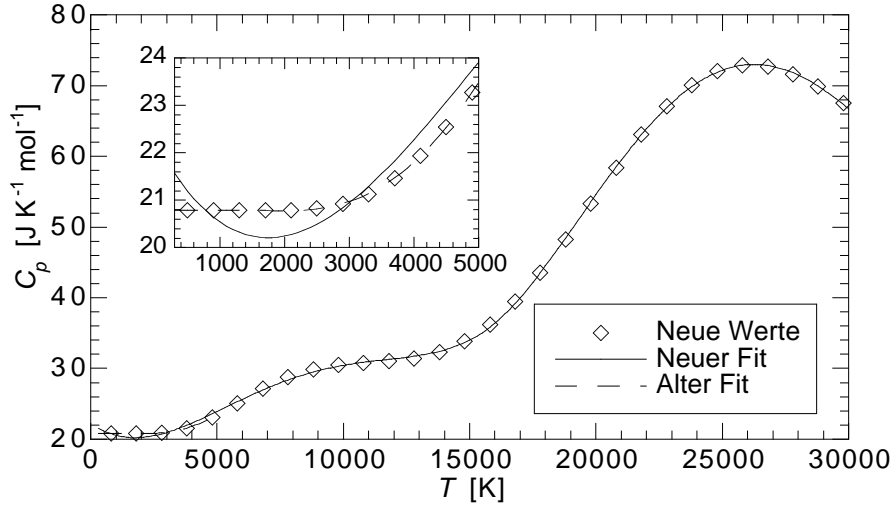


Abbildung 3.1: Molare Wärmekapazität von atomarem Stickstoff als Funktion der Temperatur.

Im folgenden wird kurz das Verfahren vorgestellt, das die Berechnung der thermodynamischen Größen der betrachteten Spezies aus Zustandssummen ermöglicht [VK65, Mü69, CDD⁺85]. Die Zahl der Teilchen $N_{j,i}$ einer chemischen Spezies j , die sich in einem bestimmten Quantenzustand i mit zugehöriger Energie $E_{j,i}$ befinden, folgt der Boltzmann-Statistik

$$\frac{N_{j,i}}{N_j} = \frac{g_{j,i} \exp(-E_{j,i}/(k_B T))}{\sum_{i=1}^{N_{E,j}} g_{j,i} \exp(-E_{j,i}/(k_B T))} \quad (3.5)$$

und hängt somit stark nicht-linear von der Temperatur ab. Das statistische Gewicht $g_{j,i}$ gibt dabei die Entartung des i -ten von insgesamt $N_{E,j}$ Energiezuständen an. Den Nenner in Gl. 3.5 nennt man auch die Zustandssumme Z . Der Speziesindex j wird im folgenden der Übersicht halber weggelassen. Die Zustandssumme läßt sich in translatorische und innere Anteile (elektronische Anregungen, Schwingungen und Rotationen) unterteilen, die als unabhängig voneinander angenommen werden können, weil die zugehörigen Energien unterschiedliche Größenordnungen aufweisen:

$$E = E^{\text{trans}} + E^{\text{elec}} + E^{\text{vib}} + E^{\text{rot}} \quad (3.6)$$

Somit ergibt sich

$$Z = Z^{\text{trans}} \cdot Z^{\text{elec}} \cdot Z^{\text{vib}} \cdot Z^{\text{rot}} \quad (3.7)$$

bzw.

$$Z = Z^{\text{trans}} \cdot \sum_{i=1}^{N_E} Z_i^{\text{elec}} \cdot Z_i^{\text{vib}} \cdot Z_i^{\text{rot}} \quad . \quad (3.8)$$

Der translatorische Anteil läßt sich berechnen, indem man die frei beweglichen N Teilchen in einem Kasten mit Volumen V betrachtet. Die Anteile aufgrund innerer Freiheitsgrade (Rotationen und Schwingungen) werden für zweiatomische Moleküle bestimmt, indem die Modelle des starren Rotators und des harmonischen Oszillators benutzt werden:

$$Z^{\text{trans}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad , \quad (3.9)$$

$$Z_i^{\text{elec}} = g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T) \quad , \quad (3.10)$$

$$Z_i^{\text{vib}} = \frac{1 - \exp(-D_i/k_B T)}{1 - \exp(-U_i/k_B T)} f_{\text{vib}} \quad , \quad (3.11)$$

$$Z_i^{\text{rot}} = \frac{k_B T}{o\Theta_{\text{rot}}} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{o\Theta_{\text{rot}}}{k_B T} \quad , \quad (3.12)$$

wobei h die Plancksche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit ist. ϵ_i gibt die Energie des elektronischen Anregungszustands an. D_i ist die Dissoziationsenergie und $U_i = hc(\omega_i - 2\omega_i x_i)$ die charakteristische Schwingungsfrequenz mit der ersten Fundamentalschwingung ω_i und der Anharmonizität x_i . Der Freiheitsgrad f_{vib} beträgt $3n - 5$ bei linearen Molekülen und $3n - 6$ bei nicht-linearen Molekülen, wobei n die Anzahl der Atome im Molekül angibt. o ist eine Symmetriekonstante, die bei homonuklearen Molekülen 2 und ansonsten 1 beträgt. Des weiteren gilt $\Theta_{\text{rot}} = hc(B - \alpha/2)$ mit der Rotationskonstanten B und der Schwingungs-Rotations-Kopplungskonstanten α .

Bei vielatomigen Spezies mit mehr als 2 Atomen wird vereinfacht der Ausdruck

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{h^3}{16\pi^2 \sqrt{2\pi k_B T I_{\text{ABC}}}} \quad (3.13)$$

benutzt, wobei I_{ABC} das Produkt der Trägheitsmomente um die Symmetrieachsen ist. Weitere Korrekturen bleiben unberücksichtigt. Bei der Berechnung des Anteils der Translation an der Zustandssumme wird das Volumen mit Hilfe des idealen Gasgesetzes (Gl. 2.7) bei Normaldruck p^0 und der Anzahl der Teilchen in einem Mol N_A ausgedrückt.

Aus der Zustandssumme läßt sich die molare freie Energie $F = -RT \ln Z$ berechnen. Die molaren thermodynamischen Größen kann man dann als Funktion von F ausdrücken:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad , \quad (3.14)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + R \quad , \quad (3.15)$$

$$H = F - TS \quad . \quad (3.16)$$

3.3 Reaktionskinetik ionisierter Spezies

Die Geschwindigkeitskoeffizienten von Elementarreaktionen, an denen geladene Teilchen beteiligt sind, werden formal genauso behandelt wie in Abschnitt 2.3, nämlich mit Hilfe des erweiterten Arrhenius-Gesetz (Gl. 2.16).

Im Falle von Elektronenstößen bietet sich oft die Möglichkeit, die Geschwindigkeitskoeffizienten aus bekannten Wirkungsquerschnitten $Q(E)$ zu bestimmen:

$$k = \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^{\infty} E^{1/2} Q(E) f(E) dE \quad , \quad (3.17)$$

wobei die temperaturabhängige Maxwell-Verteilung $f(E) = f^{(0)}(E)$ (siehe Gl. 2.23) benutzt wird. Die Arrhenius-Parameter lassen sich bestimmen, wenn man die Funktion $\ln(k(T) \cdot T^{-\beta})$ über $1/T$ aufträgt. Die Aktivierungsenergie läßt sich aus der Steigung der Geraden und der präexponentielle Faktor aus dem Achsenabschnitt ($T \rightarrow \infty$) ablesen. Der Temperaturexponent β wird mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt (vgl. Abschnitt 5.2).

3.4 Transportkoeffizienten ionisierter Spezies

Die Transportkoeffizienten ionisierter Spezies werden formal genauso berechnet wie die der neutralen Spezies, nämlich mit Hilfe von Potentialmodellen. In diesem Kapitel kommt es allerdings zur Anwendung von anderen Potentialfunktionen, weil zwischen geladenen bzw. zwischen geladenen und neutralen Teilchen andere Kräfte dominieren als zwischen Neutralteilchen (vgl. Abschnitt 3.5). Des weiteren genügt die Genauigkeit der ersten Ordnung der CE-Theorie nun nicht mehr, um die Transportkoeffizienten der Elektronen zu bestimmen, weil die Stoßquerschnitte mit Neutralteilchen einer starken Energieabhängigkeit unterliegen. Außerdem ändern sich die Diffusionskoeffizienten der Mischung, weil jetzt äußere Kräfte auf die geladenen Teilchen wirken.

3.4.1 Ambipolare Diffusion

Um geladene Teilchen zu erzeugen und den Plasmazustand aufrechtzuerhalten, wird ein äußeres elektrisches Feld \vec{E}^a benötigt. Bei der Diffusion der Elektronen und Ionen tritt aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen eine Besonderheit auf. Ohne diese Wechselwirkung würden die Elektronen wegen ihrer viel kleineren Masse viel schneller diffundieren als die Ionen. Dadurch würden aber Raumladungen im Plasma entstehen, deren elektrisches Feld \vec{E}^e die Elektronen bremst und die Ionen beschleunigt. Also müssen beide

Teilchenarten mit derselben Diffusionsgeschwindigkeit gemeinsam diffundieren, um die Quasineutralität (Gl. 3.3) des Plasmas aufrechtzuerhalten. Diese Erscheinung heißt ambipolare Diffusion und es gilt

$$\sum_{i=1}^{N_g} n_i Z_i \vec{V}_i = 0 \quad . \quad (3.18)$$

Bei Vernachlässigung von Gravitationseffekten wirkt auf ein Teilchen der Spezies i die Kraft

$$\vec{F}_i = (Z_i e) (\vec{E}^e + \vec{E}^a) \quad . \quad (3.19)$$

Für den elektrischen Stromfluß gilt

$$\vec{J}_e = \sum_{i=1}^{N_g} (Z_i e) n_i \vec{V}_i = \sigma_e \vec{E}^a \quad , \quad (3.20)$$

wobei die *elektrische Leitfähigkeit* der Mischung [Dev66]

$$\sigma_e = \frac{e^2 n}{\rho R T} \sum_{i \neq e}^{N_g} Z_i \left(n_i M_i D_{ei} - \sum_{k=1}^{N_g} Z_k n_k M_k D_{ik} \right) \quad (3.21)$$

sich berechnet, indem man die Gleichungen 3.19, 2.27, 2.28 und 3.3 in Gl. 3.20 einsetzt, die Konzentrations-, Druck- und Temperaturgradienten gegenüber den äußeren Kräften vernachlässigt und \vec{E}^e gleich Null setzt. Das Verschwinden des elektrischen Feldes \vec{E}^e ist gleichbedeutend mit einer Korrektur der Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten:

$$\tilde{D}_{ij} = D_{ij} - \frac{\alpha_i}{\beta} \sum_{k=1}^{N_g} Z_k D_{jk} \quad , \quad (3.22)$$

$$\tilde{D}_i^T = D_i^T - \frac{\alpha_i}{\beta} M_i \sum_{k=1}^{N_g} \frac{Z_k D_k^T}{M_k} \quad (3.23)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\alpha_i = \sum_{k=1}^{N_g} Y_k Z_k D_{ik} \quad \text{und} \quad \beta = \sum_{i=1}^{N_g} Z_i \alpha_i \quad , \quad (3.24)$$

die nun anstelle der gewöhnlichen Koeffizienten in Gl. 2.27 benutzt werden. Für den Vektor \vec{d}_k wird dann entsprechend

$$\vec{d}_k = \text{grad } X_k + (X_k - Y_k) \text{grad } (\ln p) - \frac{(e Z_k)}{k_B T} X_k \vec{E}^a \quad (3.25)$$

gesetzt [Mur93]. Die elektrische Leitfähigkeit (Gl. 3.21) vereinfacht sich, wenn man ausnutzt, daß die Elektronenmasse wesentlich geringer als die Masse der Ionen ist und die Bedingung $D_{ii} = 0$ verwendet:

$$\sigma_e = \frac{e^2 n}{\rho R T} \sum_{i=1}^{N_g} Z_i n_i M_i D_{ei} \quad . \quad (3.26)$$

Vereinfachtes Transportmodell

Im vereinfachten Transportmodell werden aufgrund einer einfachen Abschätzung [MM88] die effektiven Diffusions- bzw. Thermodiffusionskoeffizienten der Ionen mit dem Faktor Zwei multipliziert:

$$\tilde{D}_i^M \approx 2D_i^M \quad \text{und} \quad \tilde{D}_i^T \approx 2D_i^T \quad \text{für} \quad i = \text{ion} \quad . \quad (3.27)$$

Der Thermodiffusionskoeffizient der Elektronen berechnet sich aus der Nebenbedingung (Gl. 2.29):

$$\tilde{D}_e^T = - \sum_{i \neq e}^{N_g} \tilde{D}_i^T \quad . \quad (3.28)$$

Für die Elektronen läßt sich kein Diffusionskoeffizient angeben, der die ambipolaren Effekte beschreibt, sondern es wird direkt der Diffusionsfluß der Elektronen aus der Bedingung Gl. 3.18 berechnet:

$$\vec{j}_e = \sum_{i \neq e}^{N_g} Z_i \frac{M_e}{M_i} \vec{j}_i \quad . \quad (3.29)$$

Die elektrische Leitfähigkeit (Gl. 3.21) vereinfacht sich zu

$$\sigma_e = \frac{e^2 X_e}{m_e k_B T} \left(\rho \frac{Y_e}{X_e} D_e^M \right) \quad . \quad (3.30)$$

3.4.2 Erweiterungen für Elektronen

Devoto hat mit seinen Rechnungen [Dev66, Dev67b] gezeigt, daß die Transportkoeffizienten ionisierter Spezies erst bei höheren Ordnungen (dritte oder vierte) der CE-Theorie konvergieren. Grund hierfür sind die Wirkungsquerschnitte zwischen Elektron und Neutralteilchen (Ramsauer Effekt, vgl. Abschnitt 3.5.4). Da der numerische Aufwand für die Berechnung der Transportgrößen mit der Ordnung der CE-Theorie stark ansteigt, werden höhere Ordnungen nur bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit, Selbstdiffusion und Thermodiffusion der Elektronen verwendet, weil hier Vereinfachungen möglich sind. Dagegen wird die Viskosität der Mischung, die Diffusionskoeffizienten und die polynären Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Schwerteilchen weiterhin in erster Ordnung bestimmt. Dies ist auch physikalisch sinnvoll, weil die Translation der Elektronen bei hohen Temperaturen den größten Beitrag zum Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten liefert (vgl. Abschnitt 6.4).

Eine vereinfachte Formulierung [Dev67a] basiert darauf, daß sich bei Elektronen-Schwerteilchen-Stößen in erster Linie der Impuls der Elektronen ändert, während sich die Elektronenenergie, der Schwerteilchenimpuls sowie die Schwerteilchenenergie kaum ändern. Des weiteren wird ausgenutzt, daß die Masse der Elektronen

sehr viel kleiner ist als die der Schwerteilchen. Mit dieser Formulierung hat Devoto für ionisiertes Argon hinsichtlich Genauigkeit zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Die Modellgleichungen lauten wie folgt:

$$[D_{ee}]_2 = \frac{3n_e\rho}{2nm_e} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m_e}} \frac{1}{q^{00} - (q^{01})^2/q^{11}} \quad , \quad (3.31)$$

$$[D_e^T]_2 = -\frac{15n_e^2}{4} \sqrt{2\pi m_e k_B T} \frac{1}{q^{01} - q^{00}q^{11}/q^{01}} \quad , \quad (3.32)$$

$$[\lambda_e]_3 = \frac{75n_e^2 k_B}{8} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m_e}} \frac{1}{q^{11} - (q^{12})^2/q^{22}} \quad (3.33)$$

mit

$$q^{00} = 8 \sum_{j \neq e}^{N_g} n_e n_j \overline{\Omega}_{ej}^{(1,1)} \quad , \quad (3.34)$$

$$q^{01} = 8 \sum_{j \neq e}^{N_g} n_e n_j \left[\frac{5}{2} \overline{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - 3 \overline{\Omega}_{ej}^{(1,2)} \right] \quad , \quad (3.35)$$

$$q^{11} = 8\sqrt{2}n_e^2 \overline{\Omega}_{ee}^{(2,2)} + 8 \sum_{j \neq e}^{N_g} n_e n_j \left[\frac{25}{4} \overline{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - 15 \overline{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + 12 \overline{\Omega}_{ej}^{(1,3)} \right] \quad , \quad (3.36)$$

$$q^{12} = 8\sqrt{2}n_e^2 \left[\frac{7}{4} \overline{\Omega}_{ee}^{(2,2)} - 2 \overline{\Omega}_{ee}^{(2,3)} \right] + 8 \sum_{j \neq e}^{N_g} n_e n_j \left[\frac{175}{16} \overline{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{315}{8} \overline{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + 57 \overline{\Omega}_{ej}^{(1,3)} - 30 \overline{\Omega}_{ej}^{(1,4)} \right] \quad , \quad (3.37)$$

$$q^{22} = 8\sqrt{2}n_e^2 \left[\frac{77}{16} \overline{\Omega}_{ee}^{(2,2)} - 7 \overline{\Omega}_{ee}^{(2,3)} + 5 \overline{\Omega}_{ee}^{(2,4)} \right] + 8 \sum_{j \neq e}^{N_g} n_e n_j \left[\frac{1225}{64} \overline{\Omega}_{ej}^{(1,1)} - \frac{735}{8} \overline{\Omega}_{ej}^{(1,2)} + \frac{399}{2} \overline{\Omega}_{ej}^{(1,3)} - 210 \overline{\Omega}_{ej}^{(1,4)} + 90 \overline{\Omega}_{ej}^{(1,5)} \right] \quad . \quad (3.38)$$

Mit dieser Berechnung der Thermodiffusion der Elektronen vermeidet man außerdem das Problem großer Massendifferenzen zwischen ihnen und Schwerteilchen (siehe Gl. 2.77 in Abschnitt 2.4.6).

3.5 Wechselwirkungen der Teilchen im Plasma

Die langreichweitigen Kräfte zwischen den Teilchen des Plasmas kann man in elektrostatische, Polarisations- und Dispersionskräfte unterteilen. Des weiteren müssen kurzreichweitige Kräfte zwischen den Teilchen berücksichtigt werden.

Die elektrostatischen Kräfte beruhen auf Wechselwirkungen zwischen den permanenten elektrischen Multipolen der Teilchen. Polarisationskräfte (Induktions-

kräfte) kommen von der Wechselwirkung der Ladung des Ions (bzw. den permanenten Multipolmomenten) mit den induzierten Multipolmomenten des neutralen Teilchens. Bei den Dispersionskräften (Van-der-Waals-Kräfte) werden Wechselwirkungen zwischen fluktuierenden Multipolen und den Momenten, welche sie erzeugen, untersucht.

Bei Annäherung von zwei Teilchen überlappen deren Elektronenwellenfunktionen, was zu Störungen wegen der Einhaltung des Pauli-Prinzips führt, und somit kommen kurzreichweitige repulsive Kräfte (Überlapp- oder Austauschkräfte) zwischen den Teilchen zustande.

3.5.1 Neutrale Teilchen

Bei reduzierten Temperaturen $T^* > 10$ beschreibt das Stockmayer-Potentialmodell (vgl. Abschnitt 2.4.8) den Stoß zwischen zwei neutralen Teilchen nicht mehr sehr gut [BBKM87]. In erster Linie sind Teilchen mit geringen Massen betroffen, da sich diese bei entsprechend großen kinetischen Energien sehr nahe kommen und der repulsive r^{-12} -Term des Stockmayer-Potentials die Abstößungsenergien überschätzt (siehe Abb. 3.2). Stattdessen liefert das Born-Mayer-Potential [BM32]

$$\varphi(r)_{\text{BM}} = W_{ik} \exp(-r/b_{ik}) \quad (3.39)$$

mit den Parametern W und b nicht nur für kleine Separationsabstände, sondern auch für einen recht großen Bereich sehr genaue Ergebnisse [MM88]. Die Kombinationsregeln der Parameter lauten [Gil68]:

$$b_{ik} = \frac{1}{2}(b_i + b_k) \quad , \quad (3.40)$$

$$W_{ik}^{2b_{ik}} = \left(\frac{W_i}{b_i}\right)^{b_i} \left(\frac{W_k}{b_k}\right)^{b_k} \quad . \quad (3.41)$$

Für dieses Potential sind die reduzierten Stoßintegrale ebenfalls vorberechnet worden [Mon59], und zwar in Abhängigkeit der Parameter $a_{ik} = \ln(W_{ik}/k_{\text{B}}T)$ und b_{ik} .

In Abb. 3.2 sind sowohl das Lennard-Jones- als auch das Born-Mayer-Potential für die Wechselwirkung zwischen zwei Stickstoffatomen dargestellt. Der Separationsabstand r_1 entspricht gerade einer reduzierten Temperatur von 10 bei einem zentralen Stoß. r_2 entspricht bei gleichen Annahmen einer Temperatur von 30 000 K. Man sieht deutlich, daß bei kleineren Separationsabständen der Unterschied zwischen den Potentialfunktionen immer größer wird.

Die reduzierten Stoßintegrale der Wechselwirkung neutraler Teilchen werden aus der Überlagerung des Stockmayer- und des Born-Mayer-Potentials gebildet

$$\Omega^{(l,s)*}(T) = w(T)\Omega_{\text{BM}}^{(l,s)*}(T) + (1 - w(T))\Omega_{\text{ST}}^{(l,s)*}(T) \quad , \quad (3.42)$$

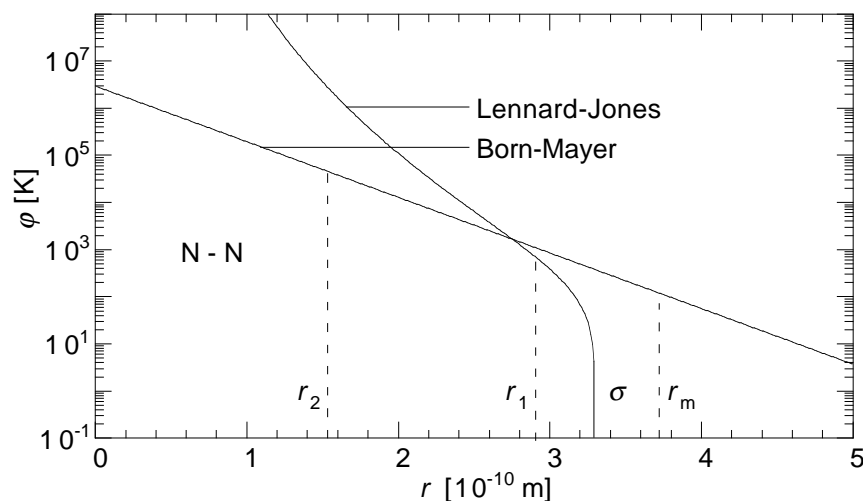


Abbildung 3.2: Lennard-Jones- und Born-Mayer-Potentialfunktionen für die Wechselwirkung zwischen zwei Stickstoffatomen.

wobei als Gewichtungsfunktion die logistische Tangenshyperbolicus-Funktion

$$w(T) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh[\tau(T - \tilde{T})] \right) \quad (3.43)$$

benutzt wird. Die Werte $\tau = 1/\tilde{T}$ und $\tilde{T} = 10(\epsilon/k_B)$ glätten die Funktion im Übergangsbereich ($T^* = 10$), ohne dabei sensitive Auswirkungen auf das Ergebnis zu haben. Ein ähnliches Verfahren haben Aquilanti *et al.* [ALPV88] benutzt, wobei sie in ihrer Arbeit eine flexible Potentialfunktion als Überlagerung von Born-Mayer-, Morse- und Dispersionspotential erhalten, wenn eine spezielle Kosinus-Funktion als Gewichtungsfunktion verwendet wird.

In Abb. 3.3 ist das überlagerte reduzierte Stoßintegral zwischen zwei Stickstoffatomen in Abhängigkeit der Temperatur im Vergleich zu den Stoßintegralen der reinen Potentiale dargestellt. Die Übergangstemperatur \tilde{T} beträgt beim atomaren Stickstoff 714 K, d.h., bei dieser Temperatur ist der Wert der Gewichtungsfunktion 0,5. Bei Temperaturen unterhalb von 714 K ist der Anteil des Lennard-Jones-Potentials größer als der Anteil des Born-Mayer-Potentials, und somit liegt die zusammengesetzte Funktion näher am Lennard-Jones-Potential. Analoges gilt für den Anteil des Born-Mayer-Potentials bei Temperaturen oberhalb von 714 K. Die aus dem Lennard-Jones-Potential berechneten reduzierten Stoßintegrale sind nur bis zu reduzierten Temperaturen von 100 tabelliert. Dies entspricht einer realen Temperatur von 7140 K. Bei höheren Temperaturen wird keine Extrapolation vorgenommen, sondern der Einfachheit halber der Wert des Stoßintegrals bei 7140 K benutzt. Bei diesen hohen Temperaturen ist nämlich der Anteil des Lennard-Jones-Potentials am überlagerten reduzierten Stoßintegral vernachlässigbar, da die Gewichtungsfunktion praktisch gleich Eins ist.

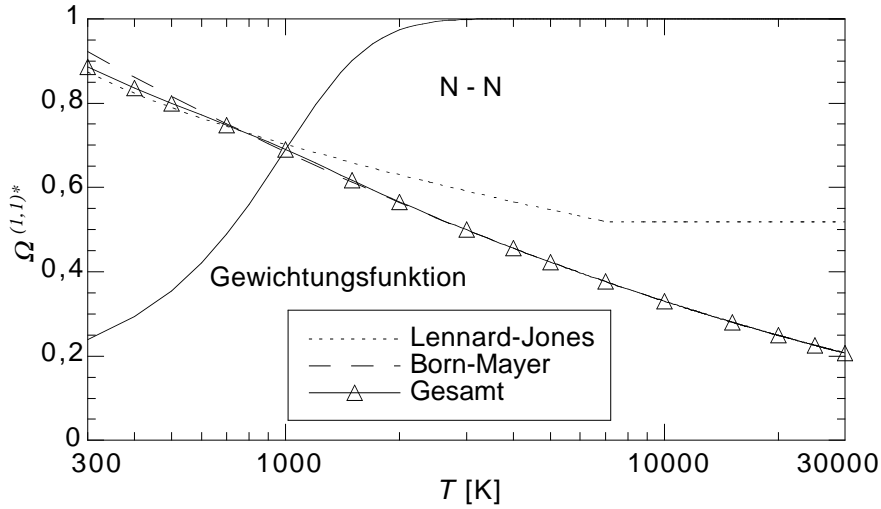


Abbildung 3.3: Reduzierte Stoßintegrale für die Wechselwirkung zwischen zwei Stickstoffatomen.

3.5.2 Geladene Teilchen

Zwischen geladenen Teilchen wirken langreichweitige elektrostatische Kräfte, die sich bei Punktladungen aus dem Coulomb-Potential berechnen lassen. Die Stöße zwischen diesen geladenen Teilchen können nur in Grenzfällen als Zweierstöße angesehen werden, i.d.R. handelt es sich um Vielteilchenstöße, die allerdings näherungsweise wie aufeinanderfolgende Zweiteilchenstöße behandelt werden können [SW92]. Da das Plasma quasineutral ist, werden die Ladungen abgeschirmt. Beispielsweise zieht ein positiv geladenes Ion Elektronen an, während es andere positiv geladenen Ionen abstößt. Im Mittel ist es von einer negativen Raumladungswolke umgeben, die seine Ladung nach außen hin abschirmt und damit die Reichweite der elektrostatischen Kraft begrenzt. Als Wechselwirkungspotential dient in diesem Fall das Debye-Hückel-Potential

$$\varphi(r)_{\text{DH}} = \frac{(Z_i e)(Z_k e)}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-r/\lambda_D) \quad . \quad (3.44)$$

Die reduzierten Stoßintegrale sind je nach Wechselwirkung (repulsiv oder attraktiv) in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur

$$T^* = \frac{4\pi\epsilon_0}{|(Z_i e)(Z_k e)|} \lambda_D k_B T \quad (3.45)$$

berechnet worden [MMS67]. Die reduzierte Temperatur hängt über die Debye-Länge λ_D (Gl. 3.4) von der Teilchendichte der Elektronen und der Temperatur ab. Bei der Berechnung der binären Transportkoeffizienten (vgl. Abschnitt 2.4.4) wird $\sigma = \lambda_D$ gesetzt.

Bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in dritter Ordnung (vgl. Abschnitt 3.4.2) werden auch höhere Ordnungen der Stoßintegrale zwischen Elektronen und Ionen benötigt. Diese sind nicht tabelliert, sondern statt dessen wird eine analytische Lösung der Stoßintegrale für das Debye-Hückel-Potential benutzt. Für den reduzierten Stoßwirkungsquerschnitt wird der Ausdruck

$$Q^{(l)*}(E) = 2l(l+1)x^2(E/k_B T)^2 \left[\ln \left(\frac{k_B T}{xE} \right) - l/2 - C + \ln 2 \right] \quad (3.46)$$

für $l = 1, 2$ verwendet [Lib59]. Es gilt $x = b_0/2\lambda_D$ mit dem mittleren dichtesten Stoßabstand

$$b_0 = \frac{|(Z_i e)(Z_k e)|}{2 \cdot 4\pi\epsilon_0 k_B T} \quad (3.47)$$

C ist die Euler-Zahl. Zu beachten ist allerdings, daß in der Original-Formulierung von Liboff die Debye-Länge gemäß Gl. 3.1 verwendet wird, während Devoto in seiner Arbeit [Dev67b] zwar auch die analytischen Lösungen von Liboff benutzt, aber die Debye-Länge nach Gl. 3.4 berechnet. Auf diesen Unterschied wird in Abschnitt 5.3 noch näher eingegangen. Durch Integration von Gl. 2.86 unter Verwendung der Maxwell-Verteilung erhält man [BR89, CGLG98]

$$\Omega^{(l,s)*} = 8 \frac{l(l+1)}{s(s+1)} x^2 \left[\ln \left(\frac{1}{x} \right) - l/2 - C + \Psi(s) \right] \quad l = 1, 2 \quad (3.48)$$

mit der Digamma-Funktion

$$\Psi(s) = -C + \sum_{i=1}^{s-1} \left(\frac{1}{i} \right) \quad (3.49)$$

3.5.3 Neutralteilchen und Ionen

Der Einfachheit halber werden neutrale unpolare Atome bzw. Moleküle und kleine Ionen betrachtet, deren Ladungsschwerpunkte mit den Massenschwerpunkten zusammenfallen, weil dann die Polarisierbarkeit als isotrop angenommen werden kann. Zwischen Neutralteilchen und Ionen wirken sowohl Polarisationskräfte (r^{-4} und r^{-6}) als auch Dispersionskräfte (r^{-6}) und kurzreichweitige Kräfte (r^{-n}). Elektrostatische Kräfte werden nicht betrachtet, d.h., die Wechselwirkung zwischen der Ladung des Ions und dem permanenten Dipolmoment eines polaren Moleküls bleibt unberücksichtigt. Das Wechselwirkungspotential läßt sich durch geeignete Parametrisierung als $(n, 6, 4)$ -Potential darstellen:

$$\varphi(r)_{n64} = \frac{n\hat{\epsilon}}{n(3+\gamma) - 12(1+\gamma)} \cdot \left[\frac{12}{n}(1+\gamma) \left(\frac{\hat{r}_m}{r} \right)^n - 4\gamma \left(\frac{\hat{r}_m}{r} \right)^6 - 3(1-\gamma) \left(\frac{\hat{r}_m}{r} \right)^4 \right] \quad (3.50)$$

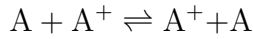
mit dem Potentialminimum $\hat{\epsilon}$, der Position des Minimums \hat{r}_m , d.h. $\varphi(\hat{r}_m) = -\hat{\epsilon}$, und einem dimensionslosen Parameter

$$\gamma = \frac{(2/Z_i^2)(C_{6,ik}/e^2) + \alpha_{q,k}}{\alpha_k \hat{r}_m^2} \quad , \quad (3.51)$$

der die relative Stärke der r^{-6} - und r^{-4} -Anziehungsenergien charakterisiert. Dabei sind C_6 der Dispersionskoeffizient und α_q die Quadrupol-Polarisierbarkeit, i bezeichnet das Ion und k das neutrale Teilchen. Für dieses Potential sind die entsprechenden reduzierten Stoßintegrale in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $T^* = k_B T / \hat{\epsilon}$ und von den Parametern γ und $n = \{8, 12, 16\}$ tabelliert [VMMF75].

Resonanter Ladungstransfer

Zwischen dem ungeladenen Atom bzw. Molekül und dem zugehörigen Ion kommt es zu einem resonanten Ladungstransfer (engl.: resonant charge transfer), d.h., es findet die Reaktion



statt. Dieser quantenmechanische Symmetrieeffekt kann einen starken Einfluß auf die reduzierten Stoßintegrale haben (vgl. Abschnitt 6.4). Gemäß der klassischen Stoßtheorie kann man annehmen, daß das Teilchen A bei einem Stoß mit Teilchen A^+ normalerweise (also ohne Ladungstransfer) um den Winkel χ abgelenkt wird. Im Falle des resonanten Ladungstrfers beträgt dieser Winkel dann $\pi - \chi$ (siehe Abb. 3.4).

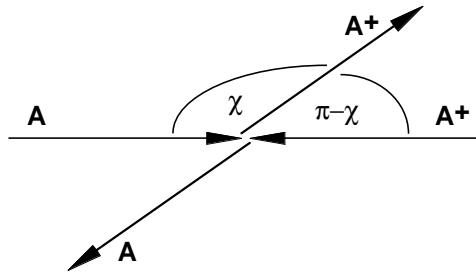


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines binären Stoßes mit Ladungstransfer.

Aufgrund der Eigenschaft der Kosinus-Funktion [$\cos^l(\pi - \chi) = (-1)^l \cos(\chi)$] liefert der resonante Ladungstransfer allerdings nur bei ungeraden Werten von l einen Beitrag zu den reduzierten Stoßintegralen (vgl. Gl. 2.92), d.h., die Viskositäts- und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der reinen Stoffe bleiben unberührt, während die binären Diffusionskoeffizienten verringert werden. Nach der klassischen Stoßtheorie gilt $Q_{\text{kor}}^{(l)}(E) = Q^{(l)}(E) + 2Q_{\text{rct}}(E)$. Die Wirkungsquerschnitte

des resonanten Ladungstransfers lassen sich sehr gut approximieren, indem der Zusammenhang

$$\sqrt{Q_{\text{rct}}(E)} = A_{\text{rct}} - B_{\text{rct}} \ln(E/k_{\text{B}}) \quad (3.52)$$

benutzt wird. Die Anpassungskonstanten A_{rct} und B_{rct} werden so bestimmt, daß die Abweichung von den experimentellen bzw. theoretischen Werten minimal ist. In Abb. 3.5 sind die Wirkungsquerschnitte des resonanten Ladungstransfers in Abhängigkeit der Energie am Beispiel Argon dargestellt, wobei experimentell bestimmte Werte [NW66] und theoretisch berechnete Werte [Phe91,SI91] benutzt wurden. Die Anpassung wurde anhand der Werte von Phelps vorgenommen.

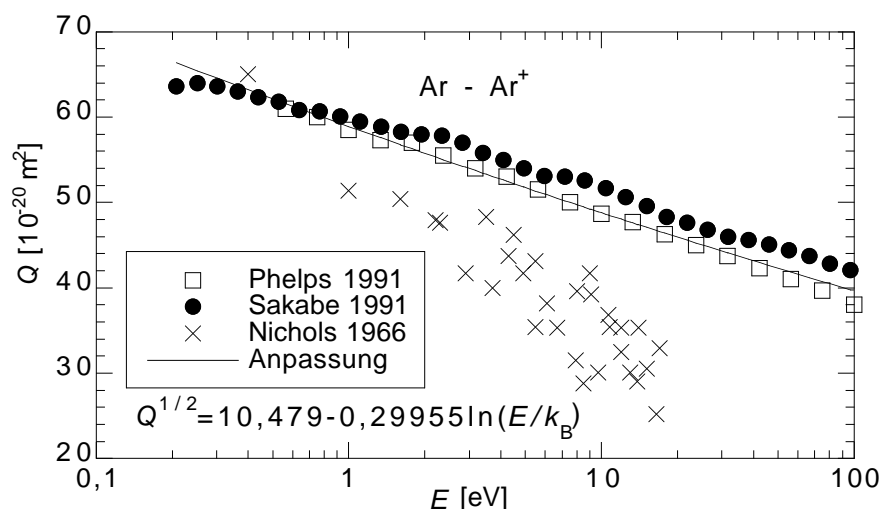


Abbildung 3.5: Stößquerschnitte des resonanten Ladungstransfers von Ar-Ar⁺ als Funktion der Energie.

Die Integration von Gl. 2.88 ist analytisch ausführbar, wenn man Gl. 3.52 in sie einsetzt, und man erhält als Lösung

$$\Omega_{\text{rct}}^{(1,1)*} = \frac{1}{\pi\sigma^2} \left\{ [A_{\text{rct}} - B_{\text{rct}} (\Psi(3) + \ln T)]^2 + \Psi'(3) B_{\text{rct}}^2 \right\} \quad (3.53)$$

mit der Digamma-Funktion $\Psi(3) = -C + 3/2$, der Trigamma-Funktion $\Psi'(3) = \pi^2/6 - 5/4$ und der Euler-Zahl C .

Für $T^* > 10$ wird auch hier das Born-Mayer-Potential zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Ionen und Neutralteilchen verwendet (vgl. Abschnitt 3.5.1). Entsprechend wird auch die gleiche Gewichtungsfunktion benutzt.

3.5.4 Neutralteilchen und Elektronen

Die Berechnung der reduzierten Stoßintegrale zwischen Elektronen und neutralen Teilchen erfolgt nicht mit Hilfe eines einfachen Potentialmodells. Das (n,6,4)-Potential kann nicht benutzt werden, da Elektronen punktförmig sind und der

Polarisierbarkeitsbegriff dann nicht anwendbar ist. Außerdem haben quantenmechanische Beugungseffekte (s.u.) einen großen Einfluß auf die Wechselwirkung. Deshalb werden die reduzierten Stoßintegrale mittels tabellierter differentieller Stoßwirkungsquerschnitte nach Gl. 2.86 und Gl. 2.88 durch numerische Integrationsverfahren berechnet. Teilweise liegen bereits die Stoßwirkungsquerschnitte $Q^{(1)}(E)$ vor. In diesem Fall wird zur Berechnung von $\Omega^{(2,2)*}$ der Einfachheit halber $Q^{(2)} = Q^{(1)}$ gesetzt.

Die gleichen Stoßquerschnitte $Q^{(1)}$ werden auch benutzt, um die Geschwindigkeitskoeffizienten für elastische Stöße zwischen Elektronen und Neutralteilchen zu berechnen (vgl. Kap. 3.3).

Ramsauer-Querschnitte

Wenn die Neutralteilchen harte Kugeln wären, müßten die Stoßquerschnitte unabhängig von der Elektronenenergie sein. Tatsächlich findet man jedoch eine ausgeprägte Energieabhängigkeit, die bei Stößen zwischen zwei Neutralteilchen nicht in diesem Maße auftritt. In Abb. 3.6 sind die Wirkungsquerschnitte von elastischen Elektronenstößen mit Argon [YBP83] und Stickstoff [FP62, PP85] dargestellt. Zum Vergleich sind die Wirkungsquerschnitte von Ar-Ar- und N₂-N₂-Stößen eingezeichnet [Phe91]. Anschaulich läßt sich die starke Variation dieser sogenannten Ramsauer-Querschnitte bei kleinen Elektronenenergien (um 1 eV) dadurch erklären, daß für diese Energien die quantenmechanische De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen von der Größenordnung der Atom- bzw. Moleküldurchmesser ist und deshalb bei der Streuung ausgeprägte Beugungseffekte auftreten.

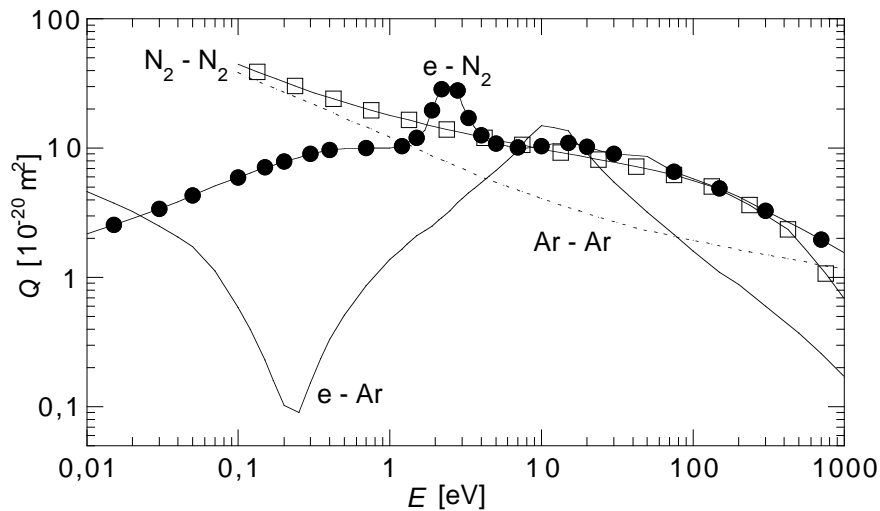


Abbildung 3.6: Ramsauer-Stoßquerschnitte für die elastische Streuung von Elektronen an Argon und Stickstoff in Abhängigkeit von der Elektronenenergie. Zum Vergleich sind auch die Wirkungsquerschnitte von Ar-Ar- und N₂-N₂-Stößen dargestellt.

3.6 Multitemperatur-Modell

Aufgrund der ständigen Energiezufuhr von außen findet kein Energieausgleich zwischen den Elektronen, Ionen und Neutralteilchen statt, und damit muß zur Beschreibung des Gesamtsystems ein Multitemperatur-Modell verwendet werden (vgl. Abschnitt 3.1). Auf molekularer Ebene werden die Wechselwirkungen der Teilchen durch binäre Stöße beschrieben. Die Temperatur ist zwar eine makroskopische Größe, es wird aber so verfahren, als ob jedes Teilchen seine eigene typische speziesabhängige Temperatur besäße. Wenn dann also zwei Teilchen mit unterschiedlicher Temperatur aufeinanderstoßen, dann wird mit einer effektiven Temperatur [Ram93a, Ram93b]

$$T_{ik}^{\text{eff}} = \frac{M_i T_k + M_k T_i}{M_i + M_k} \quad (3.54)$$

gerechnet. Entsprechend muß in allen bisher verwendeten Formeln T durch T_{ik}^{eff} ersetzt werden, wobei natürlich $T_{ii}^{\text{eff}} = T_i$ gilt. Beispielsweise hat dann das ideale Gasgesetz (vgl. Gl. 2.7) die neue Form:

$$p = \rho R \sum_{i=1}^{N_g} \frac{T_i Y_i}{M_i} \quad (3.55)$$

3.7 Vorteil des neuen Transportmodells

In den Abschnitten 2.4, 3.4 und 3.5 wurde das Modell beschrieben, mit dem sich die Transportkoeffizienten von beliebigen ionisierten Gasmischungen berechnen lassen. Als Eingabedaten werden Potentialparameter und physikalische Größen der reinen Stoffe benutzt. Zu jeder neutralen Spezies müssen die Lennard-Jones- und Born-Mayer-Parameter, das Dipolmoment, die Dipol- und Quadrupol-Polarisierbarkeit, der Dispersionskoeffizient und die Rotationsstoßzahl bekannt sein, also insgesamt 9 Werte. Zu jeder ionisierten Spezies werden die Anpassungskonstanten des resonanten Ladungstransfers, die Dipol-Polarisierbarkeit, der Dispersionskoeffizient und die Rotationsstoßzahl benötigt, also insgesamt 5 Werte.

Dieses neue Transportmodell ist einfach und dadurch überaus flexibel. Durch Verwendung von Kombinationsregeln (vgl. auch Kap. 4) sind zur Beschreibung der Transportgrößen nur wenige Eingabedaten notwendig. Addiert man eine neue Spezies zu den N_g bisherigen Gasphasenspezies, dann müssen nur 9 bzw. 5 neue Einträge in die Transportdatenbank eingefügt werden. Dagegen müssen in herkömmlichen Transportmodellen alle sich neu ergebenden binären Abhängigkeiten untersucht werden. Weil deren Zahl $(N_g + 1)N_g/2$ quadratisch mit der Zahl der Spezies ansteigt, ist die Erweiterung dieser herkömmlichen Transportmodelle mit einem erheblichen Aufwand verbunden.

Kapitel 4

Eingabedaten

In diesem Kapitel werden die Eingabedaten des Transportmodells vorgestellt und Möglichkeiten aufgezeigt, mittels einfacher Abschätzungen diese zu ermitteln, wenn keine experimentell oder theoretisch bestimmte Werte für die betrachtete Spezies vorliegen.

4.1 Dipolmomente

Das permanente Dipolmoment eines Stoffes beschreibt die Ladungsverschiebung im Molekül. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes richten sich die Teilchen dann gemäß ihrem Dipolmoment aus. Beim Stoß zwischen neutralen polaren Molekülen (beispielsweise NO) hat die Dipol-Dipol-Wechselwirkung einen starken Einfluß auf die Dynamik des Stoßes.

Bei den Messungen von permanenten Dipolmomenten wird der lineare Stark-Effekt ausgenutzt [Hel82]. Analog zum magnetischen Zeeman-Effekt können auch durch das Anlegen eines starken elektrischen Feldes die Spektrallinien des untersuchten Moleküls bei spektroskopischen Experimenten aufgespalten werden. Dabei ist die Aufspaltung proportional zur elektrischen Feldstärke, wobei die Proportionalitätskonstante das permanente Dipolmoment ist.

4.2 Polarisierbarkeiten

Die Polarisierbarkeit eines Stoffes beschreibt das elektrische Verhalten der Elektronenwolke (in erster Linie der Valenzelektronen) unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes. Dabei wird im unpolaren Atom bzw. Molekül ein Dipolmoment induziert. Bei der Entwicklung dieses induzierten Dipolmomentes bezüglich der Potenzen der elektrischen Feldstärke treten die Polarisierbarkeiten als Proportionalitätskonstanten auf, wobei die Dipol-Polarisierbarkeit α , die

Quadrupol-Polarisierbarkeit α_q und die Oktupol-Polarisierbarkeit α_o die drei niedrigsten Terme darstellen. Polarisierbarkeiten sind sowohl anisotrop als auch frequenzabhängig. In dieser Arbeit wird der Einfachheit halber eine isotrope und statische (frequenzunabhängige) Polarisierbarkeit angenommen, bei der sich die Atome bzw. Moleküle im elektronischen Grundzustand befinden. Diese Beschreibung eignet sich daher besonders gut für sphärisch symmetrische Teilchen (z.B. Atome).

Messungen

Es sind zahlreiche Methoden bekannt, um die Polarisierbarkeit von Stoffen experimentell zu bestimmen [MB77]. Die Polarisierbarkeiten von Atomen und Molekülen, die sich unter normalen Laborbedingungen, d.h. bei Raumtemperatur, im gasförmigen Zustand befinden, lassen sich sehr genau bestimmen, indem die dielektrische Konstante, die proportional zu α ist, in schwachen elektrischen Feldern direkt gemessen wird. Stoßwellenexperimente werden in Kombination mit optischen Meßverfahren benutzt, um den Brechungsindex von dissoziierten Gasen zu bestimmen, um daraus die Polarisierbarkeit zu berechnen (Clausius-Mosotti-Beziehung). Atomstrahlmethoden werden verwendet, bei dem die Atome durch Anlegen eines transversalen inhomogenen elektrostatischen Feldes aufgrund des induzierten Dipolmoments abgelenkt werden. Die Polarisierbarkeit der Atome ist proportional zu der erfahrenen Ablenkung. Diese Methode wurde nach dem Stern-Gerlach-Experiment entwickelt. Anhand der Spektroskopie an Rydberg-Atomen kann auf die Polarisierbarkeit von Ionen geschlossen werden [BCE88].

Rechnungen

Bei den Rechnungen muß man zwischen semiklassischen und quantenmechanischen unterscheiden. Eine einfache Methode, die Polarisierbarkeit von Atomen zu berechnen, basiert auf der Summation der Oszillatorstärken. Eine andere semiklassische Methode berechnet die Polarisierbarkeit aus einer effektiven Quantenzahl, die vom Ionisationspotential des Atoms abgeleitet ist. Die quantenmechanischen Methoden lassen sich auf die Berechnung der Wellenfunktion des untersuchten Atoms- bzw. Moleküls zurückführen. Das absolute Quadrat der Wellenfunktion kann als Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen interpretiert werden. In vielen Rechnungen wird die Hartree-Fock-Approximation benutzt, welche die Wellenfunktion als antisymmetrisches Produkt von Ein-Elektronen-Spin-Orbitalen darstellt. Mit Hilfe der Störungstheorie können diese Hartree-Fock-Wellenfunktionen gefunden werden. Befindet sich ein Atom in einem gleichförmigen äußeren elektrischen Feld, dann wird die Gesamtenergie dieses Atoms verringert. Die Variationsrechnung wird benutzt, um eine Wellenfunktion zu finden, welche die Gesamtenergie im elektrischen Feld gerade minimiert, um damit den Energieaustausch des Atoms mit dem elektrischen Feld zu berechnen, denn dieser ist gerade proportional zur gesuchten Polarisierbarkeit.

Höhere Ordnungen

Während die Dipol-Polarisierbarkeit von vielen Atomen und Molekülen aufgrund von Messungen und Rechnungen bekannt ist, sind zuverlässige Werte der zugehörigen höheren Momente der Polarisierbarkeit nur selten in der Literatur zu finden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit zwei Methoden zur Abschätzung von α_q und α_o verwendet.

Die Quadrupol-Polarisierbarkeiten der Neutralteilchen lassen sich mit Hilfe des Oszillator-Modells abschätzen, wenn die Dipol-Polarisierbarkeiten bekannt sind [MM88]. Allerdings gilt das Modell nur für kleine Atome und Moleküle:

$$\alpha_q = \frac{3}{2} \alpha^2 \frac{h\nu}{e^2 f} \quad . \quad (4.1)$$

Wenn man die Oszillatorstärke $f = 1$ und die Anregungsenergie $h\nu$ gleich der Ionisationsenergie E_{ion} setzt, dann erhält man

$$\alpha_q [10^{-50} \text{m}^5] = 0,104169 \cdot (\alpha [10^{-30} \text{m}^3])^2 E_{\text{ion}} [\text{eV}] \quad . \quad (4.2)$$

Für das Wasserstoffatom haben Gislason und Rajan [GR77] eine einfache Beziehung zwischen der Quadrupol-Polarisierbarkeit und der Dipol-Polarisierbarkeit gefunden. Sastri *et al.* [SNS84] haben für Edelgase und einige Metalle den Zusammenhang

$$\alpha_q = \exp(c_1 \ln(\alpha) + c_2) \quad (4.3)$$

benutzt und die Anpassungskonstanten c_1 und c_2 für die jeweiligen Stoffe gemäß der Methode kleinster Fehlerquadrate bestimmt. Auch Applequist [App85] hat festgestellt, daß für zahlreiche Atome und Ionen eine Beziehung zwischen höheren Ordnungen der Polarisierbarkeit und der Dipol-Polarisierbarkeit besteht. Gl. 4.3 wird auch in dieser Arbeit verwendet, allerdings werden jetzt die Konstanten c_1 und c_2 universell bestimmt, und das Konzept wird auch auf die Oktupol-Polarisierbarkeit α_o in Abhängigkeit von $\alpha [10^{-30} \text{m}^3]$ angewendet. Trägt man die Polarisierbarkeiten, die in der Arbeit von Koutselos und Mason [KM86] verwendet werden, in einem doppel-logarithmischen Diagramm gegeneinander auf (siehe Abb. 4.1), dann ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} \alpha_q [10^{-50} \text{m}^5] & : c_1 = 1,42957 \quad c_2 = 0,0317141 \quad , \\ \alpha_o [10^{-70} \text{m}^7] & : c_1 = 1,80590 \quad c_2 = 0,8432710 \quad . \end{aligned}$$

4.3 Dispersionskoeffizienten

Die Dispersionsenergie zwischen zwei Molekülen beschreibt die Stärke der Anziehung aufgrund von fluktuierenden Multipolen und den Momenten, welche sie

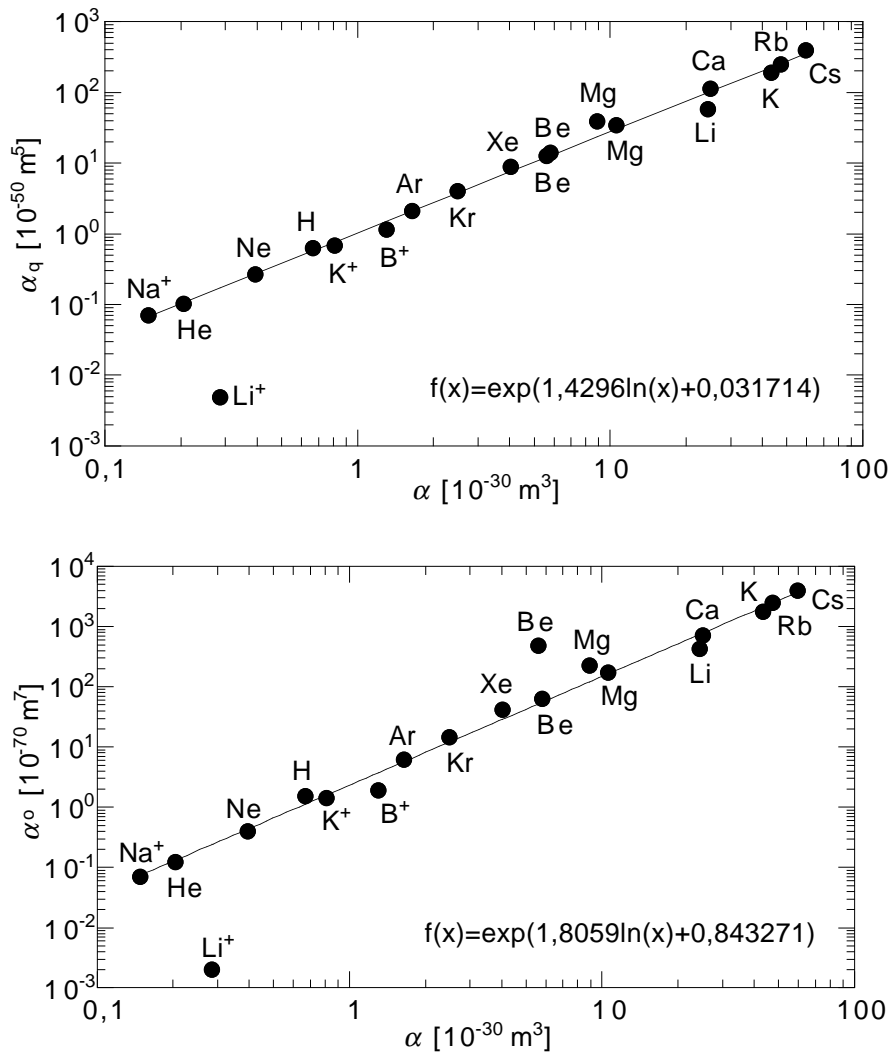


Abbildung 4.1: Beziehung zwischen der Quadrupol-Polarisierbarkeit bzw. der Oktupol-Polarisierbarkeit und der Dipol-Polarisierbarkeit für verschiedene Atome und Ionen.

erzeugen. Dabei kann man die Dispersionsenergie nach Multipolen entwickeln, wobei die induzierter-Dipol-induzierter-Dipol-Wechselwirkung (Van-der-Waals-Wechselwirkung) durch den C_6 -Koeffizienten beschrieben wird, die induzierter-Dipol-induzierter-Quadrupol-Wechselwirkung durch den C_8 -Koeffizienten usw. Der Index gibt also die Abhängigkeit des jeweiligen Terms des Dispersionspotentials von der Potenz des Separationsabstands an.

Direkte Messungen von Dispersionskoeffizienten sind nicht möglich. Allerdings kann durch Tieftemperatur-Messungen von Transportgrößen auf die Dispersionskoeffizienten geschlossen werden [Mun65, MMS65].

Dispersionskoeffizienten und Polarisierbarkeiten hängen unmittelbar zusammen (Casimir-Polder-Integral [CP48]). Aus diesem Grund läßt sich die Messung bzw. Berechnung von Dispersionskoeffizienten auf die Bestimmung der frequenzabhängigen Polarisierbarkeiten zurückführen. Um dynamische Polarisierbarkeiten zu berechnen, werden sehr viele unterschiedliche Verfahren benutzt, wie beispielsweise *ab-initio*-Rechnungen, die Padé-Approximation, die zeitabhängige gekoppelte Hartree-Fock-Methode (TDCHF) verbunden mit einer Vielteilchen-Störungstheorie (MBPT), die Dipol-Oszillatorstärken-Verteilungsmethode (DOSDs), usw.

Abschätzungen

Sind die Dispersionskoeffizienten nicht bekannt, so lassen sie sich mit einer modifizierten Slater-Kirkwood-Formel [SK31]

$$C_6 = (3/4)e^2\sqrt{a_0N}\alpha^{3/2} \quad (4.4)$$

abschätzen, wobei a_0 der Bohrsche Radius und N die Zahl der freien Elektronen in der äußeren Schale des Atoms bzw. Moleküls ist. In praktischen Einheiten erhält man

$$C_6/e^2 [10^{-50}\text{m}^5] = 0,54558 \cdot \sqrt{N} \left(\alpha [10^{-30}\text{m}^3] \right)^{3/2} . \quad (4.5)$$

Drude [Dru31] und London [Lon37] haben in ihren Modellen den Zusammenhang

$$C_6 = (3/4)\alpha^2 E_{\text{ion}} \quad (4.6)$$

oder in praktischen Einheiten

$$C_6/e^2 [10^{-50}\text{m}^5] = 0,052085 \cdot \left(\alpha [10^{-30}\text{m}^3] \right)^2 E_{\text{ion}} [\text{eV}] \quad (4.7)$$

gefunden. Analog zu den höheren Momenten der Polarisierbarkeit (vgl. Abschnitt 4.2) führt eine einfache Anpassung (siehe Abb. 4.2) an den Dispersionskoeffizienten als Funktion der Polarisierbarkeit für verschiedene Stoffe zu der Gleichung

$$C_6/e^2 [10^{-50}\text{m}^5] = \exp(1,3647 \ln(\alpha [10^{-30}\text{m}^3]) + 0,015942) . \quad (4.8)$$

Der $C_{6,ik}$ -Dispersionskoeffizient läßt sich nach einer Kombinationsregel aus den Dispersionskoeffizienten der reinen Stoffe berechnen [Tan69, KH70]:

$$C_{6,ik} = \frac{2C_{6,i}C_{6,k}}{(\alpha_k/\alpha_i)C_{6,i} + (\alpha_i/\alpha_k)C_{6,k}} . \quad (4.9)$$

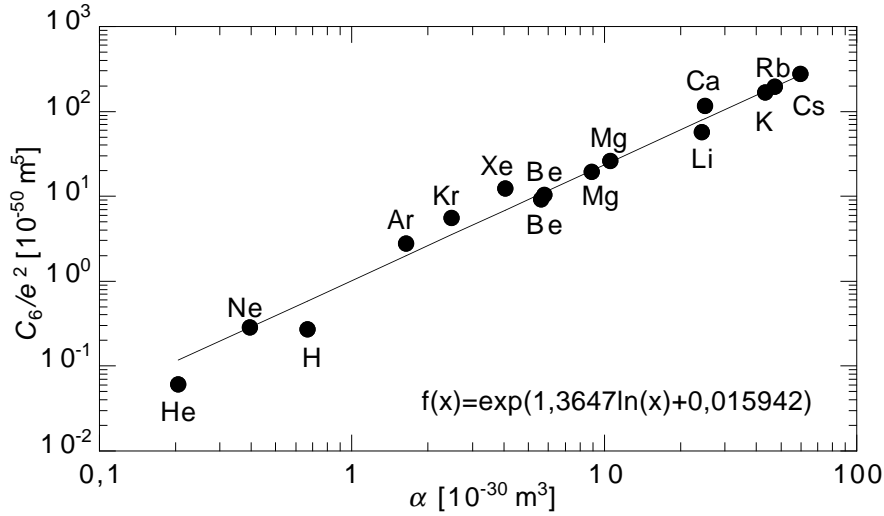


Abbildung 4.2: Zusammenhang zwischen dem Dispersionskoeffizienten und der Dipol-Polarisierbarkeit für verschiedene Atome und Ionen.

Höhere Ordnungen

Höhere Ordnungen der Dispersionskoeffizienten kommen bei den Verfahren zur Abschätzung der Born-Mayer-Parameter (vgl. Abschnitt 4.7) zum Einsatz. Für C_8 und C_{10} haben Koutselos und Mason Kombinationsregeln vorgeschlagen [KM86]. Dabei wird zunächst die Hilfsgröße

$$N_i = \left(\frac{4}{3} C_{6,i} \right)^2 \frac{1}{\alpha_i^3} \quad (4.10)$$

eingeführt. Wenn man N_i noch durch den Bohrschen Radius dividiert, erhält man gerade die Zahl der freien Elektronen des Atoms bzw. Moleküls in der äußeren Schale. Mit Verwendung der weiteren Hilfsgrößen

$$X_i = (\alpha_i / N_i)^{1/2}, \quad (4.11)$$

$$Y_i = (\alpha_{q,i} / (9N_i \alpha_i))^{1/4}, \quad (4.12)$$

$$Z_i = (\alpha_{o,i} / (9N_i \alpha_i \alpha_{q,i}^2))^{1/8} \cdot (2/15)^{1/2} \quad (4.13)$$

ergeben sich die folgenden Formeln:

$$C_{6,ik} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_k}{X_i + X_k}, \quad (4.14)$$

$$C_{8,ik} = \frac{15}{4} \left(\frac{\alpha_i \alpha_{q,k}}{X_i + Y_k} + \frac{\alpha_k \alpha_{q,i}}{X_k + Y_i} \right), \quad (4.15)$$

$$C_{10,ik} = 7 \left(\frac{\alpha_i \alpha_{o,k}}{X_i + Z_k} + \frac{\alpha_k \alpha_{o,i}}{X_k + Z_i} \right) + \frac{35}{2} \frac{\alpha_{q,i} \alpha_{q,k}}{Y_i + Y_k}. \quad (4.16)$$

Die Dispersionskoeffizienten höherer Ordnungen lassen sich mit Hilfe der Rekursionsformel [TT78]

$$C_{2n+4} = \left(\frac{C_{2n+2}}{C_{2n}} \right)^3 C_{2n-1} \quad (4.17)$$

berechnen, wobei zumindest die ersten drei Koeffizienten C_6 , C_8 und C_{10} gegeben sein müssen.

4.4 Rotations-Stoßzahlen

Die Rotationsstoßzahl Z_{rot} kann als Zahl der Stöße interpretiert werden, die benötigt werden, um ein Quantum an Rotationsenergie auf Translationsfreiheitsgrade zu übertragen.

Messungen

Bei der Absorption von elastischen Schallwellen treten schnelle periodische und adiabatische Druckänderungen in mehratomigen Gasen auf. Man beobachtet eine frequenzabhängige Wärmekapazität (Dispersionseffekt). Durch Messung der Wellenlänge mit einem Interferometer kann bei gegebener Frequenz die Schallgeschwindigkeit berechnet werden und dann mit Hilfe der Dispersionsrelation die Rotationsstoßzahl bestimmt werden [Lam77].

Aus der Messung des maximalen Druckunterschiedes entlang einer Kapillare aufgrund des Joule-Thomson-Effekts kann der translatorische Anteil der Wärmeleitfähigkeit des Gases berechnet werden. Unter Benutzung von Gl. 2.40 und Gl. 2.43 kann dann die Rotationsstoßzahl extrahiert werden [Mas63].

Bei der Entspannung von Gasen in ein Vakuum erhält man ein Ungleichgewicht zwischen den translatorischen und den inneren Freiheitsgraden. Mit Hilfe der Laufzeitmethode läßt sich die Geschwindigkeitsverteilung des Molekularstrahls, der sich durch Überführen einer Überschallströmung in ein Hochvakuum bildet, messen und daraus die Rotationsstoßzahl bestimmen [RSSU77].

Rechnungen

Anhand einer klassischen Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen homonuklearen zweiatomischen Molekülen hat Parker [Par59] den Zusammenhang

$$Z_{\text{rot}}^{\infty} = \frac{1}{16} \left(\frac{\alpha d}{\epsilon} \right)^2 \quad (4.18)$$

gefunden. Dabei ist α ein Potentialparameter, und man kann näherungsweise $\alpha \approx (1/b)$ setzen, wobei b der Born-Mayer-Parameter ist. ϵ ist hier eine Funktion,

die von Besselfunktionen $I_i(x)$ abhängt, nämlich

$$\epsilon = 2 \frac{I_2(\alpha d^*/2)}{I_0(\alpha d^*/2)} \quad , \quad (4.19)$$

wobei d^* der Separationsabstand der abstoßenden Zentren und d der Separationsabstand der Atome des Moleküls ist.

Wang Chang und Uhlenbeck [WU51] haben semiklassische Rechnungen an reinen Gasen durchgeführt, deren Moleküle durch harte Kugeln beschrieben werden. Die Massenverteilung in den Kugeln wird so angenommen, daß das Trägheitsmoment I in jeder Raumrichtung gleich ist. Dies führt zu der temperaturunabhängigen effektiven Rotationsstoßzahl

$$Z_{\text{rot}}^{\text{eff}} = \frac{3}{8}(1 + 2a)^2/a \quad (4.20)$$

mit

$$a = I/(\mu d^2) \quad , \quad (4.21)$$

wobei μ die reduzierte Masse und d der Durchmesser des Moleküls ist. Es kann also $d \approx \sigma$ benutzt werden, wenn σ der Lennard-Jones-Parameter ist. Wang Chang und Uhlenbeck haben in ihrer Theorie anziehende Kräfte zwischen den Teilchen vernachlässigt. Da in dieser Arbeit das Modell von Brau und Jonkman (vgl. Abschnitt 2.4.4) verwendet wird, läßt sich Z_{rot}^{∞} abschätzen, indem

$$Z_{\text{rot}}^{\text{eff}} = \frac{Z_{\text{rot}}^{\infty}}{T_2^* - T_1^*} \int_{T_1^*}^{T_2^*} \zeta(T^*)^{-1} dT^* \quad (4.22)$$

berechnet wird, wobei die Integrationsgrenzen $T_1^* = 0,01$ und $T_2^* = 10$ gesetzt werden. Die Funktion $\zeta(T^*)$ ist in Gl. 2.45 definiert.

4.5 Lennard-Jones-Parameter

Der Lennard-Jones-Parameter σ stellt den Stoßdurchmesser dar und kann gleich dem Moleküldurchmesser gesetzt werden. Der Parameter ϵ gibt die minimale (da negative) Potentialenergie an.

Messungen

Die Lennard-Jones-Parameter lassen sich aus gemessenen Transportgrößen, insbesondere der Viskosität, bestimmen. Dazu wird die Viskosität als Funktion der (reduzierten) Temperatur aufgetragen. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate kann dann eine Anpassung an die Gl. 2.31 vorgenommen werden, wobei die Lennard-Jones-Parameter variiert werden [Sve62, YHS70].

Rechnungen

Die Lennard-Jones-Parameter lassen sich aus stoffspezifischen Konstanten (Schmelzpunkt T_m , Siedepunkt T_b und den zugehörigen molaren Volumina V_m und V_b) berechnen [HCB64, HB75]:

$$\epsilon/k_B = 1,92 \cdot T_m \quad , \quad (4.23)$$

$$\epsilon/k_B = 1,15 \cdot T_b \quad , \quad (4.24)$$

$$b_0 = 2,3 \cdot V_m \quad , \quad (4.25)$$

$$b_0 = 2,0 \cdot V_b - 5,0 \quad , \quad (4.26)$$

wobei $b_0 = (2/3)\pi N_A \sigma^3$ der zweite Virialkoeffizient ist.

4.6 (n,6,4)-Potential-Parameter

Die Potentialtiefe $\hat{\epsilon}$ und das zugehörige Minimum \hat{r}_m lassen sich jeweils mittels Polarisierbarkeiten abschätzen, wobei man den dimensionslosen Parameter

$$\phi = \frac{\alpha_i}{Z_i^2 [1 + (2\alpha_i/\alpha_k)^{2/3}] \alpha_k^{1/2}} \quad (4.27)$$

benutzt, wenn die Polarisierbarkeiten in 10^{-30} m^3 angegeben sind. Es gilt:

$$\hat{r}_m = K_1 \frac{\alpha_i^{1/3} + \alpha_k^{1/3}}{[\alpha_i \alpha_k (1 + 1/\phi)]^\kappa} \quad , \quad (4.28)$$

$$\hat{\epsilon} = K_2 \frac{\alpha_k (eZ_i)^2}{2(4\pi\epsilon_0)\hat{r}_m^4} (1 + \phi) \quad . \quad (4.29)$$

Die Anpassungskonstanten $K_1 = 1,676$, $\kappa = 0,0095$ und $K_2 = 0,72$ stammen aus zahlreichen Untersuchungen an Systemen zwischen Neutralteilchen und Ionen [ACP96].

4.7 Born-Mayer-Parameter

Born-Mayer-Parameter können als Anpassungskonstanten der Beschreibung der repulsiven Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen verstanden werden. Streuexperimente werden durchgeführt, um differentielle Wirkungsquerschnitte zu bestimmen [PT65, BM67]. Mit Hilfe der Gleichungen 2.87 bis 2.92 kann bei Annahme einer exponential-repulsiven Potentialfunktion (Gl. 3.39) auf die Born-Mayer-Parameter geschlossen werden. Sondergaard und Mason geben eine Methode an, Born-Mayer-Parameter aus dem Deltafunktionsmodell zu berechnen [SM75]. Dazu muß allerdings die Ladungsverteilung des Atoms bzw. Moleküls mittels

der Hartree-Fock-Slater-Methode bestimmt werden [KMV90]. Abrahamson hat die Born-Mayer-Parameter der chemischen Elemente mit Hilfe einer einfachen Anpassung an die mit quantenmechanischen Methoden (Thomas-Fermi-Dirac-Approximation) berechneten Wechselwirkungspotentiale bestimmt [Abr69].

Für reduzierte Temperaturen $T^* > 10$ wird das Born-Mayer-Potential zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen zwei Neutralteilchen und zwischen Ionen und Neutralteilchen verwendet. Bei der Abschätzung der Born-Mayer-Parameter müssen diese beiden Fälle unterschieden werden.

4.7.1 Neutralteilchen

Methode 1

Es wird angenommen, daß sich die Wechselwirkungen zwischen den Neutralteilchen mit der allgemeinen Potentialfunktion

$$\varphi(r) = W \exp(-r/b) - \sum_{n=3}^{\infty} \left[1 - \exp(-r/b) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(r/b)^k}{k!} \right] \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \quad (4.30)$$

beschreiben lassen. Der erste Term in Gl. 4.30 ist gerade das Born-Mayer-Potential, die weiteren Terme stellen eine Serie von Dispersionspotentialen dar, die mit sogenannten Dämpfungsfunktionen multipliziert werden [TT84]. Im Potentialminimum soll diese Funktion und deren Ableitung mit den entsprechenden Werten des Lennard-Jones-Potentials übereinstimmen. Es gilt also $\varphi(r_m) = -\epsilon$ und $\varphi'(r_m) = 0$, wobei der Zusammenhang $r_m = 2^{1/6}\sigma$ benutzt wird. Wenn die reduzierten Größen $W^* = W/\epsilon$, $b^* = b/r_m$ und $C_{2n}^* = C_{2n}/(\epsilon r_m^{2n})$ sowie die Substitutionen $x = r/r_m$ und $U = \varphi/\epsilon$ verwendet werden, dann ergeben sich aus den beiden Gleichungen $U(x=1) = -1$ und $U'(x=1) = 0$ die Bestimmungsgleichungen für W^* und b^* bzw. für W und b :

$$W^* = \sum_{n=3}^{\infty} \left[\left(\exp(1/b^*) - \sum_{k=0}^{2n} \frac{(1/b^*)^k}{k!} \right) 2nb^* - \frac{(1/b^*)^{2n}}{(2n)!} \right] C_{2n}^* , \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} -1 &= \sum_{n=3}^{\infty} \left[\left(1 - \exp(-1/b^*) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(1/b^*)^k}{k!} \right) (2nb^* - 1) \right. \\ &\quad \left. - \exp(-1/b^*) \frac{(1/b^*)^{2n}}{(2n)!} \right] C_{2n}^* . \end{aligned} \quad (4.32)$$

Die Gl. 4.32 ist ein Nullstellen-Berechnungsproblem. Das Ergebnis für b^* wird dann anschließend in Gl. 4.31 eingesetzt.

Methode 2

Bei dem zuvor beschriebenen Verfahren zur Abschätzung der Born-Mayer-Parameter (Methode 1) kann der Fall auftreten, daß das Nullstellen-Berechnungsverfahren divergiert. Die Ursache liegt nicht an der Wahl des Verfahrens (z.B.

Newton-Verfahren), sondern in den Ungenauigkeiten der Dispersionskoeffizienten, insbesondere bei der Anwendung der Rekursionsformel (Gl. 4.17). Sollte dieser Fall eintreten, wird eine einfache Abschätzung benutzt. Diese geht davon aus, daß sich das Lennard-Jones-Potential und das Born-Mayer-Potential im Punkt r_s schneiden und daß in diesem Punkt die Steigung des Lennard-Jones-Potentials gerade doppelt so groß ist wie beim Born-Mayer-Potential. Dann gilt

$$b = -2 \frac{\varphi(r_s)_{\text{LJ}}}{\varphi'(r_s)_{\text{LJ}}} \quad , \quad (4.33)$$

$$W = \varphi(r_s)_{\text{LJ}} \exp(r_s/b) \quad . \quad (4.34)$$

Der Schnittpunkt r_s wird so festgelegt, daß dieser dem kritischen Abstand r_c (vgl. Abschnitt 2.4.8) entspricht, wenn das Molekül mit einer kinetischen Energie $\sigma\epsilon$ einen zentralen Stoß ausführt. Das Produkt $\sigma\epsilon$ ist proportional zur Steigung der Geraden, die durch das Minimum und die Nullstelle des Lennard-Jones-Potentials geht, und ist damit charakteristisch für den Verlauf des Potentials bei kleinen Separationsabständen. Es gilt somit

$$r_s = \sigma \left(\frac{2}{1 + \sqrt{1 + \sigma}} \right)^{1/6} \quad . \quad (4.35)$$

4.7.2 Neutralteilchen und Ionen

Methode 1

Analog zur Methode 1 in Abschnitt 4.7.1 wird eine allgemeine Potentialfunktion wie in Gl. 4.30 benutzt. Allerdings muß das Potential nun um zwei Terme erweitert werden: um einen Polarisations-term (r^{-4}), der die Wechselwirkung zwischen der Ladung des Ions und dem induzierten Dipol des Neutralteilchens beschreibt, und um einen Quadrupol-Term (r^{-6}), der die Wechselwirkung zwischen der Ladung des Ions und dem induzierten Quadrupol des Neutralteilchens beschreibt. Somit wird die Summation in Gl. 4.30 jetzt von $n = 2$ statt $n = 3$ geführt. Die beiden ersten Koeffizienten sind dann [MF93]:

$$C_4 = (\alpha Z^2)/2 \quad , \quad (4.36)$$

$$C_6^{\text{neu}} = (\alpha_q Z^2)/2 + C_6^{\text{alt}} \quad . \quad (4.37)$$

Es ergeben sich somit wieder zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten W und b , die bestimmt werden können.

Methode 2

Sollte keine Lösung des Nullstellen-Problems existieren, werden die Born-Mayer-Parameter mit Hilfe der Kombinationsregel (Gl. 3.40) berechnet. Die Born-Mayer-Parameter der Neutralteilchen sind gegeben oder werden mit den in Abschnitt

4.7.1 beschriebenen Methoden abgeschätzt. Um die Kombinationsregel anwenden zu können, werden außerdem die Born-Mayer-Parameter der Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen benötigt, welche sich mit dem Coulomb-Potential beschreiben läßt. Nimmt man an, daß das Coulomb-Potential und das Born-Mayer-Potential sowie deren Steigungen in einem Punkt übereinstimmen, dann erhält man

$$W = \frac{10^{10} \exp(1) e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B} \frac{1}{\hat{r}} \quad \text{und} \quad b = \hat{r} \quad . \quad (4.38)$$

Der Separationsabstand \hat{r} ist zunächst frei wählbar. Man kann aber annehmen, daß \hat{r} eine Funktion der Potential-Parameter $\hat{\epsilon}$ und \hat{r}_m des (n-6-4)-Potentials ist. Der einfache Zusammenhang

$$\hat{r} = \frac{2}{3} \left(\frac{\hat{r}_m}{3} \right) \left(\frac{\hat{\epsilon}/k_B}{1000} \right) \quad (4.39)$$

führt bereits zu guten Ergebnissen (vgl. Abschnitt 6.4.1). $\hat{\epsilon}/k_B$ ist dabei in K und \hat{r}_m und \hat{r} sind in 10^{-10}m angegeben.

4.8 Test der Abschätzungen

In den vorherigen Abschnitten sind Methoden vorgestellt worden, mit denen sich bei Fehlen von Experimenten oder Rechnungen die Quadrupol-Polarisierbarkeit, der Dispersionskoeffizient und die Born-Mayer-Parameter abschätzen lassen. In diesem Abschnitt werden diese Verfahren angewendet und mit Referenzwerten verglichen.

4.8.1 Quadrupol-Polarisierbarkeiten

Für einige ausgewählte Atome und Moleküle, die nicht in der Anpassung an Gl. 4.3 benutzt worden sind, ist die Quadrupol-Polarisierbarkeit nach den beiden Abschätzungen (vgl. Abschnitt 4.2) berechnet und mit Literaturwerten verglichen worden (siehe Tab. 4.1). Die benutzten Dipol-Polarisierbarkeiten und Ionisationsenergien sind dem Handbuch der Chemie und Physik [Lid97] entnommen. Die Referenzwerte der Quadrupol-Polarisierbarkeit stammen aus den Arbeiten von Ghanty und Ghosh [GG94] (Atome) bzw. Osinga *et al.* [OvSB97] (Moleküle).

Die Abschätzungen liefern in beiden Fällen keine sehr guten Ergebnisse. Die Abschätzung gemäß Gl. 4.3 erzielt allerdings eine deutlich bessere Qualität (die durchschnittliche Abweichung beträgt 22,2 %) als nach Gl. 4.2 (durchschnittliche Abweichung von 52,3 %) und wird deshalb bei Fehlen von Literaturwerten in dieser Arbeit angewendet. Gl. 4.2 neigt dazu, die Quadrupol-Polarisierbarkeiten zu überschätzen, während mit Gl. 4.3 häufig zu kleine Werte ermittelt werden.

Spezies	α_q Ref.	Gl. 4.2	Δ [%]	Gl. 4.3	Δ [%]
N	0,996	1,832	83,9	1,183	18,8
O	0,798	0,912	14,3	0,753	5,6
Cl	2,949	6,420	117,7	3,145	6,6
C	2,346	3,633	54,9	2,316	1,3
F	0,382	0,563	47,4	0,447	17,0
Si	13,802	24,578	78,1	11,441	17,1
Al	31,665	28,832	8,8	15,992	49,5
H ₂	0,837	1,039	24,1	0,745	9,7
N ₂	3,602	4,914	36,4	2,279	36,7
Cl ₂	16,102	25,414	57,8	9,174	43,0
CO	4,863	5,551	14,1	2,682	44,8
HCl	5,093	9,680	90,1	4,270	16,2
$\overline{\Delta}$ [%]			52,3		22,2

Tabelle 4.1: Geschätzte Quadrupol-Polarisierbarkeiten α_q [10^{-50}m^5] und deren Abweichungen von den Referenzwerten.

4.8.2 Dispersionskoeffizienten

Analog zu den Abschätzungen der Quadrupol-Polarisierbarkeit werden die Dispersionskoeffizienten nach den Gleichungen 4.5, 4.7 und 4.8 abgeschätzt und mit Referenzwerten verglichen (siehe Tab. 4.2). Die Dipol-Polarisierbarkeiten und Ionisierungsenergien stammen wieder aus dem Handbuch der Chemie und Physik [Lid97]. Die Zahl der freien Elektronen in der äußeren Schale der Atome bzw. Moleküle sind dem Buch von Mason und McDaniel [MM88] entnommen. Die Referenzwerte der Dispersionskoeffizienten stammen aus den Arbeiten von Spackman [Spa86] (Atome) bzw. Margoliash und Meath [MM78] (Moleküle), mit Ausnahme von N₂ [HH96] und O₂ [KMBT96].

Die Abschätzungen mit Gl. 4.5 führen zu guten Ergebnissen (durchschnittliche Abweichung: 4,5 %). Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Zahl der freien Elektronen N gerade aus bekannten Dispersionskoeffizienten berechnet wurde. Somit kann das Ergebnis als typische Streuung bzw. Ungenauigkeit der Referenzwerte der Dispersionskoeffizienten gewertet werden. Die Ergebnisse, die mit den Gleichungen 4.7 und 4.8 erzielt werden, unterschätzen i.d.R. die Dispersionskoeffizienten und haben ähnliche durchschnittliche Abweichungen um 24 %. Somit wird in dieser Arbeit bei Fehlen von Literaturwerten der Dispersionskoeffizient nach Gl. 4.7 abgeschätzt, wenn die Ionisierungsenergie bekannt ist, ansonsten wird Gl. 4.8 benutzt.

Spezies	C_6/e^2 Ref.	Gl. 4.5	Δ [%]	Gl. 4.7	Δ [%]	Gl. 4.8	Δ [%]
N	1,139	1,249	9,7	0,916	19,6	1,029	9,7
O	0,733	0,708	3,4	0,456	37,8	0,752	2,6
Cl	3,873	3,599	7,1	3,210	17,1	2,943	24,0
H ₂	0,502	0,502	0,0	0,519	3,4	0,754	50,2
N ₂ O	7,673	8,113	5,7	6,162	19,7	4,613	39,9
H ₂ O	1,879	1,924	2,4	1,381	26,5	1,687	10,2
NH ₃	3,694	4,309	16,6	3,023	18,2	3,337	9,7
CH ₄	5,378	5,386	0,1	4,381	18,5	3,729	30,7
NO	2,894	2,877	0,6	1,395	51,8	2,096	27,6
N ₂	2,995	3,047	1,7	2,457	18,0	2,164	27,7
O ₂	2,555	2,603	1,9	1,571	38,5	1,898	25,7
Δ [%]			4,5		24,5		23,5

Tabelle 4.2: Geschätzte Dispersionskoeffizienten C_6/e^2 [10^{-50}m^5] und deren Abweichungen von den Referenzwerten.

4.8.3 Born-Mayer-Parameter

Die Abschätzung der Born-Mayer-Parameter läßt sich nicht so einfach mit Referenzwerten vergleichen wie in den Fällen der Quadrupol-Polarisierbarkeit und des Dispersionskoeffizienten. Das liegt daran, daß die Born-Mayer-Parameter als Anpassungskonstanten nur als Paar interpretierbar sind, d.h., man kann höchstens die daraus abgeleiteten Potentialfunktionen miteinander vergleichen. Für die Luftspezies N₂, O₂, NO, N, O und Ar sowie für Cl wurden die Born-Mayer-Parameter nach den beiden Methoden des Abschnitts 4.7.1 berechnet. Exemplarisch sind hier nur die Ergebnisse von atomarem Stickstoff dargestellt, weil dieser Wechselwirkung eine große Bedeutung im Modell dissoziierter und ionisierter Luft (vgl. Kap. 6) zukommt und mehrere Literaturwerte vorhanden sind.

W/k_B [10^6 K]	b [10^{-10}m]	Ref.
2,946	0,3680	[CD73]
1,786	0,3632	[YM62]
0,998	0,3731	[CM75]
19,842	0,2634	[Abr69]
4,792	0,3337	Methode 1
25,459	0,2649	Methode 2

Tabelle 4.3: Born-Mayer-Parameter für die N-N-Wechselwirkung.

In Tab. 4.3 sind die Born-Mayer-Parameter für die Wechselwirkung zwischen zwei Stickstoffatomen dargestellt. Als Referenzwerte können die Parameter von Capitelli und Devoto [CD73] betrachtet werden, da mit diesen die besten Ergebnisse bezüglich der binären Diffusionskoeffizienten erzielt werden (vgl. Abschnitt 6.4).

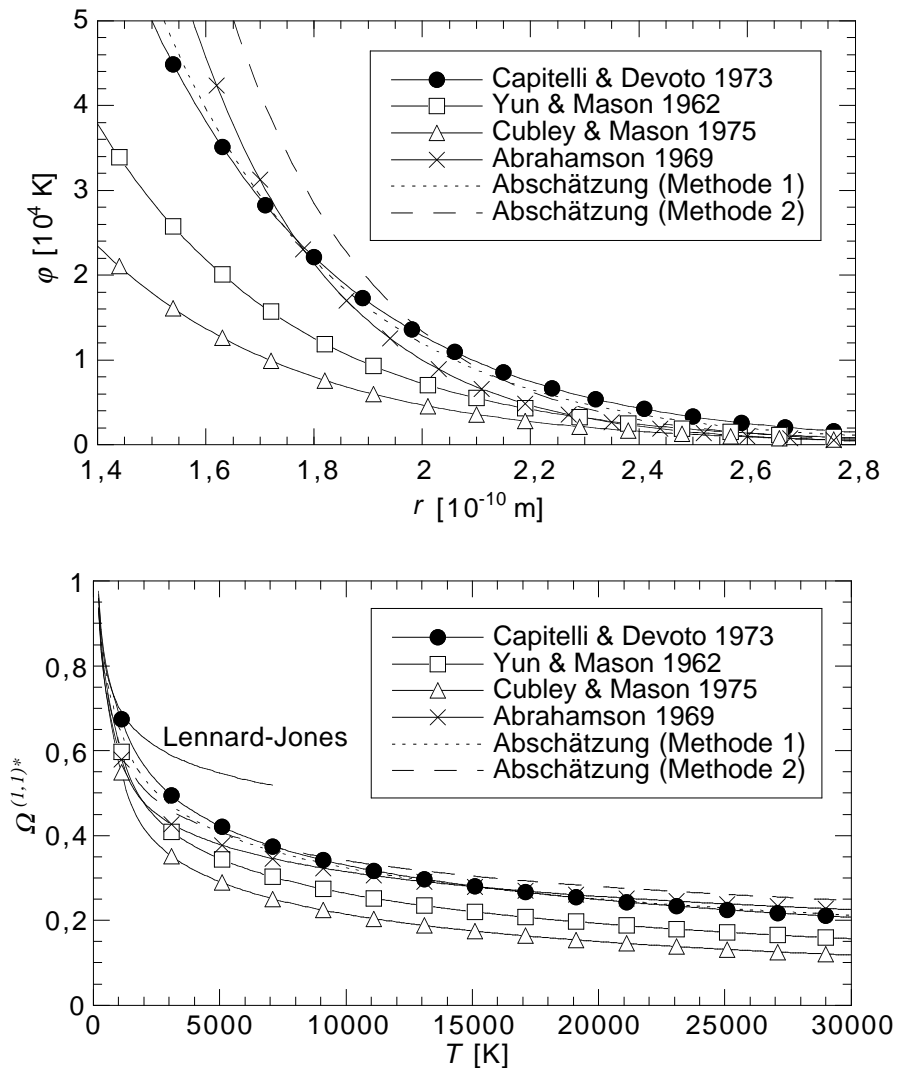


Abbildung 4.3: Born-Mayer-Potentialfunktionen und daraus berechnete reduzierte Stoßintegrale für die Wechselwirkung zwischen zwei Stickstoffatomen.

Ausgehend von den Born-Mayer-Parametern in Tab. 4.3 sind die Potentialfunktionen und die daraus berechneten reduzierten Stoßintegrale in Abb. 4.3 dargestellt. In Abb. 3.2 (vgl. Abschnitt 3.5.1) ist bereits das Born-Mayer-Potential der Wechselwirkung zweier Stickstoffatome im Vergleich zum Lennard-Jones-Potential dargestellt worden. Der Separationsabstand bei einem zentralen Stoß und einer Tem-

peratur von 30 000 K beträgt $1,54 \cdot 10^{-10}$ m. Bei diesem Separationsabstand weicht das nach Cubley und Mason [CM75] berechnete Born-Mayer-Potential um 65 % von der Referenzfunktion (Capitelli und Devoto) ab. Dagegen stimmt der Potentialverlauf des nach Methode 1 abgeschätzten Born-Mayer-Potentials sehr gut mit dem Referenzpotential überein. Diese Abweichung und Übereinstimmung spiegelt sich auch in den reduzierten Stoßintegralen bei der Temperatur von 30 000 K wieder. Hier betragen die Werte des reduzierten Stoßintegrals $\Omega^{(1,1)*}$ 0,118 (Cubley und Mason) bis 0,247 (Abschätzung nach Methode 2). Die Abschätzung nach Methode 1 hingegen liefert einen Wert von 0,212 und liegt damit dicht am Referenzwert von 0,207 (Capitelli und Devoto). Zum Vergleich ist in Abb. 4.3 das Lennard-Jones-Potential bis zu der Temperatur von 7 140 K eingezeichnet. Dies entspricht einer reduzierten Temperatur von 100, denn bis zu diesem Wert sind die reduzierten Stoßintegrale des Lennard-Jones-Potentials tabelliert [MM61]. Das reduzierte Stoßintegral bei 7 140 K beträgt 0,518. Zum Vergleich: Das Potentialmodell harter Kugeln würde $\Omega^{(1,1)*} = 1,0$ für alle Temperaturen liefern.

Während die Abweichungen in den Born-Mayer-Potentialen mit kleiner werdendem Separationsabstand immer größer werden, so bleiben die Abweichungen zwischen den reduzierten Stoßintegralen über einen weiten Temperaturbereich (ca. 3 000 bis 30 000 K) nahezu konstant. Dies liegt zum einen daran, daß bei tieferen Temperaturen der Einfluß des Lennard-Jones-Potentials viel stärker berücksichtigt wird. Zum anderen spielt der Born-Mayer-Parameter W zwar eine wichtige Rolle bei kleinen Separationsabständen, bei der Berechnung der reduzierten Stoßintegrale übt der Parameter b aber einen stärkeren Einfluß aus. Da die Streuung des Parameters b nach Tab. 4.3 längst nicht so stark wie beim Parameter W ist, haben die reduzierten Stoßintegrale auch einen ähnlichen Verlauf, d.h. eine nahezu gleiche Steigung bei hohen Temperaturen.

Der relative Fehler in den reduzierten Stoßintegralen pflanzt sich direkt fort in den binären Diffusionskoeffizienten, weil sie sich reziprok proportional zueinander verhalten (vgl. Gl. 2.30).

Kapitel 5

Software

Bevor nun die Ergebnisse vorgestellt werden, die mit dem neuen Transportmodell erzielt wurden, wird in diesem Kapitel kurz auf die Realisierung und Implementierung eingegangen. Die Software ist komplett in Fortran-77 geschrieben. Auch wenn Fortran keine objektorientierte Programmiersprache ist, wurde bei der Programmierung besonderen Wert auf einen strukturierten, gut dokumentierten und leicht wiederverwendbaren Quellcode gelegt. Beispielsweise wurde auf die Verwendung globaler Variablen i.d.R. verzichtet. Einzige Ausnahme bilden jedoch die mathematischen und physikalisch-chemischen Konstanten: π , Euler-Konstante C , Lichtgeschwindigkeit c , Elektronenmasse m_e , Elementarladung e , Avodadro-Konstante N_A , Boltzmann-Konstante k_B und das Plancksche Wirkungsquantum h . Aus diesen lassen sich leicht weitere Konstanten wie beispielsweise die Faraday-Konstante, die Permeabilität im Vakuum oder die allgemeine Gaskonstante ableiten. Die Eulersche Zahl ist bereits indirekt durch die Exponentialfunktion $\exp(1)$ als Konstante vorhanden.

5.1 Datenbanken

Die verwendeten Programme greifen auf verschiedene Daten zu. In dieser Arbeit wird fälschlicherweise der Begriff Datenbank verwendet, obwohl die Daten nicht in einer relationalen oder objektorientierten Datenbank im Sinne der Informatik abgelegt sind. Es handelt sich vielmehr um Dateien, in denen die Datensätze zeilenweise gespeichert sind. Eigentlich würde eine solche Datei einer Tabelle in einer Datenbank entsprechen, im folgenden wird allerdings weiterhin der Begriff der Datenbank verwendet. Dabei wird zwischen globalen und lokalen Datenbanken unterschieden. Globale Datenbanken können von allen Programmen oder allen Programm-Konfigurationen genutzt werden und enthalten eindeutige und redundanzfreie Daten. Lokale Datenbanken hingegen werden nur von einzelnen Programmen oder speziellen Konfigurationen genutzt. Hierzu gehört beispielsweise der jeweilige Reaktionsmechanismus, der aus einzelnen Elementarreaktionen

zusammengesetzt ist. Die einzelnen Reaktionsmechanismen können zwar auch eindeutig sein, in verschiedenen Reaktionsmechanismen kann aber ein und dieselbe Elementarreaktionen mit gleichen Arrheniusparameter vorkommen. Eine globale Datenbank für diese Elementarreaktionen ist aber nicht vorhanden, somit werden diese Daten nicht redundanzfrei gespeichert. Im folgenden werden die globalen Datenbanken kurz vorgestellt.

Die Datenbank *elements* enthält die chemischen Symbole und die molaren Massen (in g/mol) der Elemente und des Elektrons. Aus den Symbolnamen der Spezies werden deren molaren Massen unter Verwendung dieser Datenbank generiert. Dabei muß die Groß-Kleinschreibung beachtet werden. Beispielsweise steht Co für Kobalt und CO für Kohlenmonoxid.

Ausnahmen wie beispielsweise Argon- und Chloratome, die sich in einem langlebigen metastabilen Zustand befinden (Ar^* , Cl^*) und damit als eigene Spezies geführt werden, werden in der Datenbank *massdata* mit deren molaren Massen (in g/mol) aufgelistet, da sich diese nicht unmittelbar aus deren Namen extrahieren lassen.

Bei der Generierung der molaren Massen aus den Symbolnamen der Spezies werden außerdem die Atome gezählt, aus denen sich das Molekül zusammensetzt, um daraus Strukturinformationen abzuleiten, die dann bei der Berechnung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten eine Rolle spielen (vgl. Abschnitt 2.4.4). Es wird also auf die Zahl der Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade des Moleküls geschlossen, wobei angenommen wird, daß bei drei oder mehr Atomen pro Molekül die Anregung aller Freiheitsgrade möglich ist. Ausnahmen, d.h. lineare Moleküle, die aus drei oder mehr Atomen bestehen, werden in der Datenbank *lindata* geführt.

Die Datenbank *thermodata* enthält für jede Spezies 14 Koeffizienten, aus denen sich die thermodynamischen Größen (Wärmekapazität, Enthalpie und Entropie) in Abhängigkeit der Temperatur berechnen lassen (vgl. Abschnitt. 2.2).

Die stoffspezifischen Größen, die für die Berechnung der reduzierten Stoßintegrale benötigt werden, befinden sich in der Datenbank *moldata*. Für neutrale Spezies werden die Lennard-Jones- und Born-Mayer-Parameter, das Dipolmoment, die Dipol- und Quadrupol-Polarisierbarkeit, der Dispersionskoeffizient und die Rotationsstoßzahl eingetragen. Für ionisierte Spezies werden die Anpassungskonstanten des resonanten Ladungstransfers, die Dipol-Polarisierbarkeit, der Dispersionskoeffizient und die Rotationsstoßzahl eingefügt (vgl. Kap. 4).

Die Datenbank *transdata* enthält Polynomkoeffizienten als Anpassung an die binären Diffusionskoeffizienten bei einem Druck von 1 Pa, die Viskositäts- und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der reinen Stoffe in Abhängigkeit der Temperatur. Es werden wie auch im Fall der thermodynamischen Größen zwei Temperaturbereiche unterschieden.

5.2 Programme

Die Programme *Homrea* (für homogenous reactions), welches aus den beiden Teilen *hominp* und *homrun* besteht, und *Chemflow* (für chemical flows) waren bereits am IWR vorhanden und wurden um einige Routinen erweitert. Das Programm-Paket *Trapla* (für transport properties of plasmas) ist komplett im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden. In Abb. 5.1 sind die einzelnen Programme des Trapla-Pakets mit ihren Verknüpfungen untereinander und zu den Datenbanken dargestellt.

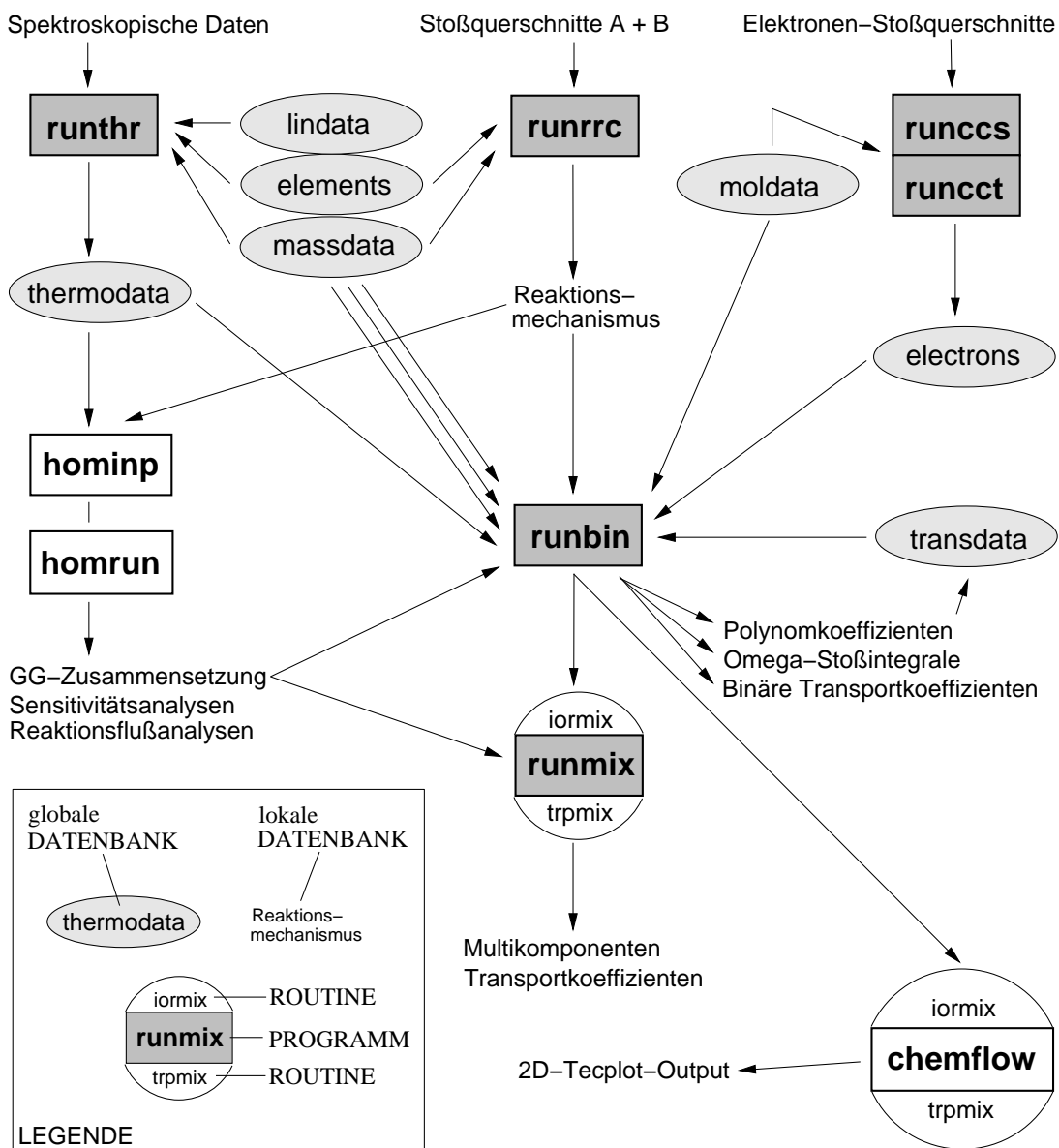


Abbildung 5.1: Zusammenspiel von Programmen und Datenbanken.

Mit dem Programm *runthr* lassen sich aus den spektroskopischen Daten der Spezies deren thermodynamischen Größen $\vartheta_i = \{h_i, s_i, c_{p,i}\}$ in Abhängigkeit der Temperatur bestimmen und als Polynomkoeffizienten als Anpassung an die tatsächlichen Werte ausgeben (vgl. Abschnitt. 2.2). Da zwei Temperaturbereiche unterschieden werden, muß eine Übergangstemperatur T_0 bestimmt werden, welche diese Bereiche trennt. Dazu wird eine Fehlerquadratsumme für alle drei Größen von ϑ und über den gesamten Temperaturbereich eingeführt, welche sich aus den Differenzen zwischen den tatsächlichen Werten und den über die Polynomkoeffizienten ermittelten berechnen läßt. Die Übergangstemperatur wird schließlich so gewählt, daß die Fehlerquadratsumme minimal wird und die beiden Nebenbedingungen (glatte Kurven im Übergangsbereich)

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} |\vartheta_i(T_0 - \epsilon) - \vartheta_i(T_0 + \epsilon)| < \delta_1 \quad , \quad (5.1)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left| \frac{d}{dT} \vartheta_i(T_0 - \epsilon) - \frac{d}{dT} \vartheta_i(T_0 + \epsilon) \right| < \delta_2 \quad (5.2)$$

erfüllt sind. Anstelle der Implementierung eines Optimierungsverfahrens wird der Temperaturbereich mit einer festen Schrittweite durchlaufen, die Nebenbedingungen geprüft und die Fehlerquadratsumme bestimmt. Dieses Vorgehen ist möglich, weil die Berechnung nicht rechenzeitkritisch ist und i.d.R. nur einmal ausgeführt werden muß. Andererseits werden damit alle möglichen Probleme umgangen, die üblicherweise mit einem Optimierungsverfahren und dem Finden des globalen Minimums verbunden sind. Die Ergebnisse lassen sich in die Datenbank *thermodata* einfügen.

Das Programm *runrrc* kann benutzt werden, um aus gegebenen Stoßquerschnitten zu einer chemischen Reaktion die zugehörigen Arrhenius-Parameter zu ermitteln (vgl. Kap. 3.3). Dazu werden zunächst die Geschwindigkeitskoeffizienten über einen definierten Temperaturbereich berechnet. Eine lineare Anpassung ($y = c_1 x + c_0$) an die Funktion

$$f(1/T) = \ln(k(T) \cdot T^{-\beta}) \quad (5.3)$$

wird durchgeführt, wobei dann $A = \exp(c_0)$ und $E_a = -Rc_1$ folgt. Der Parameter β wird gerade so gewählt, daß die Abweichung (Fehlerquadratsumme) zwischen den tatsächlichen Geschwindigkeitskoeffizienten und den aus der Arrhenius-Formel berechneten über den definierten Temperaturbereich minimal wird. Allerdings wird aus den gleichen Gründen wie bei *runthr* wieder kein Optimierungsproblem gelöst, sondern β von -5 bis +5 mit einer Schrittweite von 0,01 durchlaufen. Das Ergebnis kann als Gleichung der Elementarreaktion plus Arrhenius-Parameter in einem Reaktionsmechanismus verwendet werden.

Zweck der Programme *runccs* und *runcct* ist die Bestimmung der reduzierten Stoßintegrale von Elektron-Schwerteilchen-Stößen (vgl. Abschnitte 2.4.7 und

3.5.4). Als Eingabedaten kommen entweder differentielle (*runccs*) oder totale bzw. Diffusions-Stoßquerschnitte (*runcct*) in Frage. Zunächst werden die Funktionen $\Omega^{(1,1)*}$, $\Omega^{(1,2)*}$, $\Omega^{(1,3)*}$, $\Omega^{(1,4)*}$, $\Omega^{(1,5)*}$ und $\Omega^{(2,2)*}$ in Abhängigkeit der Temperatur über einen definierten Bereich bestimmt. Anschließend findet analog zum Verfahren in *runthr* eine Polynomannpassung für zwei Temperaturbereiche statt. Die Ergebnisse werden schließlich in die Datenbank *electrons* geschrieben.

Das Programm *runbin* steht im Zentrum des Trapla-Softwarepakets. Hiermit werden die binären Transportgrößen einer definierten Gasmischung berechnet. Es können ein fester Druck, eine feste Gaszusammensetzung (Molen- oder Massenbrüche) und drei Temperaturbereiche (für Elektronen, Ionen und Neutralteilchen) vorgegeben werden, oder man verwendet eine Profil-Datei, die als Ergebnis des *Homrea*-Programms gewonnen wird. Des Weiteren werden Polynomkoeffizienten zu den Transportgrößen für zwei Temperaturbereiche generiert (analog zu *runthr*, *runccs* und *runcct*). Diese lassen sich in die Datenbank *transdata* einfügen. Beim nächsten Aufruf von *runbin* werden diese Polynomkoeffizienten dann nicht erneut generiert, sondern direkt die Werte aus der Datenbank genommen. Außerdem wird eine Steuerungsdatei erzeugt, welche alle wichtigen Informationen (hauptsächlich diese Polynomkoeffizienten) enthält, um damit die Transportkoeffizienten der Mischung zu bestimmen.

Genau diese Aufgabe erfüllt das Programm *runmix*. Die Unteroutine *iormix* (für input/output routine: mixture) liest dabei die Steuerungsdatei ein, während die Routine *trpmix* (für transport: mixture) für die Berechnung der Transportkoeffizienten der Mischung bei vorgegebenen Werten von p , T , T_e , T_{ion} und Y_i , ($i = 1, \dots, N_g$) zuständig ist. Diese Routinen lassen sich sehr einfach in andere Programme implementieren; beispielsweise werden sie benutzt, um das 2D-Programm *Chemflow* für Mehrtemperatur-Plasmaanwendungen zu erweitern.

5.3 Routinen und Tricks

In *trpmix* läßt sich über einfache Optionen (Boolesche Variablen) das verwendete Transportmodell konfigurieren (Verwendung der Multikomponenten-Formulierung oder Mischungsregeln, Berechnung der Elektronentransportgrößen in erster oder in höheren Ordnungen gemäß der CE-Theorie, Berücksichtigung der Thermodiffusion oder nicht, usw.).

Matrix-Inversion

Um die Diffusionskoeffizienten gemäß der Multikomponenten-Formulierung zu bestimmen, wird ein Matrix-Inversionsverfahren angewendet. Die Inverse einer Matrix existiert natürlich nur, wenn der Rang auch der Dimension (Anzahl der Zeilen bzw. Anzahl der Spalten) entspricht, d.h., wenn die Zeilen (Spalten) keine Linearkombination voneinander sind. Ansonsten würde man durch einfache

Transformationen eine Matrix erhalten, die mindestens einen Nullvektor enthält. Bei der verwendeten Transportmatrix kann dieser Fall nur dann eintreten, wenn der Molenbruch einer Spezies gleich Null ist. Dies ist natürlich lokal möglich, beispielsweise auf einem Einströmrand des Rechengebiets.

Um dieses Problem zu vermeiden, wird in vielen anderen Anwendungen zum Molenbruch von allen Spezies ein sehr kleiner Wert addiert, also $X_{i,\text{korr}} = X_i + \delta$ [KDLW⁺86]. Dieses Vorgehen läßt sich jedoch nicht ohne weiteres auf ionisierte Gasmischungen übertragen. Hierfür sprechen mehrere Gründe. Weil die Elektronen eine sehr viel kleinere Masse als alle anderen Spezies haben, ist deren Verhältnis M_i/\bar{M} auch viel kleiner als das der Schwerteilchen, während zusätzlich dieses Verhältnis bei unterschiedlichen Schwerteilchen sehr ähnlich ist. Da der Zusammenhang zwischen Molen- und Massenbrüchen durch die Gleichung $Y_i = X_i M_i / \bar{M}$ definiert ist, ergibt sich hier bei den korrigierten Massenbrüchen ein Ungleichgewicht zwischen Elektronen und Schwerteilchen. Durch die Einführung und Addition eines künstlichen Molenbruches δ würde man sogar die Gaseigenschaften in dem Fall, wo tatsächlich keine Ladungsträger vorliegen, also $X_e = X_{\text{ion}} = 0$ gilt, komplett ändern. Des weiteren kann noch angeführt werden, daß höchstwahrscheinlich die Quasineutralitätsbedingung (Gl. 3.3) verletzt wird. Außerdem nimmt bei winzigen Elektronenkonzentrationen die Debye-Länge als charakteristische Plasmaeigenschaft so hohe Werte an, daß die verwendeten Stoßintegrale i.d.R. für diesen Bereich nicht mehr tabelliert sind.

Also wird in dieser Arbeit statt dessen ein Grenzmolenbruch verwendet (ein typischer Wert von 10^{-12} eignet sich sehr gut). Spezies, deren Molenbruch über diesem Wert liegt, finden bei der Berechnung der Transportgrößen Berücksichtigung, ansonsten werden sie einfach weggelassen. Eine Sonderrolle spielen wieder einmal die Elektronen. Ist der Elektronenmolenbruch unterhalb dieses Wertes, dann werden auch alle Ionen vernachlässigt und die Gasmischung in diesem Volumenelement als elektrisch neutral betrachtet.

Physikalische Größen

Bei Verwendung des impliziten Extrapolationsverfahrens LIMEX (vgl. Kapitel 2.5), kann es zwischenzeitlich vorkommen, daß die physikalischen Größen $p, T, T_e, T_{\text{ion}}$ und Y_i ($i = 1, \dots, N_g$) keine sinnvollen Werte annehmen, weil zur letzten Lösung eine so große negative Störung addiert wird, daß diese Größen nun selbst negativ werden. Aus diesem Grund läßt sich die Routine *trpmix* mit einer Booleschen Variablen so konfigurieren, daß nur physikalisch sinnvolle Werte zugelassen werden, d.h., diese müssen gegebenenfalls korrigiert werden. In diesem Fall wird für den Druck ein für das Problem typischer kleiner Wert genommen. Die Temperaturen werden auf die Temperaturgrenzen gesetzt, die bei der Berechnung der Polynomkoeffizienten bei der Anpassung an die binären Transportkoeffizienten verwendet wurden. Die Massenbrüche werden so korrigiert, daß sie größer gleich Null werden und daß deren Summe Eins ergibt. Beim Verlassen

der *Trapla*-Routinen werden die korrigierten Werte wieder auf die ursprünglichen Werte gesetzt.

Werden unphysikalische Werte zugelassen, können sich daraus folgende Probleme ergeben: Division durch Null, die Wurzel einer negativen Zahl und der natürlicher Logarithmus einer negativen Zahl oder Null. Mit einer Booleschen Variablen läßt sich zunächst einstellen, ob diese Probleme ignoriert werden sollen oder nicht. Im ersten Fall wird dann mit unendlichen oder imaginären Zahlen weitergerechnet. Im zweiten Fall kann mit einer weiteren Booleschen Variablen bestimmt werden, ob ein Fehler ausgegeben und die Rechnung abgebrochen werden soll oder ob die Werte korrigiert werden sollen. Bei der Korrektur wird immer ein sehr kleiner Wert anstelle der Null oder des negativen Wertes genommen, der dem jeweiligen Problem angemessen ist.

Debye-Länge

In einer Unteroutine von *trpmix* namens *trpbc1* (für transport: binary coulomb interactions) werden die Stoßintegrale aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den geladenen Spezies berechnet. Eine Vorberechnung und Anpassung mit Polynomkoeffizienten macht keinen Sinn, weil die Stoßintegrale von der Debye-Länge (vgl. Abschnitt 3.1) abhängen, welche sich wiederum aus der Elektronenkonzentration berechnet. In Abschnitt 3.5.2 sind zwei Möglichkeiten vorgestellt worden, um diese Stoßintegrale zu bestimmen. Mason, Munn und Smith stellen vorberechnete und tabellierte Stoßintegrale in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur zur Verfügung, während Liboff einen analytischen Ausdruck zur Berechnung angibt. Der Vorteil der ersten Möglichkeit ist die schnelle Polynominterpolation. Die Nachteile sind, daß die Tabellierung nur für einen bestimmten Bereich gültig ist und daß Stoßintegrale höherer Ordnungen gar nicht erst tabelliert sind. Also wird in genau diesen Fällen die Liboffsche Berechnungsmethode verwendet. Ursprünglich wurde von Liboff die Debye-Länge nach Gl. 3.1 berechnet. Devoto hat in seiner Arbeit zwar den gleichen Formalismus benutzt, die Debye-Länge jedoch nach Gl. 3.4 bestimmt. Diese Gleichung wird auch von Mason, Munn und Smith benutzt und kommt ebenfalls in dieser Arbeit zum Einsatz. Der Unterschied zwischen beiden Berechnungsmethoden soll kurz grafisch veranschaulicht werden und zwar am Beispiel eines ionisierten Luftgemischs.

In Abb. 5.2 sind die Debye-Längen für drei Drücke über dem Temperaturbereich von 300 bis 30 000 K angegeben. Zwei gegensätzliche Effekte bestimmen den Verlauf der Debye-Länge: Sie fällt mit steigender Elektronenkonzentration (Ionisationseffekt) und steigt mit steigender Elektronentemperatur (Temperatur-effekt). Da bei hohen Temperaturen die Elektronenkonzentration nahezu konstant verläuft (vgl. Abschnitt 6.2.2), stellt sich ein Gleichgewicht ein, so daß auch die Debye-Länge nahezu konstant bleibt bzw. sogar wieder leicht mit der Temperatur ansteigt. Bei großen Drücken sind die Teilchen im Mittel dichter beisammen,

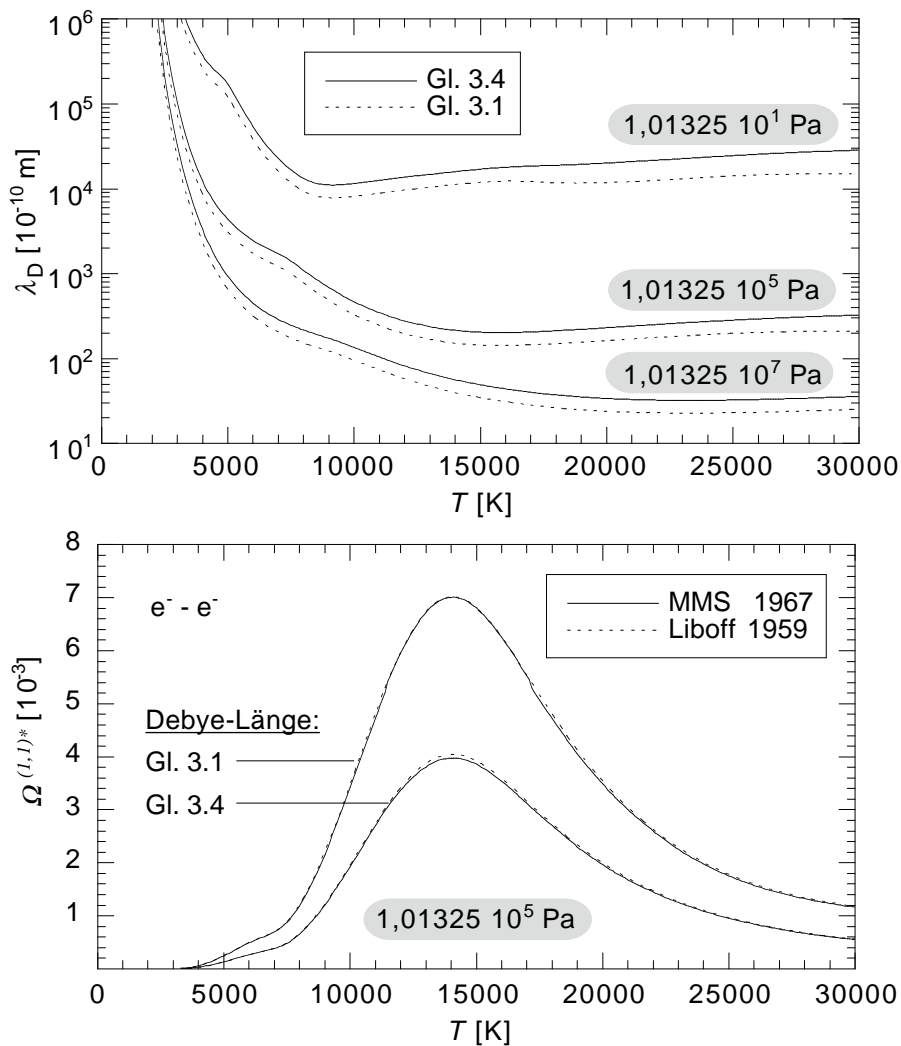


Abbildung 5.2: Debye-Längen ionisierter Luft und Stoßintegrale von $e^- - e^-$.

deshalb ist hier die Debye-Länge auch kleiner. Es ist offensichtlich, daß die Absolutwerte der Debye-Längen je nach verwendeter Formel stark voneinander abweichen. Bei 30 000 K beträgt diese Abweichung bei dem Druck von $1,01325 \cdot 10^7$ Pa 30 % und dem Druck von $1,01325 \cdot 10^1$ Pa sogar knapp 50 %.

Die zugehörigen reduzierten Stoßintegrale der Elektronen-Elektronen-Stöße nehmen bei Atmosphärendruck und 14 000 K ein Maximum an und fallen bei höheren Temperaturen wieder ab. Bis zu dieser Temperatur fällt nämlich die Debye-Länge stark ab und ist bei höheren Temperaturen nahezu konstant, so daß ab hier dann der typische Verlauf der Stoßintegrale zu erkennen ist. Beide Berechnungsmethoden kommen praktisch zum gleichen Ergebnis (die maximale Abweichung beträgt nur 1,75 %). Wird die Debye-Länge nach Gl. 3.1 bestimmt, dann sind die Stoßintegrale jedoch fast doppelt so groß, als wenn Gl. 3.4 benutzt wird.

Kapitel 6

Luftplasma

6.1 Einführung

Rückkehrfähige Raumfahrtsysteme wie beispielsweise das amerikanische Space Shuttle treten in einer Höhe von ca. 70 km in die Erdatmosphäre ein, wenn sie von ihrer Mission aus dem Weltall zurückkehren. Beim Wiedereintritt besitzen sie eine Geschwindigkeit, die in etwa der 25-fachen Schallgeschwindigkeit entspricht (Mach 25, $v \approx 7\,500$ km/h). Beim Flug in den oberen Schichten der Atmosphäre wird der Raumgleiter stark abgebremst. Während des Abbremsvorganges bildet sich vor dem Körper des Raumgliebers eine Stoßwelle aus, die sich vor dem Stau-punkt als senkrechter Stoß und seitlich als schiefer Stoß ablöst. Dieser Vorgang entsteht durch die hohe Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Flugkörper, wobei die kompressiblen Eigenschaften des Gases für den Verdichtungsstoß ver-antwortlich sind. In der Stoßwelle selbst steigen Temperatur, Druck und Dichte des Strömungsfeldes innerhalb der mittleren freien Weglänge des Gases um meh-rere Größenordnungen an. Durch die Aufheizung auf einige 10 000 K kann die Luft nicht mehr als inertes Gas betrachtet werden. Unmittelbar hinter der Stoßwel-le besitzen die Gasmoleküle zunächst Translationsenergie. Diese geben sie über Stöße zwischen Stoßwelle und Flugkörperoberfläche zunächst an innere Freiheits-grade der Luftmoleküle ab. Mit steigender Temperatur sind auch Dissoziations- und Ionisationsprozesse möglich.

Durch die in weiten Bereichen gute Kenntnis der ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse (Reaktionskinetik, Thermodynamik und Transport) können gute Abschätzungen von der zu erwartenden Wärmebelastung des Raumgliebers gemacht werden. Das hat einen entscheidenden Einfluß auf die zu verwendenden Materialien des Hitzeschutzschildes und natürlich auf das Design der Flugobjekte. Neben experimentellen Untersuchungen im Windkanal oder Freiflugexperimenten gewinnt deshalb die numerische Simulation immer mehr an Bedeutung.

Diese Arbeit beschäftigt sich nicht mit der numerischen Simulation von Hyper-schallströmungen um rückkehrfähige Flugkörper, sondern benutzt die Ergebnisse

von Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet, um das vorgestellte Transportmodell (vgl. Abschnitt 3.4 und 3.5) zu validieren. Es werden die Gleichgewichtszusammensetzungen von Luft bei den drei Drücken $1,01325 \cdot \{10^1, 10^5 \text{ und } 10^7\}$ Pa im Temperaturbereich von 300 bis 30 000 K berechnet. Anschließend werden die Transportgrößen der Luftmischung auf Basis dieser Gleichgewichtszusammensetzungen bestimmt und mit Literaturwerten verglichen.

6.2 0D-Simulation

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, um die Gleichgewichtszusammensetzung von Gasmischungen zu bestimmen. Ein System befindet sich genau dann im chemischen Gleichgewicht, wenn die Gibbsche freie Energie

$$G = \sum_{i=1}^{N_g} n_i \mu_i \quad (6.1)$$

ihr Minimum annimmt. Dabei ist

$$\mu_i = H_i^0 - TS_i^0 + RT \left[\ln \left(\frac{n_i}{n} \right) + \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) - \frac{(eZ_i)^2}{8\pi\epsilon_0 k_B T \lambda_D^3} \right] \quad (6.2)$$

das chemische Potential der Spezies i , welche aufgrund der Debye-Hückel-Korrektur (letzter Term in Gl. 6.2) von der Debye-Länge λ_D abhängt. Die Debye-Hückel-Korrektur spielt bei zunehmenden Temperaturen eine Rolle und beschreibt den Einfluß von Coulombkräften mit begrenzter Reichweite auf die geladenen Teilchen des Plasmas. Rechnungen an den ionisierten Gasen N_2 , Ar, H_2 und O_2 haben gezeigt, daß die Debye-Hückel-Korrektur i.d.R. weniger als 3 % beträgt [BFP94]. Bei der Minimierung von G werden als Nebenbedingungen die Quasineutralitätsbedingung des Plasmas und die Teilchenzahlerhaltung bezogen auf die chemischen Elemente benutzt.

Die zweite Möglichkeit, die Gleichgewichtszusammensetzung einer Gasmischung bei festem Druck und fester Temperatur zu bestimmen, besteht darin, die stationäre Lösung eines homogenen Systems (idealer Rührreaktor) zu berechnen. Dazu werden die Speziesmassen-Erhaltungsgleichungen

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \frac{1}{\rho} M_i \dot{\omega}_i \quad (6.3)$$

numerisch gelöst, wobei die konstante Massendichte nach dem idealen Gasgesetz bestimmt wird. Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus des Systems muß außerdem gegeben sein. Da die Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktionen mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante bestimmt werden (vgl. Kap. 2.3), entspricht der stationäre Zustand dem chemischen Gleichgewicht.

Der Vorteil dieser Methode liegt in der Untersuchung des Reaktionsmechanismus mit Hilfe von Sensitivitäts- und Reaktionsflußanalysen, die zum Verständnis der ablaufenden chemischen Prozesse beitragen können. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit diese Möglichkeit zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung des Luftplasmas benutzt.

6.2.1 Reaktionsmechanismus

Vier Luftmodelle, die sich anhand der Anzahl oder den zugrundeliegenden Spezies unterscheiden, werden in dieser Arbeit verwendet. Alle Modelle enthalten die neun Spezies N_2 , O_2 , NO , N , O , N^+ , O^+ , NO^+ und e^- . Das *11-Spezies-Modell* enthält darüber hinaus N_2^+ und O_2^+ , insgesamt also nur einfach geladene Ionen. Das *15-Spezies-Modell* erweitert das 11-Spezies-Modell um die mehrfach geladenen Ionen N^{2+} , O^{2+} , N^{3+} und O^{3+} . Nimmt man noch die Argon-Spezies Ar , Ar^+ , Ar^{2+} und Ar^{3+} hinzu, gelangt man zum *19-Spezies-Modell*. Das vierte Modell besteht wieder aus 11 Spezies. Neben den ersten neun kommen diesmal N^{2+} und O^{2+} hinzu. Es kann als *reduziertes Modell* angesehen werden und ist aufgrund der Ergebnisse dieses und der folgenden Abschnitte aufgestellt worden, mit dem Zweck die Transportgrößen möglichst gut abzubilden und zugleich möglichst wenige Spezies zu enthalten. Dies ist in mehrdimensionalen numerischen Simulationen von Bedeutung: Für jede Spezies muß nämlich eine eigene Differentialgleichung gelöst werden. Multipliziert mit der Anzahl der Gitterpunkte kann der Aufwand also enorm werden, so daß jede Begrenzung der Speziesanzahl hilft, Rechenzeit zu sparen.

Nr.	Reaktion	Gleichung
L01-L36	Dissoziation (DI)	$AB + M \rightleftharpoons A + B + M$
L37-L40	Teilchenaustausch (TA)	$AB + CD \rightleftharpoons AC + BD$
L41-L46	Assoziative Ionisation (AI)	$A + B \rightleftharpoons AB^+ + e^-$
L47-L52	Ionisation	$AB + CD \rightleftharpoons AC^+ + BD + e^-$
L53-L58	Elektronenstoß-Ionisation (EI)	$A + e^- \rightleftharpoons A^+ + e^- + e^-$
L59-L78	Ladungsaustausch (LA)	$A^+ + B \rightleftharpoons A + B^+$
L79-L82	TA mit Ionen	$AB^+ + CD \rightleftharpoons AC + BD^+$
L83-L100	Mehrfach-EI	$A^{n+} + e^- \rightleftharpoons A^{(n+1)+} + e^- + e^-$

Tabelle 6.1: Klassifikation der Elementarreaktionen des Luftmodells.

Der detaillierte Reaktionsmechanismus besteht aus 100 Elementarreaktionen (50 Hinreaktionen). Die Arrhenius-Parameter zu den Elementarreaktionen der Hinreaktionen sind in Anhang A dargestellt. Die Elementarreaktionen lassen sich grob

unterteilen in Dissoziations-, Teilchenaustausch-, Ionisations- und Ladungsaustauschreaktionen. Eine genauere Klassifizierung ist in Tab. 6.1 angegeben. Die Dissoziations- und Elektronenstoß-Ionisationsreaktionen sind in Rückwärtsrichtung Dreikörperstöße mit den inerten Stoßpartnern $M = \{N_2, O_2, NO, N, O \text{ und } e^-\}$ und e^- .

Ein Ergebnis soll vorweggenommen werden: Die Argon-Spezies spielen bei der Berechnung der Transportgrößen der Mischung keine Rolle, d.h., im Rahmen der Rechengenauigkeit sind keine Unterschiede zwischen dem 15-Spezies-Modell und dem 19-Spezies-Modell erkennbar (vgl. Abschnitt 6.4.3). Dies liegt in erster Linie an den chemischen Eigenschaften des Edelgases Argons: Es werden keine Verbindungen mit den anderen Spezies eingegangen. Die einzigen in Frage kommenden Reaktionen sind somit Ionisationsreaktionen mit Elektronen. Aus diesem Grund wird in den nachfolgenden Abschnitten das 15-Spezies-Modell der Luft als Referenzmodell dieser Arbeit benutzt.

6.2.2 Gleichgewichtszusammensetzungen

Die in 0D-Simulationen mit den Homrea-Paket berechneten Gleichgewichtszusammensetzungen des 15-Spezies-Modells der ionisierten Luft sind im Temperaturbereich von 300 K bis 30 000 K für die drei untersuchten Drücke in Abb. 6.1 dargestellt. Dabei wird ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht mit $T = T_{\text{ion}} = T_e$ angenommen. Selbst bei dem Druck von $1,01325 \cdot 10^7$ Pa wird mit dem idealen Gasgesetz gerechnet, statt die Zustandsgleichung realer Gase zu benutzen. Wärmestrahlungsprozesse bleiben ebenfalls unberücksichtigt, denn die Referenzmodelle der anderen Arbeiten (vgl. Abschnitt 6.3.1) vernachlässigen diese Realgas- und Strahlungsprozesse auch, so daß ein Vergleich der Ergebnisse bei diesem Druck unter gleichen Modellannahmen möglich ist.

Bei Raumtemperatur (298,15 K) und Atmosphärendruck ($1,01325 \cdot 10^5$ Pa) liegt Luft nahezu als binäres Gemisch vor, das aus 78,085 Vol.-% N_2 und 20,9476 Vol.-% O_2 besteht, wenn Argon (0,934 %), Kohlendioxid (0,0314 %), Edelgase und Spurenstoffe (zusammen 0,002 %) vernachlässigt werden. Mit steigender Temperatur wird zunächst Sauerstoff und dann Stickstoff dissoziiert, da die Aufbrechung der starken Dreifachbindung des Stickstoffs eine hohe Aktivierungsenergie erfordert. Mit der Bildung von atomarem Sauerstoff ist auch die Produktion von Stickstoffoxid verbunden, das aber bei hohen Temperaturen wieder dissoziiert. Ionisationsprozesse finden zunächst bei NO wegen der kleinen Ionisationsenergie von 9,26 eV statt. N und O folgen (Ionisierungsenergien von 13,62 und 14,53 eV). Durch weitere Temperaturerhöhung ist auch Mehrfachionisation möglich.

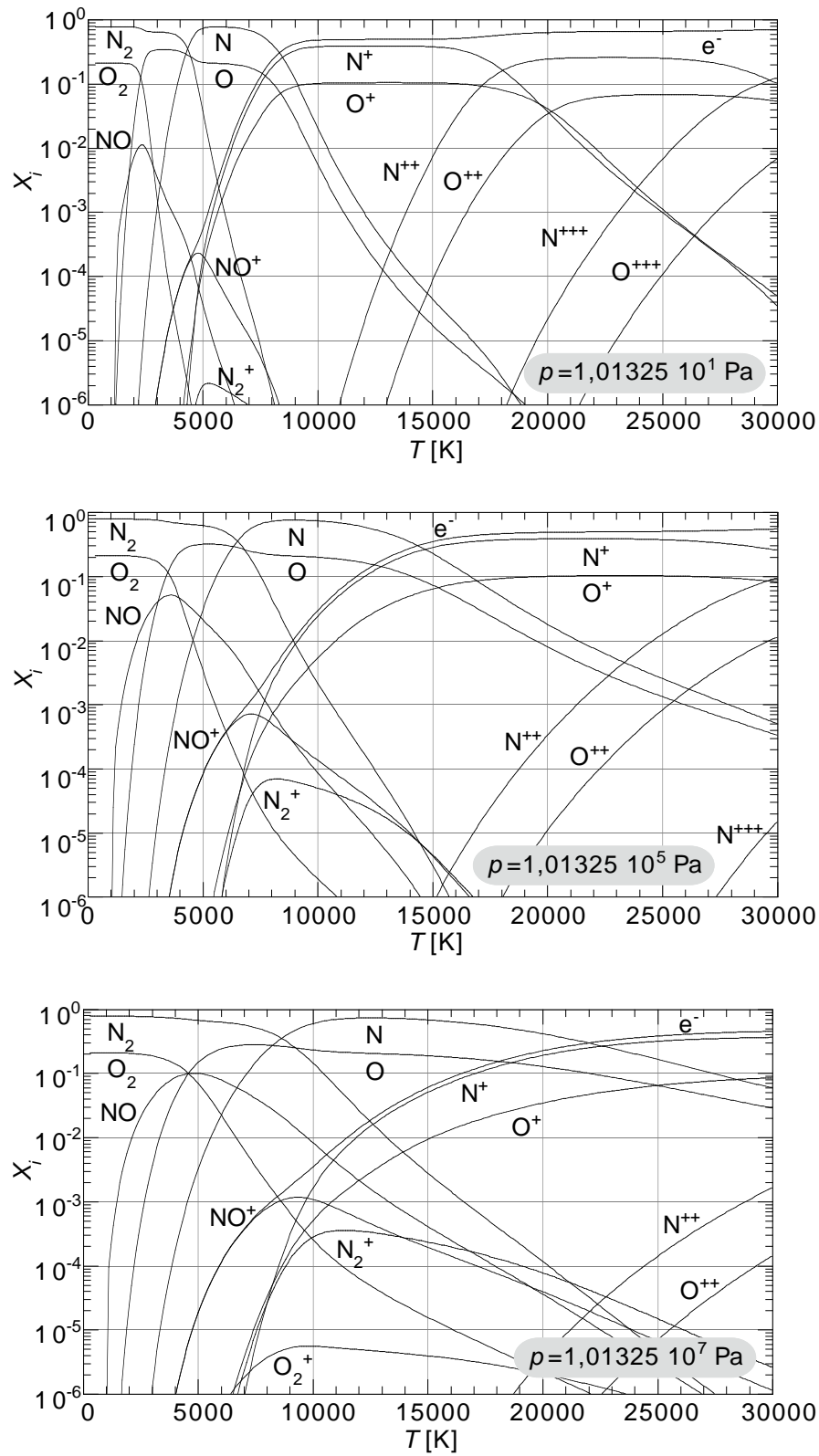


Abbildung 6.1: Gleichgewichtszusammensetzungen von Luft in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Drücken.

Hinsichtlich der Spezies in der Mischung lassen sich grob drei Temperaturbereiche unterscheiden: neutrales Gas, teilionisiertes Gas und vollständig ionisiertes Gas (siehe Tab. 6.2). Als Abgrenzungskriterium wird in dieser Arbeit ein Molenbruch von 10^{-3} benutzt, d.h., beispielsweise wird von einem vollständig ionisierten Gas gesprochen, wenn die Summe der Molenbrüche der neutralen Spezies kleiner als ein Promille ist.

Druck [Pa]	Temperaturbereich [K]		
	neutrales Gas	teilionisiertes Gas	vollständig ionisiertes Gas
$1,01325 \cdot 10^1$	300 - 5 000	5 000 - 12 000	12 000 - 30 000
$1,01325 \cdot 10^5$	300 - 7 000	7 000 - 22 000	22 000 - 30 000
$1,01325 \cdot 10^7$	300 - 8 000	8 000 - 30 000	—————

Tabelle 6.2: Klassifikation der Temperaturbereiche von Luft hinsichtlich des Ionisationsgrades.

Die drei Bereiche werden mit steigendem Druck zu immer höheren Temperaturen verschoben und gleichzeitig aufgeweitet. Denn mit steigendem Druck werden die Dreikörperstöße wahrscheinlicher, und somit verschiebt sich das Gleichgewicht zu den Rückreaktionen (Rekombinationsreaktionen). Dadurch finden weniger Dissoziations- und Ionisationsreaktionen statt und die Konzentrationen der gebildeten Atome bzw. Ionen sind bei fester Temperatur und hohem Druck geringer als bei niedrigem Druck. Beispielsweise beträgt der Molenbruch von Stickstoff bei einer Temperatur von 5 000 K und einem Druck von $1,01325 \cdot 10^1$ Pa 0,038, während bei dem Druck von $1,01325 \cdot 10^7$ Pa bei dieser Temperatur N_2 kaum dissoziiert ist, d.h. der Molenbruch ist 0,676.

Besonders interessant ist der Bereich des teilionisierten Gases. Denn während beim neutralen oder vollständig ionisierten Gas Vereinfachungen hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen möglich sind, kommen beim teilionisierten Gas alle Möglichkeiten der Wechselwirkungen in Betracht. Die Hauptspezies in diesem Bereich sind e^- , N^+ , O^+ , N und O.

Eine charakteristische Spezies des neutralen Gases ist NO, weil ihre Konzentration ein relativ scharfes Maximum durch Bildung und Verbrauch innerhalb eines kleinen Temperaturbereichs aufweist (siehe Abb. 6.1). Entsprechend kann man im teilionisierten Gas NO^+ als charakteristische Spezies ansehen, da die Ionisierungsenergie dieser Spezies am kleinsten ist und weil NO als Basis der NO^+ -Produktion sehr schnell wieder abgebaut wird. Elektronen sind die wichtigsten Teilchen des Plasmas hinsichtlich der Transporteigenschaften des Gases. Bezüglich der Konzentrationen dieser drei Spezies werden Sensitivitätsanalysen bei Atmosphärendruck und den Temperaturen, in denen die Spezieskonzentrationen maximal sind, durchgeführt.

6.2.3 Sensitivitätsanalysen

Sensitivitätsanalysen werden benutzt, um die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionschritte des Mechanismus zu bestimmen. Die relativen Sensitivitäten

$$S_i = \frac{k_r}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_r} \quad (6.4)$$

geben an, um wieviel Prozent sich die Konzentration c der Spezies i ändert, wenn der Geschwindigkeitskoeffizient k der r -ten Reaktion um 1 % variiert wird. Geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktionen weisen große Sensitivitäten auf. Die Arrhenius-Parameter zu diesen Elementarreaktionen müssen daher sehr genau bekannt sein.

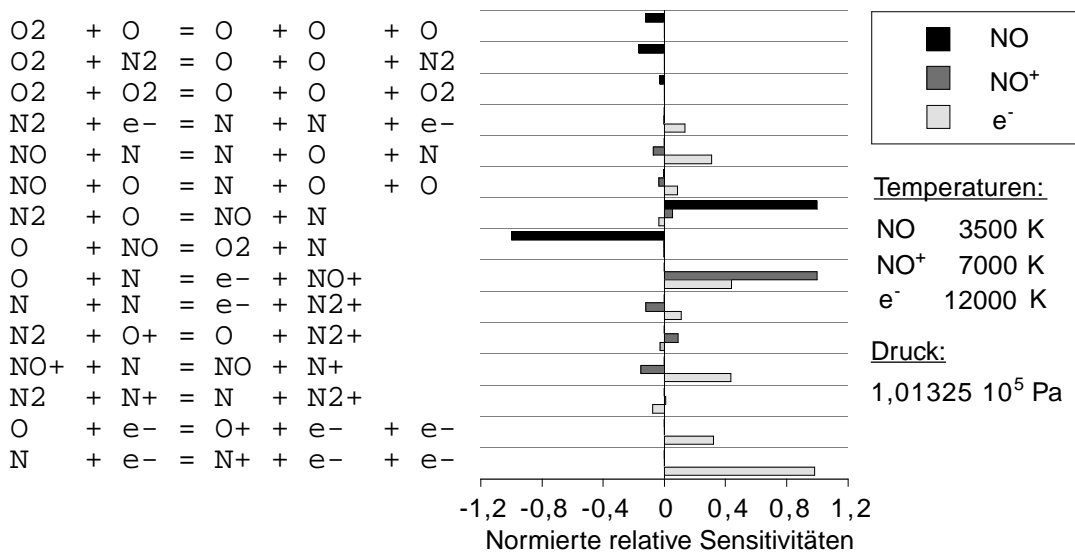


Abbildung 6.2: Sensitivitätsanalysen bei atmosphärischem Druck bezüglich der Spezieskonzentrationen von NO ($T = 3500$ K), NO⁺ ($T = 7000$ K) und e⁻ ($T = 12000$ K).

In Abb. 6.2 sind die Ergebnisse der Sensitivitätsanalysen bei Atmosphärendruck bezüglich der Konzentrationen von NO bei $T = 3500$ K, NO⁺ bei $T = 7000$ K und e⁻ bei $T = 12000$ K dargestellt. Bei den Temperaturen von 3500 und 7000 K nehmen die Molenbrüche von NO und NO⁺ gerade ihr Maximum an (siehe Abb. 6.1), bei $T = 12000$ K liegen die Konzentrationen von Elektronen, N⁺ und O nahe beieinander. Die aufgetragenen relativen Sensitivitäten sind auf Eins normiert und es ist nur die Sensitivität der Hinreaktion angegeben, da diese dem Betrag nach gleich der Sensitivität der Rückreaktion ist, weil die Sensitivitätsanalysen lokal im stationären Gleichgewicht durchgeführt worden sind. Es sind nur die Elementarreaktionen des Mechanismus aufgetragen, deren normierte relative Sensitivitäten größer gleich 0,03 sind.

Bei $T = 3\,500$ K sind die Reaktionen des Zeldovich-Mechanismus



geschwindigkeitsbestimmend bezüglich der Bildung bzw. des Verbrauchs von NO. Da diese Reaktionen auch in der technischen Verbrennung eine tragende Rolle spielen, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten vielfach untersucht und die Arrhenius-Parameter sehr genau bekannt [BCC⁺94]. Die von Baulch *et al.* empfohlenen Werte der Reaktion L37 basieren auf Messungen in Stoßwellenrohren von Monat *et al.* [MHK79] und Thielen und Roth [TR84] im Temperaturbereich von 2 380 bis 4 100 K. Die Werte der Reaktion L39 sind der Arbeit von Cohen [Coh91] entnommen und gelten im Temperaturbereich von 1 000 bis 5 000 K.

Die Dissoziationsreaktionen des Sauerstoffs



haben geringe negative Sensitivitäten (in gleicher Reihenfolge: -0,12, -0,16 und -0,03). Bei der Produktion des thermischen Stickstoffoxids (Zeldovich-Mechanismus, s.o.) wird atomarer Sauerstoff sowohl gebildet als auch verbraucht. Das Ergebnis dieser Sensitivitätsanalyse ist somit, daß bei diesen Druck- und Temperaturbedingungen die Bildung der zwei Sauerstoffatome bei der O_2 -Dissoziation in Konkurrenz zu der Bildung von NO steht. Die Arrhenius-Parameter zu den Dissoziationsreaktionen des Sauerstoffs beruhen auf Experimenten in Stoßwellenrohren im Temperaturbereich zwischen 2 000 und 7 000 K [Par89b].

Bei $T = 7\,000$ K ist die assoziative Ionisationsreaktion



geschwindigkeitsbestimmend bezüglich der Bildung von NO^+ . Die Arrhenius-Parameter zu dieser Reaktion wurden aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion berechnet. Für die dissoziative Rekombination liegen nämlich experimentelle Werte vor [Par89b]. Dabei sind die Messungen in Gasentladungsröhren sehr genau kontrollierbar, während beispielsweise Experimente in Flammen von Diffusionsprozessen gestört werden oder es bei Messungen in Stoßwellenrohren zu Konkurrenzreaktionen (Ladungsaustauschreaktionen) kommt [Par90].

Des weiteren hat die assoziative Ionisationsreaktion



eine kleine negative (-0,12) und die Ladungsaustauschreaktion



eine kleine positive (0,09) Sensitivität, weil N verbraucht bzw. O produziert wird und diese Spezies bei der Bildung von NO^+ als Edukte gebraucht werden (Re-

aktion Nr. L41, s.o.). Die Arrhenius-Parameter dieser beiden Reaktionen sind wieder aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der Rückreaktion bestimmt worden [Par89b]. Die Ladungsaustauschreaktion



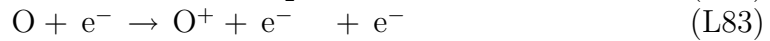
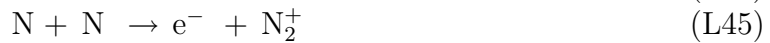
hat eine kleine negative Sensitivität von -0,16, weil NO^+ verbraucht wird. Die Arrhenius-Parameter stammen aus der Arbeit von Kang *et al.* [KJD72], die auf Messungen basieren, welche allerdings bei Temperaturen von maximal 1500 K durchgeführt worden sind.

Bei $T = 12000$ K ist die Elektronenstoß-Ionisationsreaktion

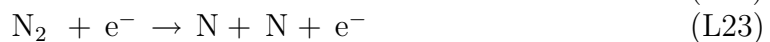


geschwindigkeitsbestimmend bezüglich der Konzentration der Elektronen. Die Arrhenius-Parameter zu dieser Reaktion sind als Anpassungskonstanten an die Geschwindigkeitskoeffizienten von Bell *et al.* [BGH⁺83] bestimmt worden. Bell *et al.* haben wiederum die Ergebnisse zweier experimenteller Arbeiten benutzt, um die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktion nach Gl. 3.17 aus den gemessenen Wirkungsquerschnitten zu berechnen.

Außerdem haben die Reaktionen



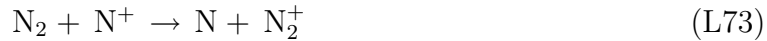
positive Sensitivitäten (in gleicher Reihenfolge: 0,44, 0,11 und 0,33), weil Elektronen produziert werden. Die Arrhenius-Parameter dieser Reaktionen stammen aus den Arbeiten von Park [Par89b] und Bell *et al.* [BGH⁺83] (s.o.). Die Dissoziationsreaktionen



haben positive Sensitivitäten (in gleicher Reihenfolge: 0,31, 0,09 und 0,13), weil atomarer Stickstoff und atomarer Sauerstoff produziert werden, die wiederum mit Elektronen stoßen können und es dadurch zur Ionisation kommt (Reaktionen Nr. L83 und L85, s.o.). Die Arrhenius-Parameter der Dissoziationsreaktionen des Stickstoffoxids sind von denen der Reaktion $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$ übernommen worden, weil zu dieser Reaktion Messungen vorhanden sind [Par89b]. Die Arrhenius-Parameter der Elektronenstoß-Dissoziationsreaktion des Stickstoffs wurden von Park abgeschätzt [Par89b]. Er hat aufgrund von Stoßwellenexperimenten angenommen, daß der Geschwindigkeitskoeffizient zu der Reaktion Nr. L23 um Faktor 300 größer ist als derjenige der Reaktion $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}$. Des weiteren hat die assoziative Ionisationsreaktion



eine positive Sensitivität von 0,43, obwohl N verbraucht wird, weil das gebildete NO bei $T = 12\,000$ K direkt wieder in N und O dissoziiert (s.o.) und somit zwei neue potentielle Stoßpartner für die Elektronen entstehen. Die Ladungsaustauschreaktion



hat die kleine negative Sensitivität von -0,07, obwohl N produziert wird, weil N_2 verbraucht wird, das sonst durch Dissoziation in zwei potentielle Stoßpartner der Elektronen zerfallen wäre. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind nach Gl. 3.17 berechnet worden, wobei die Wirkungsquerschnitte der Arbeit von Phelps [Phe91] entnommen sind. Diese wiederum sind aus verschiedenen Messungen zusammengestellt worden.

6.2.4 Reaktionsflußanalysen

Mit Reaktionsflußanalysen betrachtet man, welcher Prozentsatz eines Stoffes in den jeweiligen Reaktionen gebildet bzw. verbraucht wird. Durch die Darstellung in einem Reaktionsflußdiagramm lassen sich die Reaktionspfade ermitteln.

In Abb. 6.3 sind die Reaktionsflußdiagramme zum Mechanismus des Luftplasmas bei Atmosphärendruck dargestellt. Die Reaktionsflußanalysen sind lokal durchgeführt worden, d.h., es wurde nur der Zeitpunkt betrachtet, in dem sich das System bereits in einem stationären Zustand befindet. Bei $T = 3\,000$ K werden die Dissoziationspfade und bei $T = 15\,000$ K die Ionisationspfade untersucht. Es sind nicht alle Reaktionen dargestellt, und die Prozentangaben sind gerundet. Deshalb ist es möglich, daß die Summen der Bildungs- und Verbrauchsdaten kleiner als 100 % sind. Die Verbrauchsangaben (graue Zahlen) beziehen sich nur auf die Moleküle N_2 , O_2 und NO.

In dem Reaktionsflußdiagramm bei $T = 3\,000$ K erkennt man, daß das Stickstoffoxid und der atomare Stickstoff vollständig (zu 99 %) durch den Zeldovich-Mechanismus gebildet werden, während der atomare Sauerstoff hauptsächlich (zu 69 %) durch die thermische O_2 -Dissoziation entsteht und nur zu 26 % durch den Zeldovich-Mechanismus. Des weiteren wird N_2 vollständig (zu 99 %) und O_2 zu 41 % durch den Zeldovich-Mechanismus verbraucht. Daneben kommt es durch Dreikörperstöße zum Verbrauch von Sauerstoff (zu 57 %), wobei die Reaktion mit N_2 als drittem Stoßpartner am effektivsten ist (Anteil: 43 %). NO wird vollständig (98 %) durch Dreikörperstöße abgebaut, wobei wieder der Stoßpartner N_2 (Anteil: 56 %) die wichtigste Rolle spielt. Der Grund hierfür ist, daß bei 3 000 K N_2 die Spezies mit der größten Konzentration in der Gasmischung ist (siehe. Abb. 6.1).

Aus dem Reaktionsflußdiagramm bei $T = 15\,000$ K ist ersichtlich, daß O_2^+ , NO^+ und N_2^+ hauptsächlich (jeweils 98 %, 94 % und 91 %) durch assoziative Ionisationsreaktionen entstehen, während O^+ , N^+ und e^- (jeweils 96 %, 82 % und 84

%) durch Elektronenstoß-Ionisation gebildet werden. Ladungsaustauschreaktionen spielen bei der Produktion von N^+ (13 %), N_2^+ (8 %) und e^- (11 %) eine untergeordnete Rolle.

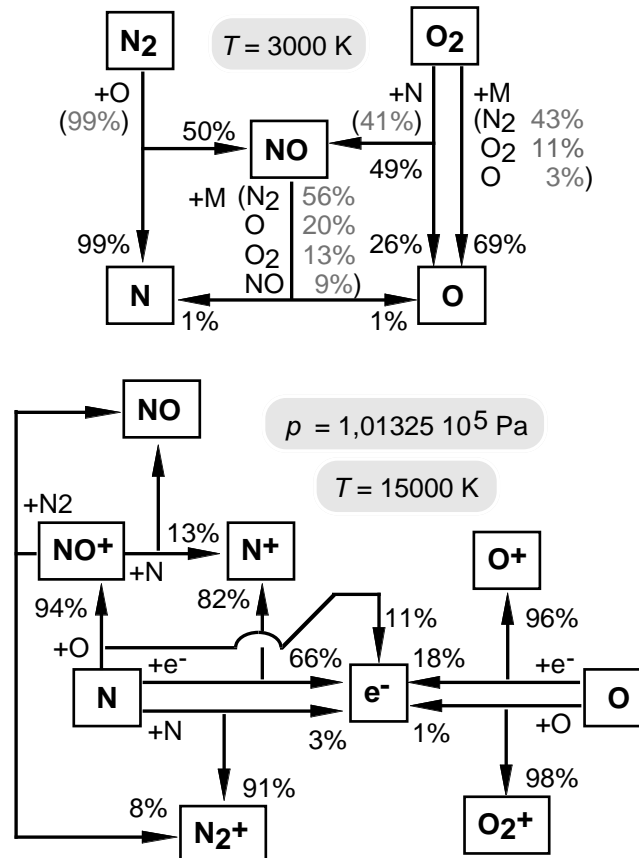


Abbildung 6.3: Reaktionsflußdiagramme bei atmosphärischem Druck und Temperaturen von $T = 3000\text{ K}$ bzw. $T = 15000\text{ K}$ für Dissoziations- bzw. Ionisationsreaktionen. Die schwarzen Zahlen geben die prozentuale Bildung und die grauen den prozentualen Verbrauch der jeweiligen Spezies an.

6.3 Simulationen und Experimente anderer Arbeiten

Die in dieser Arbeit berechneten binären Diffusionskoeffizienten und Koeffizienten der Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und elektrischen Leitfähigkeit der Luftmischung werden mit Simulationsergebnissen und experimentellen Ergebnissen (soweit diese vorliegen) anderer Arbeiten verglichen.

6.3.1 Modelle

Alle betrachteten Transportmodelle sind auf der Grundlage der CE-Theorie entwickelt worden. Die Effekte des resonanten Ladungstransfers werden mit der einfachen Abschätzung nach Gl. 3.52 modelliert. Die Stoßintegrale von Elektron-Neutralteilchen-Wechselwirkungen werden direkt aus Wirkungsquerschnitten bestimmt (Ausnahme: Modell von Bacri und Raffanel). Bei der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen, wobei mindestens eines ungeladen ist, werden i.d.R. mehrere Zustände betrachtet, beispielsweise ${}^n\Sigma_g^+$ mit $n = \{1, 3, 5, 7\}$ beim Stoß zwischen zwei Stickstoffatomen. Bei der Berechnung der Stoßintegrale zwischen diesen Teilchen müssen dann die Stoßintegrale separat für jede Potentialkurve bestimmt werden. Anschließend werden diese mit statistischen Gewichten multipliziert und durch Summation zu einem gemittelten Stoßintegral zusammengefaßt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu dem Modell dieser Arbeit. Hier werden immer genau zwei Potentialfunktionen zur Beschreibung der Wechselwirkung benutzt: Das Stockmayer- oder das (n,6,4)-Potential für reduzierte Temperaturen $T^* < 10$, ansonsten das Born-Mayer-Potential. Die Potentialparameter können somit als Mittelwerte verstanden werden, da eigentlich mehrere Zustände betrachtet werden müssen.

Yun und Mason 1962

In der Arbeit von Yun und Mason [YM62] werden nur die fünf neutralen Spezies N_2 , O_2 , NO , N und O betrachtet. Die Stoßintegrale der wichtigsten Wechselwirkungen zwischen diesen Spezies sind im Temperaturbereich von 1 000 bis 15 000 K berechnet worden. Neben dem Stockmayer- und dem Born-Mayer-Potential werden auch das Exp-6-Potential [Mas54], das (8-4)-Potential [HC29] und das inverse Potenz-Potential [KTH60] verwendet. Die Fehler in den Berechnungen werden von Yun und Mason auf 5 - 10 % beziffert.

Yos 1963

Yos verwendet in seiner Arbeit [Yos63] ein 10-Spezies-Luftmodell, das im Vergleich zur Arbeit von Yun und Mason um die Ionen N^+ , N^{2+} , O^+ , NO^+ und Elektronen e^- erweitert ist. Im Temperaturbereich von 1 000 bis 30 000 K bei den Drücken von $\{1, 3, 10 \text{ und } 30\} \cdot 1,01325 \cdot 10^5$ Pa sind die Koeffizienten der Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und elektrischen Leitfähigkeit berechnet worden. Außerdem sind die binären Diffusionskoeffizienten der wichtigsten Paarungen angegeben. Für die Transportkoeffizienten in der Mischung gibt Yos den Fehler mit 20 - 30 % bei kleinen Temperaturen und bis 50 % bei großen Temperaturen an. Es werden spezielle Mischungsregeln benutzt, um die Transportgrößen zu bestimmen. Ambipolare Diffusionseffekte werden entsprechend von Gl. 3.27 berücksichtigt. Die verwendete Gaszusammensetzung stammt aus anderen Arbeiten [BW60b, BW60a, PSS⁺62].

Zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Neutralteilchen werden die Tabellen der Stoßintegrale von Yun und Mason benutzt (s.o.), wobei die Werte im Temperaturbereich von 15 000 bis 30 000 K extrapoliert werden. Bei den Wechselwirkungen zwischen Neutralteilchen und Ionen wird für kleine Separationsabstände ein Morse-Potential [SM64] und für große Separationsabstände ein Polarisations-Potential [KTH60] benutzt. Durch Interpolation der Potentialfunktionen wird der Zwischenbereich dargestellt. Die Stoßintegrale der Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen werden aus Gvosdover-Wirkungsquerschnitten berechnet. Die Anpassungskonstanten des resonanten Ladungstransfers stammen aus Arbeiten der 50er Jahre oder sind abgeschätzt. Für die Stöße zwischen Elektronen und Molekülen liegen zwar Messungen vor, die Ergebnisse weichen aber 30 - 40 % voneinander ab. Messungen von Elektronenstößen mit Atomen sind kaum vorhanden.

Devoto 1976

Devoto benutzt in seiner Arbeit [Dev76] ein Luftmodell, das auch Ar und Ar^+ enthält. Im Vergleich zum Modell von Yos werden jedoch nur einfach geladene Ionen betrachtet, d.h., N^{2+} ist nicht enthalten, stattdessen aber N_2^+ . Es sind die elektrische Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 2 000 bis 20 000 K bei den Drücken von $\{1, 10 \text{ und } 100\} \cdot 1,01325 \cdot 10^5$ Pa sowie die Wärmeleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich bei Atmosphärendruck berechnet worden. Die Gaszusammensetzung stammt aus den Rechnungen von Predvoditelev *et al.* [PSS⁺62]. Im Vergleich zum Modell von Yos hat Devoto neue Wirkungsquerschnitte für die Wechselwirkung zwischen Elektronen mit O_2 , NO und O sowie höhere Ordnungen der CE-Theorie zur Berechnung der Transportgrößen der Elektronen benutzt.

Bacri und Raffanel 1989

Bacri und Raffanel haben in ihrer Arbeit [BR89] die Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit von Luft bei den Drücken von $\{1, 5, 10, 50, 100, 150 \text{ und } 200\} \cdot 1,01325 \cdot 10^5$ Pa im Temperaturbereich von 1 000 bis 30 000 K berechnet. Es wird ein Modell verwendet, das nun auch NO_2 , N_2O und bis zu dreifach geladene Spezies enthält.

Die Stoßintegrale werden aus dem Lennard-Jones-, dem Polarisations- und dem Debye-Hückel-Potential berechnet. Bei fehlenden Eingabedaten wird das Potentialmodell harter Kugeln verwendet, wie z.B. im Fall von N-O-Stößen. Die Wechselwirkungen zwischen Elektronen mit NO, N_2O und NO_2 werden mit Hilfe des Polarisationspotentials berechnet, ansonsten werden die Stoßintegrale der Elektronen-Neutralteilchen-Stöße direkt aus den Wirkungsquerschnitten berechnet. Bei den Berechnungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen werden höhere Ordnungen der CE-Theorie benutzt.

Gupta et al. 1990/91

Gupta, Lee, Thomson und Yos benutzen in ihrer Arbeit [GLTY91] ein 11-Spezies-Luftmodell: N_2 , O_2 , NO , N , O , N^+ , O^+ , NO^+ , N^{2+} , O^{2+} und e^- . Die Viskositäten und Wärmeleitfähigkeiten sind bei Drücken von $\{10^{-4}, 1 \text{ und } 10\} \cdot 1,01325 \cdot 10^5$ Pa im Temperaturbereich von 1 000 bis 30 000 K berechnet worden. Die Gleichgewichtszusammensetzungen sind mit Hilfe eines homogenen Modells bestimmt worden. Der Reaktionsmechanismus ist allerdings nur für ein Luftmodell angegeben, das N_2^+ und O_2^+ statt der zweifach geladenen Ionen enthält [GYTL90].

Die Stoßintegrale stammen aus dem Modell von Yos (s.o.). Bei der Wechselwirkung geladener Teilchen zeigt sich, daß die Gvosdover-Querschnitte bei vollständiger Ionisierung des Gases um den Faktor 2 von dem Modell von Spitzer und Härn [SH53] abweichen. Aus diesem Grund werden die Stoßintegrale für ein vollständig ionisiertes Gas mit einer konstanten Abschirmungskonstante vorberechnet und tabelliert. In der eigentlichen Rechnung wird dann die Abschirmungskonstante, die von der Debye-Länge abhängt, als Korrekturfunktion benutzt, um in den teilionisierten Bereich des Gases eine Interpolation vorzunehmen. Des Weiteren werden einige neuere Potentialparameter benutzt, insbesondere bei der Berechnung des resonanten Ladungstransfers.

Levin et al. 1990/91

Levin, Partridge und Stallcop haben in ihren Arbeiten [LPS90, PSL91, SPL91] die Stoßintegrale der sehr wichtigen Wechselwirkungen von N-N, O-O, N-O, N-O⁺, O-N⁺, N-N⁺ und O-O⁺ im Temperaturbereich von 250 bis 100 000 K berechnet. Dazu haben sie eine sehr aufwendige semiklassische Formulierung benutzt. Zunächst haben sie die Potentialkurven zu den wechselwirkenden Zuständen bestimmt. Die Daten stammen u.a. aus spektroskopischen Untersuchungen und *ab-initio*-Elektronen-Struktur-Rechnungen. Die Stoßwirkungsquerschnitte werden dann mittels quantenmechanischer Rechnungen ermittelt. Dazu wird auf die in Phasen zerlegte Streuamplitude die Jeffries-Wentzel-Kramers-Brillouin-(JWKB)-Approximation angewendet. Bei der Berechnung des resonanten Ladungstransfers müssen außerdem gerade und ungerade Zustände getrennt voneinander behandelt werden.

Murphy 1994/95

Murphy hat in seinen Arbeiten [MA94, Mur95] ein 46-Spezies-Luftmodell (N_2 , N_2^+ , N , N^- , N^+ , N^{2+} , N^{3+} , O_3 , O_2 , O_2^- , O_2^+ , O , O^- , O^+ , O^{2+} , O^{3+} , Ar , Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} , $C(s)$, C , C^- , C^+ , C^{2+} , C_2 , C_2^- , C_3 , C_4 , C_5 , NO , NO^+ , NO_2 , NO_2^- , NO_3 , NO_3^- , N_2O , N_2O^+ , CN , CO , CO^+ , CO_2 , CO_2^- , C_2O , C_3O_2 und e^-) benutzt, um die Gleichgewichtszusammensetzung bei Atmosphärendruck im Temperaturbereich von 300 bis 30 000 K mit Hilfe der Minimierung der Gibbschen freien Energie zu berechnen. Bei der Bestimmung der Viskosität in zweiter, der Wärmeleitfähigkeit der Schwerteilchen in erster, der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen

in dritter sowie der elektrischen Leitfähigkeit in zweiter Ordnung der CE-Theorie hat er jedoch Spezies mit geringen Konzentrationen (beispielsweise die meisten Kohlenstoffspezies) der Einfachheit halber weggelassen.

Es werden nicht nur die einfach parametrisierten Funktionen wie beispielsweise die Lennard-Jones-, Born-Mayer-, Polarisations-, Morse-, Exp-6-, (14-6-4)- und Buckingham-(6,8,10)-Potentiale benutzt, sondern auch Potentialfunktionen, die aus quantenmechanischen Rechnungen gewonnen wurden und in tabellarischer Form vorliegen. Außerdem werden die aufwendig erstellten Integral-Tabellen von Levin *et al.* (s.o.) verwendet.

Capitelli *et al.* 1998

Capitelli, Gorse, Longo und Giordano [CGLG98] haben die Stoßintegrale der wichtigsten Wechselwirkungen zwischen den Spezies ionisierter Luft (bis zu vierfach geladenen Ionen) im Temperaturbereich von 50 bis 100 000 K bestimmt. Für die Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen wird der analytische Ausdruck von Liboff [Lib59] benutzt, ansonsten werden Polynomkoeffizienten angegeben, aus denen sich die die Stoßintegrale berechnen lassen. Es werden die Lennard-Jones-, Born-Mayer-, Morse- und Polarisations-Potentiale benutzt. Die Potentialparameter werden aus den aktuellsten Experimenten und Rechnungen ermittelt.

Insbesondere bei der Berechnung der Stoßintegrale zwischen Elektronen und Neutralteilchen haben Capitelli *et al.* aufwendige Methoden eingesetzt, um bei Datenmangel die Wirkungsquerschnitte $Q^{(l)}$ aus totalen Stoßquerschnitten und die $Q^{(2)}$ aus den $Q^{(1)}$ zu ermitteln (vgl. Abschnitt 2.4.7). Diese Methoden basieren auf quantenmechanischen Überlegungen, d.h., die Wirkungsquerschnitte werden zunächst nach harmonischen Funktionen entwickelt oder in Phasen zerlegt. Die Bestimmung der Koeffizienten bzw. der Phasenverschiebungen kann nicht allgemein durchgeführt werden, sondern muß speziell für die jeweilige Wechselwirkung erfolgen.

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß auch andere Forschungsgruppen die Transportkoeffizienten der Luftmischung berechnet haben, diese aber keine gravierenden Unterschiede zu den hier vorgestellten Modellen aufweisen [NSC⁺75, BFP94, BVC⁺98, FDF98]. Als Referenzwerte der Stoßintegrale bzw. binären Diffusionskoeffizienten werden die Ergebnisse von Levin *et al.* und Capitelli *et al.* betrachtet. Bezüglich der Transportkoeffizienten der Mischung werden die Ergebnisse von Murphy als Referenz benutzt.

6.3.2 Experimente

Experimentelle Werte der Transportkoeffizienten von Luft liegen i.d.R. nur im Temperaturbereich bis etwa 2 000 K vor, da es sehr schwierig ist, unter Labor-

bedingungen Messungen bei höheren Temperaturen durchzuführen. Im Temperaturbereich bis 2000 K üben geladene Teilchen aber noch keinen wesentlichen Einfluß auf die Transportgrößen aus. Die wenigen Experimente bei höheren Temperaturen werden im folgenden kurz vorgestellt. Alle diese Experimente sind bei Atmosphärendruck durchgeführt worden.

Asinovsky *et al.* 1971

Asinovsky, Kirillin, Pakhomov und Shabashov [AKPS71] haben die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit von Luft im Temperaturbereich von 6000 bis 15000 K gemessen. Als Plasmaquelle dient eine elektrische Bogenentladung, die durch umgebende isolierte und wassergekühlte Wände stabilisiert wird. Das entstehende Luftplasma kann als stationär (Vorteil gegenüber Stoßwellenexperimenten) betrachtet werden. Die eingekoppelte Energie läßt sich leicht über die Stromstärke regeln (Vorteil gegenüber Hochfrequenz-Entladungen). Die Temperatur wird mit Hilfe spektroskopischer Messungen der absoluten Intensitäten von Linien des atomaren Sauerstoffs bestimmt, wobei der Fehler auf maximal 3 % beziffert wird. Die elektrische Feldstärke kann durch Messung der Potentialdifferenz zwischen Kathode und einer Sonde bestimmt werden. Durch das Ausnutzen der zylindersymmetrischen Anordnung lassen sich dann zunächst die elektrische Leitfähigkeit und anschließend die Wärmeleitfähigkeit unter Benutzung der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit bestimmen, wobei ein Fehler von maximal 20 % angegeben wird.

Schreiber *et al.* 1973

Schreiber, Hunter und Benedetto [SHB73] haben die elektrische Leitfähigkeit von Luft zwischen 8000 und 12500 K gemessen. Dazu wird ein Luftplasma mit Hilfe einer elektrischen Bogenentladung erzeugt. Die elektrische Leitfähigkeit wird mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes $j_z = \sigma E_z$ bestimmt. Dazu wird die axiale elektrische Feldstärke E_z wie bei Asinovsky *et al.* aus der Potentialdifferenz berechnet. Die axiale Elektronenflußdichte j_z wird bei zylindrischer Symmetrie aus der azimuthalen magnetischen Feldstärke B_Θ berechnet, wobei diese wiederum unter Ausnutzung des Hall-Effekts gemessen werden kann. Die Temperatur wird mit Hilfe von spektroskopischen Messungen bestimmt, wobei Schreiber *et al.* u.a. Linien des Stickstoffs benutzt haben. Es werden Fehler von 5 % bei den Leitfähigkeits- und von maximal 4 % bei den Temperaturmessungen angegeben.

Ellis *et al.* 1976

Ellis, Pai, McDaniel, Mason und Viehland [EPM⁺76] haben das Stoßintegral $\Omega^{(1,1)}$ von binären Ion-Neutralteilchen-Mischungen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Als Grundlage dienen Messungen der Driftgeschwindigkeiten der Ionen im neutralen Gas bei Raumtemperatur in Abhängigkeit des Verhältnisses

E/n^0 aus elektrischer Feldstärke E zur Teilchenzahldichte der Neutralteilchen n^0 . Dieses Verhältnis bestimmt das Gleichgewicht zwischen der Energieaufnahme der Ionen aufgrund des elektrischen Feldes und dem Energieverlust aufgrund von Stößen mit den Neutralteilchen des Gases. Viehland und Mason haben einen Zusammenhang zwischen E/n^0 und der effektiven Temperatur gefunden [VM75]. Da die Driftgeschwindigkeit proportional zum Diffusionskoeffizienten der binären Mischung ist, kann dieser in Abhängigkeit der effektiven Temperatur ausgedrückt werden. Je nach Art der Wechselwirkung und dem Meßbereich von E/n^0 liegen die Diffusionskoeffizienten im Temperaturbereich von 300 bis 20 000 K vor.

Devoto *et al.* 1978

Devoto, Bauder, Cailleteau und Shires haben in ihrer Arbeit [DBCS78] die elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von Luft im Temperaturbereich von 8 000 bis 13 000 K gemessen. Die Experimente sind in einer wandstabilisierten Bogenentladung gemäß der Arbeit von Asinovsky *et al.* durchgeführt worden. Die Fehler werden auf 9 % bei der elektrischen Leitfähigkeit und 20 % bei der Wärmeleitfähigkeit beziffert. Bei der Temperaturmessung wird ein absoluter Fehler von ± 250 K angegeben.

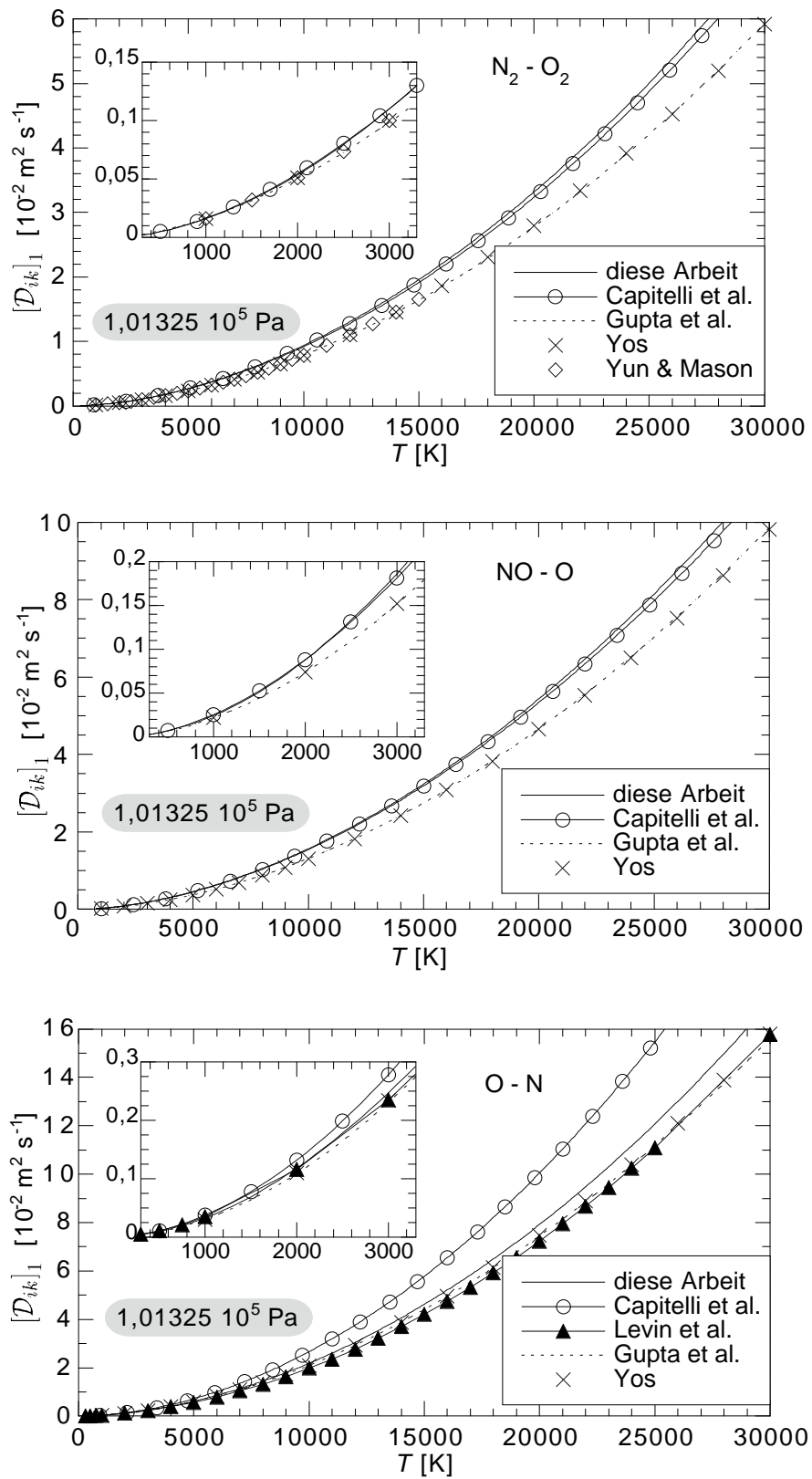
6.4 Ergebnisse

6.4.1 Binäre Diffusionskoeffizienten

Die binären Diffusionskoeffizienten kann man i.d.R. berechnen, ohne die Gleichgewichtszusammensetzung der Luft zu kennen. Genauer gesagt heißt das umgekehrt: Die binären Diffusionskoeffizienten zwischen zwei geladenen Teilchen hängen von der Debye-Länge und damit u.a. von der Gaszusammensetzung ab. In einer 15-Spezies-Mischung gibt es wegen der Symmetrie der binären Diffusionskoeffizienten $[\mathcal{D}_{ij}]_1 = [\mathcal{D}_{ji}]_1$ genau 120 Kombinationsmöglichkeiten. Im folgenden werden einige der wichtigsten binären Diffusionskoeffizienten vorgestellt, wobei nach der Art der Wechselwirkung unterschieden wird. Da der binäre Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional zum Druck ist (Gl. 2.30), sind die Werte nur bei Atmosphärendruck berechnet worden. Bei anderen Drücken wären die Kurven entsprechend parallel verschoben (Ausnahme: binäre Diffusionskoeffizienten zwischen geladenen Teilchen, s.o.).

Neutrale Teilchen

In Abb. 6.4 sind die binären Diffusionskoeffizienten der Paarungen N_2 - O_2 , NO - O und O - N im Vergleich zu anderen Modellrechnungen dargestellt. Diese Beispiele sind gewählt worden, um die Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen, zwischen Molekül und Atom und zwischen zwei Atomen zu betrachten. Die Kombinationsregeln kommen ebenfalls zur Anwendung.

Abbildung 6.4: Binäre Diffusionskoeffizienten von $\text{N}_2\text{-O}_2$, NO-O und O-N .

Außerdem wird die Wechselwirkung zwischen einem polaren Molekül und einem unpolaren Atom untersucht. Der Temperaturbereich zwischen 300 und 3 300 K ist hervorgehoben, weil hier das Stockmayer-Potential dominiert, ansonsten das Born-Mayer-Potential.

Die binären Diffusionskoeffizienten von $\text{N}_2\text{-O}_2$ stimmen im gesamten Temperaturbereich sehr gut mit den Ergebnissen von Capitelli *et al.* überein. Die mittlere Abweichung beträgt 2 %, die maximale ist 3 % bei 30 000 K. Die Werte von Gupta *et al.*, Yos und Yun und Mason sind etwas kleiner und weichen im Durchschnitt um 15 % von den Ergebnissen dieser Arbeit ab.

Fast die gleichen Aussagen lassen sich zu den Ergebnissen der binären Diffusionskoeffizienten von NO-O treffen. Allerdings beträgt hier die Abweichung der Berechnungen von Gupta *et al.* und Yos bei einer Temperatur von 3 300 K schon 19 % im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit bzw. zu den Werten von Capitelli *et al.*

Die binären Diffusionskoeffizienten von O-N sind auch von Levin *et al.* berechnet worden. Diese stimmen erstaunlicherweise gut mit den Ergebnissen von Gupta *et al.* und Yos überein. Die mittlere Abweichung beträgt 5 %. Die Berechnungen von Capitelli *et al.* führen zu deutlich höheren Werten und weichen im Durchschnitt um 31 % von den Werten von Levin *et al.* ab. Die Ergebnisse dieser Arbeit liegen zwischen diesen Modellen, sind aber näher an den Werten Levin *et al.* (mittlere Abweichung von 9 %) als an Werten von Capitelli *et al.* (mittlere Abweichung von 19 %).

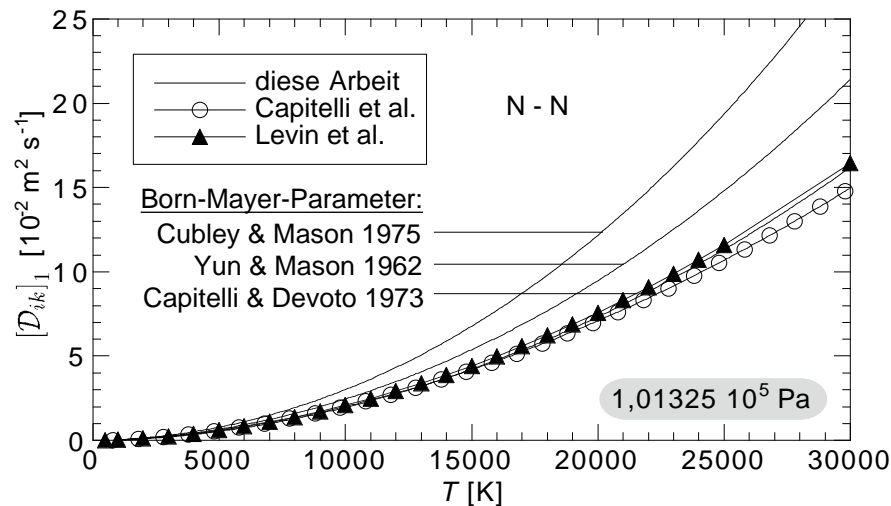


Abbildung 6.5: Binäre Diffusionskoeffizienten von N-N.

In Abb. 6.5 ist ein weiteres Beispiel für den binären Diffusionskoeffizienten zwischen neutralen Spezies angegeben, nämlich für N-N, genaugenommen also ein Beispiel für Selbstdiffusion. Dieser Fall findet besondere Aufmerksamkeit, weil

einerseits atomarer Stickstoff ein Hauptbestandteil der dissoziierten und teilionisierten Luft ist, und andererseits, weil in der Literatur unterschiedliche Werte für die Born-Mayer-Parameter vorliegen (vgl. Abschnitt 4.8.3). Es zeigt sich, daß die Berechnungen mit den Parametern von Capitelli und Devoto gut mit den Ergebnissen von Levin *et al.* und Capitelli *et al.* übereinstimmen (mittlere Abweichungen von 7 % bzw. 5 %), während die Werte von Cubley und Mason und von Yun und Mason zu deutlich höheren Diffusionskoeffizienten führen (mittlere Abweichungen bis zu 58 %). Aus diesem Grund werden bei der Berechnung der Transportgrößen in der Mischung die Born-Mayer-Parameter von Capitelli und Devoto verwendet. Dies hat insbesondere Auswirkungen auf das Maximum des Viskositätskoeffizienten (vgl. Abschnitt 6.4.2).

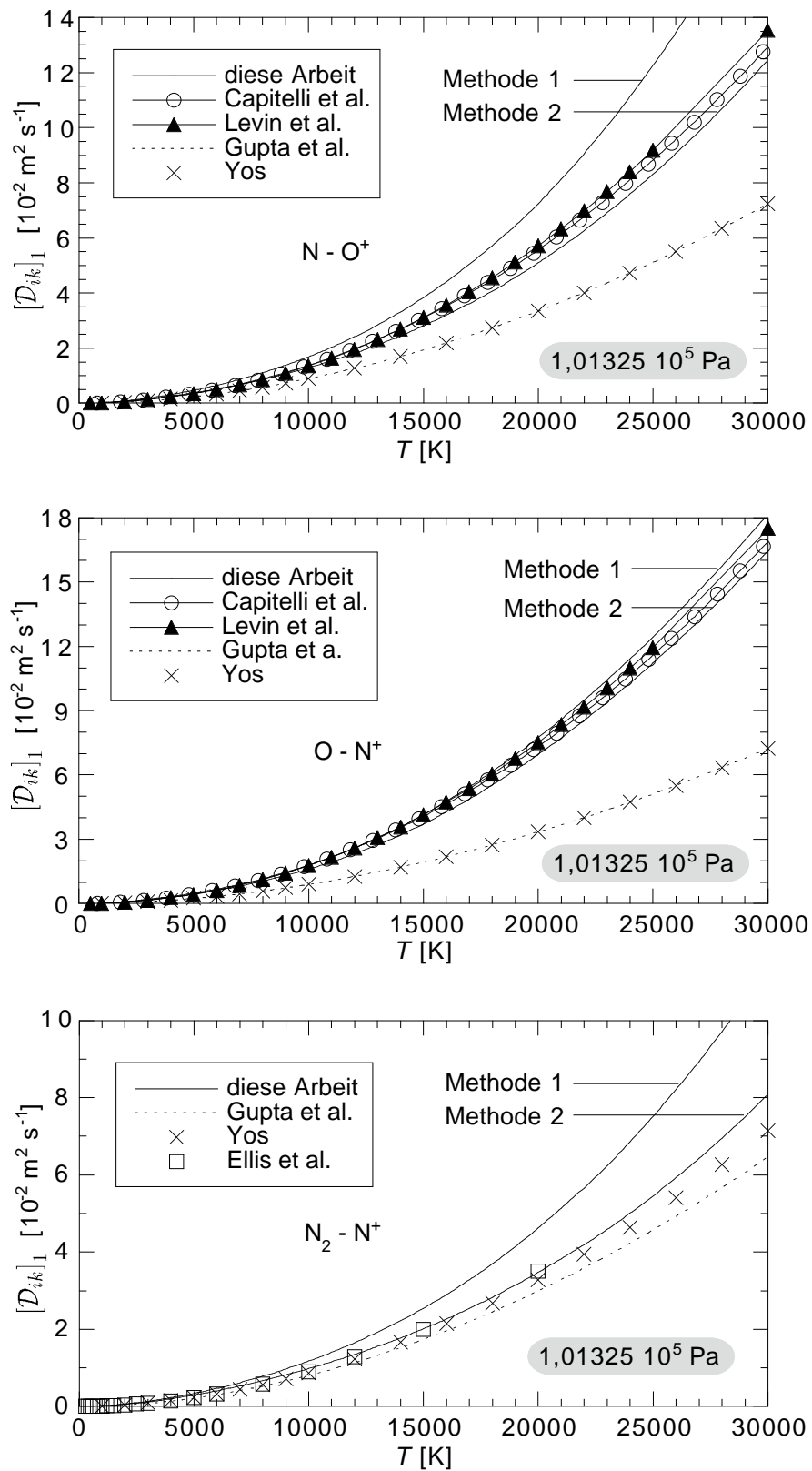
Neutralteilchen - Ionen

Abb. 6.6 zeigt die binären Diffusionskoeffizienten von N-O^+ , O-N^+ und $\text{N}_2\text{-N}^+$. Die ersten beiden Beispiele sind gewählt worden, weil die Atome N und O und die entsprechenden einfach geladenen Ionen N^+ und O^+ die Hauptspezies im teilionisierten Gas sind, wenn man mal von den Elektronen absieht. Außerdem liegen sehr genaue Rechnungen von Levin *et al.* vor. Die Wechselwirkung zwischen N_2 und N^+ ist zwar nicht so wichtig, hier liegen jedoch Ergebnisse von Ellis *et al.* vor, die aus Experimenten gewonnen wurden. Bei reduzierten Temperaturen über 10 wird bei der Ion-Neutralteilchen-Wechselwirkung das Born-Mayer-Potential benutzt. Die Übergangstemperatur liegt typischerweise um 10 000 K, weil die Potentialtiefe um den Faktor 10 größer ist als beim Lennard-Jones-Potential.

In Abschnitt 4.7.2 sind zwei Methoden vorgestellt worden, um die Born-Mayer-Parameter der Ion-Neutralteilchen-Wechselwirkung abzuschätzen. Für beide Methoden sind die binären Diffusionskoeffizienten berechnet worden. Zunächst fällt auf, daß die binären Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung sind wie die der Wechselwirkung zwischen Neutralteilchen. Die binären Diffusionskoeffizienten zwischen N und O^+ von Levin *et al.* und Capitelli *et al.* stimmen sehr gut überein, und die Berechnung dieser Arbeit mit Methode 2 führt nur zu unwesentlich kleineren Werten (mittlere Abweichung von 7 %). Dagegen werden mit Methode 1 die Werte deutlich überschätzt, und zwar beträgt die Abweichung im Mittel 29 %. Andererseits unterschätzen die Modelle von Gupta *et al.* und Yos die binären Diffusionskoeffizienten um durchschnittlich 38 %.

Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei der Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten von O-N^+ mit der Ausnahme, daß die mittels Methode 1 berechneten Werte hier in guter Übereinstimmung zu den Referenzwerten liegen (durchschnittliche Abweichung von 7 %). Die Werte von Gupta *et al.* weichen im Mittel schon um 51 % von diesen Werten ab.

Die nach Ellis *et al.* aus Experimenten gewonnenen binären Diffusionskoeffizienten von $\text{N}_2\text{-N}^+$ lassen sich gut mit den Berechnungen nach Methode 2 reproduzieren, während die Methode 1 die Werte wieder überschätzt (Abweichung von

Abbildung 6.6: Binäre Diffusionskoeffizienten von N-O⁺, O-N⁺ und N₂-N⁺.

32 % bei 20 000 K). Die Modelle von Gupta *et al.* und Yos stimmen im Temperaturbereich bis 20 000 K ebenfalls gut mit den Werten von Ellis *et al.* überein. Leider liegen zu dieser Paarung keine Ergebnisse von Levin *et al.* und Capitelli *et al.* vor.

Anhand der aufgezeigten Beispiele läßt sich ferner feststellen, daß die Verwendung der Methode 1 bei der Abschätzung der Born-Mayer-Parameter die binären Diffusionskoeffizienten überschätzt, während Methode 2 zu guten, wenn auch zu etwas zu kleinen Werten führt.

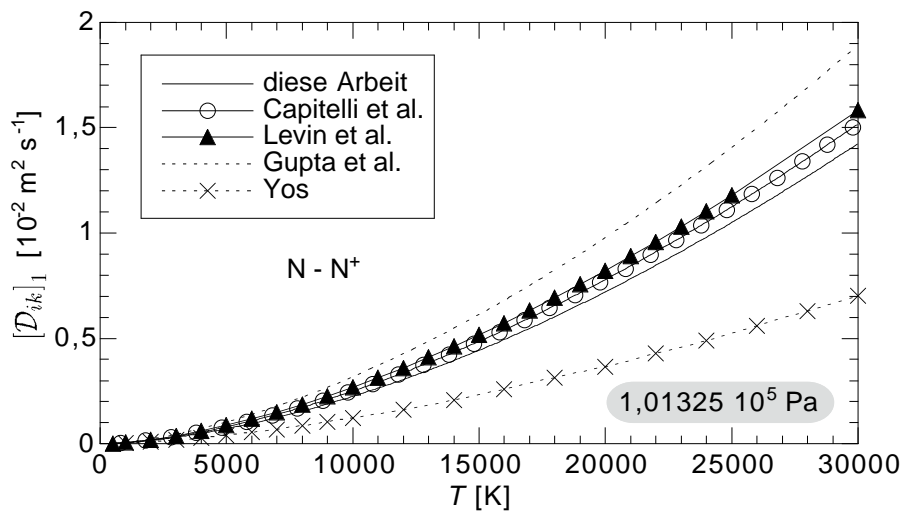


Abbildung 6.7: Binäre Diffusionskoeffizienten von N - N⁺.

Wie bereits in Abschnitt 3.5.3 erwähnt, führt der resonante Ladungstransfer zu einer starken Wechselwirkung zwischen dem Teilchen und dem zugehörigen Ion, wodurch die binären Diffusionskoeffizienten kleiner werden. In Abb. 6.7 ist dieser Fall anhand des Beispiels N-N⁺ gezeigt. Die binären Diffusionskoeffizienten sind etwa um Faktor 10 kleiner als bei den zuvor besprochenen Wechselwirkungen. Die Berechnungen dieser Arbeit führen zu zufriedenstellenden Ergebnissen, verglichen mit den Arbeiten von Levin *et al.* und Capitelli *et al.* (mittlere Abweichung von 12 %). Dagegen überschätzt das Modell von Gupta *et al.* die binären Diffusionskoeffizienten (mittlere Abweichung von 23 %), während die Berechnungen von Yos zu viel zu kleinen Werten führt.

Neutralteilchen - Elektronen

Die Wechselwirkung zwischen Neutralteilchen und Elektronen wird geprägt vom Ramsauer-Effekt (vgl. Abschnitt 3.5.4). In Abb. 6.8 sind die binären Diffusionskoeffizienten von e⁻-O und e⁻-N dargestellt. Zunächst fällt auf, daß die Größenordnung der Werte um Faktor 100 höher ist als bei den Wechselwirkungen zwischen neutralen Teilchen oder Ionen-Neutralteilchen. Dies liegt natürlich in erster Linie

an der geringen Elektronenmasse. Die Stoßintegrale sind direkt aus Wirkungsquerschnitten berechnet worden, wobei entweder differentielle Stoßquerschnitte oder Diffusionsquerschnitte benutzt werden können (vgl. 2.4.7).

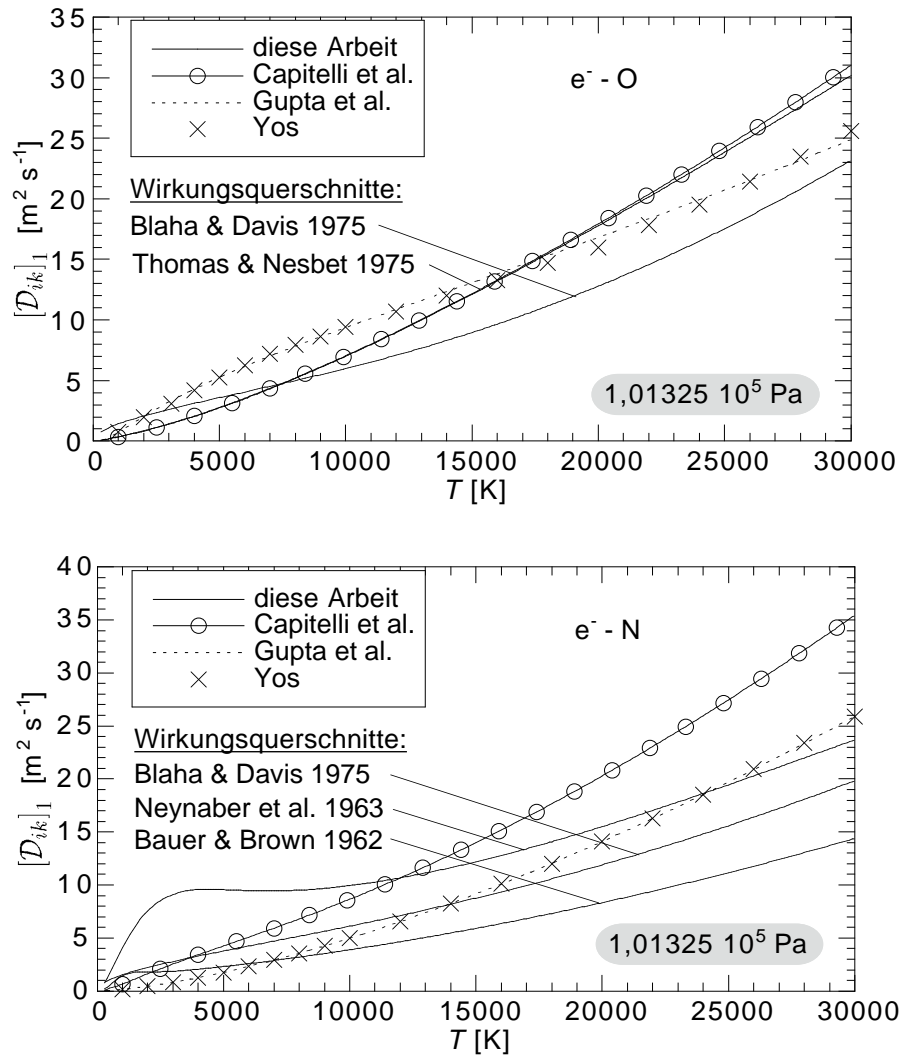


Abbildung 6.8: Binäre Diffusionskoeffizienten von $e^- - O$ und $e^- - N$.

Die differentielle Stoßquerschnitte von Elektronenstößen mit atomarem Sauerstoff bzw. atomarem Stickstoff stammen von Blaha und Davis [BD75]; sie sind im Energiebereich von 1 bis 500 eV berechnet worden. Thomas und Nesbet [TN75] haben die Diffusionsquerschnitte von $e^- - O$ im Energiebereich von 0,136 bis 11,02 eV berechnet. Experimentelle Ergebnisse von $e^- - O$ -Wirkungsquerschnitten liegen leider nicht vor. Anstelle der Diffusionsquerschnitte werden bei $e^- - N$ die gemessenen totalen Streuquerschnitte von Neynaber *et al.* [NMRT63] und die berechneten von Bauer und Brown [BB62] im Bereich bis 10 eV verwendet.

Die binären Diffusionskoeffizienten von e^- -O, berechnet aus den Daten von Thomas und Nesbet, stimmen sehr gut mit den Werten von Capitelli *et al.* überein; die mittlere Abweichung beträgt nur 1 %. Das liegt daran, daß Capitelli *et al.* ebenfalls die Daten von Thomas und Nesbet benutzt haben und einen Wert von Blaha und Davis für hohe Energien, wodurch die geringe Abweichung von 3 % der Rechnung dieser Arbeit bei 30 000 K erklärt werden kann. Die Rechnung mit den Werten von Blaha und Davis führt zu deutlich kleineren binären Diffusionskoeffizienten. Die Ergebnisse von Gupta *et al.* und Yos liegen im Temperaturbereich bis 17 000 K etwas oberhalb und danach etwas unterhalb der Werte dieser Arbeit, die durchschnittliche Abweichung beträgt 35 %.

Die binären Diffusionskoeffizienten von e^- -N stimmen in keinem der drei berechneten Datensätze auch nur im entferntesten mit den Referenzwerten von Capitelli *et al.* überein. Zwar haben Capitelli *et al.* auch die Wirkungsquerschnitte von Neynaber *et al.* benutzt, sie haben aber eine Prozedur angewendet, um aus diesen totalen Stoßquerschnitten die Diffusionsquerschnitte zu berechnen [CD73]. Die Werte von Gupta *et al.* liegen aber mit einer durchschnittlichen Abweichung von 41 % deutlich unter den Werten von Capitelli *et al.* Für die Berechnungen der Transportgrößen der Mischung werden die Daten von Neynaber *et al.* verwendet. Diese weichen zwar im Mittel um 74 % von den Referenzwerten ab, was in erster Linie an den starken Abweichungen (um 250 %) bei Temperaturen um 3 000 K liegt, bei mittleren und hohen Temperaturen sind die Abweichungen aber geringer als bei den zwei anderen Berechnungen. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Stickstoffatomen findet natürlich auch erst bei höheren Temperaturen statt, bei denen Stickstoff dissoziiert und die Atome bereits teilweise ionisiert sind.

Geladene Teilchen

Bei der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen kann es je nach den Vorzeichen der Ladungen zu abstoßenden oder anziehenden Kräften kommen. Elektronen nehmen erneut aufgrund ihrer geringen Masse eine wichtige Rolle bei der Berechnung der Transportgrößen ein. Aus diesen Gründen werden die binären Diffusionskoeffizienten der Wechselwirkungen e^-e^- , e^-N^+ und N^+N^+ untersucht (siehe Abb. 6.9).

Die binären Diffusionskoeffizienten variieren über mehrere Größenordnungen im untersuchten Temperaturbereich. Dabei ist festzustellen, daß die Werte bei Elektronenbeteiligung um den Faktor 100 größer sind. Die Vergleichswerte von Gupta *et al.* sind für einen definierten Abschirmungskoeffizienten vorberechnet worden und müssen mit einer Funktion, die von der Teilchendichte der Elektronen und der Temperatur des Gases abhängt, korrigiert werden. In den Fällen der Abstoßung, also bei e^-e^- und N^+N^+ , weichen die berechneten Werte dieser Arbeit von den korrigierten Werten des Gupta-Modells im Mittel um 13 % ab, wobei hier der Temperaturbereich ab 3 000 K betrachtet wurde.

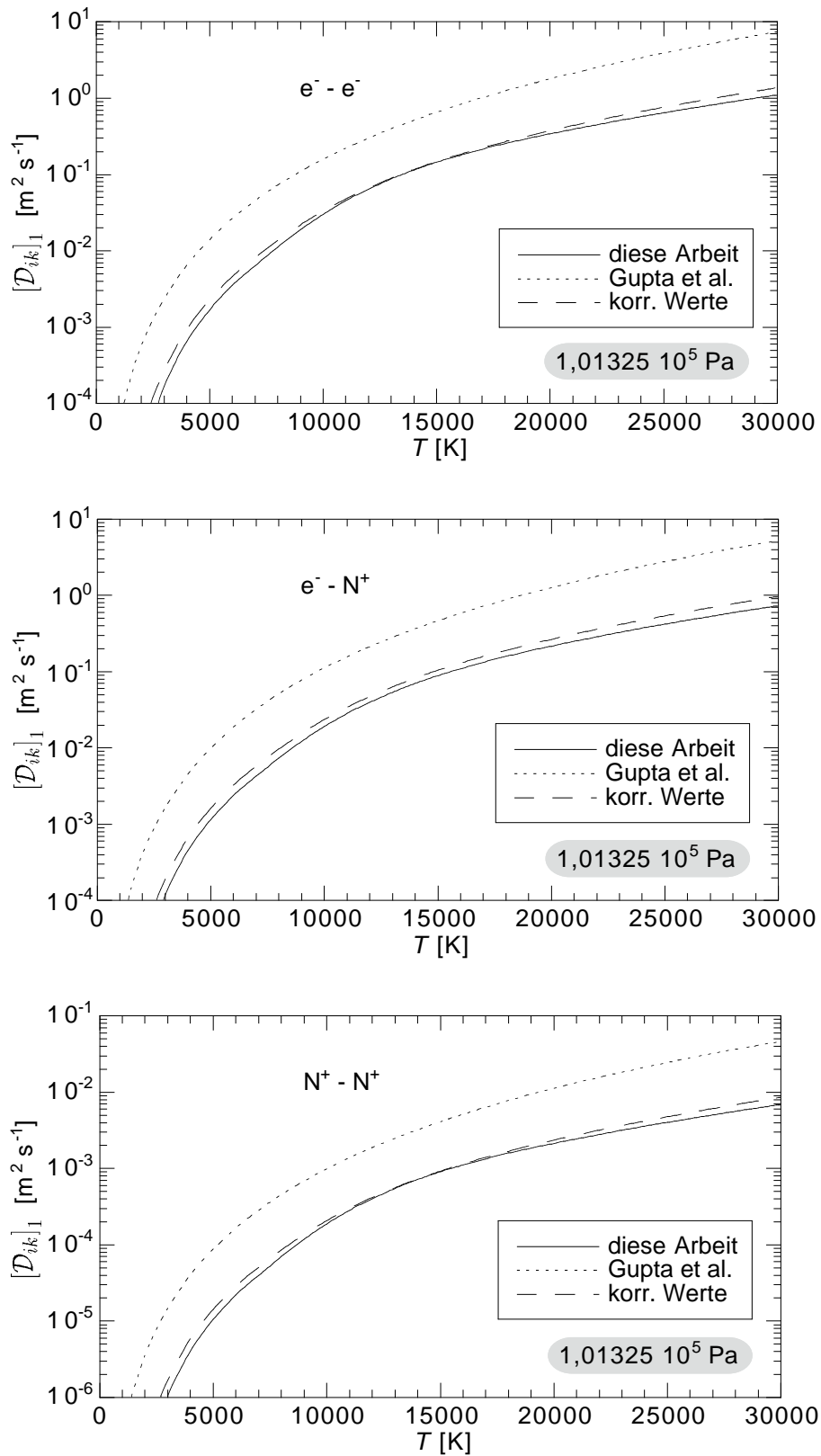


Abbildung 6.9: Binäre Diffusionskoeffizienten von $e^- - e^-$, $e^- - N^+$ und $N^+ - N^+$.

Bei der anziehenden Wechselwirkung zwischen Elektronen und N^+ beträgt die durchschnittliche Abweichung schon 21 %. Das liegt daran, daß im Modell dieser Arbeit zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften unterschieden wird. Mason *et al.* haben allerdings gezeigt, daß sich die Stoßintegrale dieser bei der Wechselwirkungen bei sehr hohen Temperaturen immer mehr aneinander annähern [MMS67].

6.4.2 Transportgrößen in der Mischung

Viskositätskoeffizienten

In Abb. 6.10 ist der Viskositätskoeffizient der Luftmischung bei Atmosphärendruck dargestellt. Zunächst steigt dieser mit steigender Temperatur an, bis etwa 9000 K, dann fällt er wieder ab. Dieses Verhalten wird durch drei Effekte bestimmt. Die Viskositätskoeffizienten der reinen Stoffe (vgl. Gl. 2.31) sind proportional zur Quadratwurzel der Temperatur und umgekehrt proportional zu den reduzierten Stoßintegralen, die wiederum fallende Funktionen der Temperatur sind (*Temperatureffekt*). Dieser Effekt überwiegt i.d.R. bei kleinen Temperaturen. Die reduzierten Stoßintegrale werden größer, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen stärker werden (*Wechselwirkungseffekt*), also beispielsweise wenn Ionen vorliegen und insbesondere beim resonanten Ladungstransfer. Des weiteren sind die Viskositätskoeffizienten der reinen Stoffe proportional zur Quadratwurzel der Masse der Teilchen (*Masseneffekt*). Die vergleichsweise geringe Masse der Elektronen führt so zu abnehmenden Viskositätskoeffizienten, weil bei höheren Temperaturen die Elektronenkonzentration in der Mischung durch Ionisationsprozesse zunimmt.

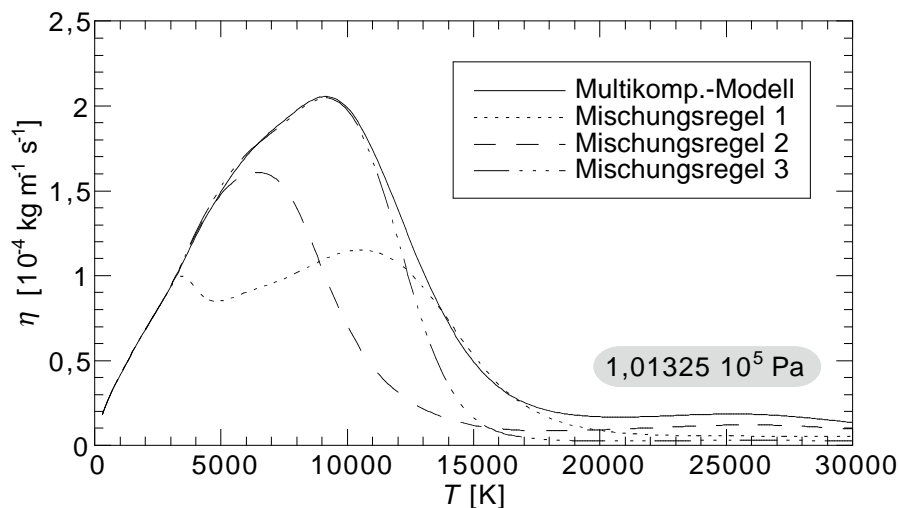


Abbildung 6.10: Viskositätskoeffizienten der Luftmischung bei Atmosphärendruck: Vergleich der Mischungsregeln.

Zunächst wird die Genauigkeit der Mischungsregeln im Vergleich zum Multi-komponenten-Modell bei Atmosphärendruck untersucht (vgl. Abschnitte 2.4.5 und 2.4.6). Die Mischungsregel 1 (Gl. 2.80) weicht schon bei Temperaturen ab 3 500 K von der „exakten“ Kurve ab. Die Mischungsregeln 2 (Gl. 2.81) und 3 (Gl. 2.84) stimmen bis zu Temperaturen von 5 000 K bzw. 11 000 K gut mit dem Multikomponenten-Modell überein. Bei Anwendung von Mischungsregel 3 ist $\zeta = 1/4$ gesetzt worden. Erstaunlich ist, daß die Mischungsregel 1 bei Temperaturen zwischen 13 500 und 17 000 K wieder sehr gute Ergebnisse liefert. Insgesamt muß aber festgestellt werden, daß keine der Mischungsregeln über den gesamten Temperaturbereich zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Die durchschnittliche Abweichung der Mischungsregel 3 ist mit 22 % noch am besten. In erster Linie kommen die Abweichungen dadurch zustande, daß bei Verwendung von Mischungsregeln nur die Viskositätskoeffizienten der reinen Stoffe eingehen, d.h., die Wechselwirkung zwischen geladenen und neutralen Teilchen werden ebensowenig betrachtet wie anziehende elektrostatische Kräfte.

Im Abschnitt 6.4.1 ist festgestellt worden, daß die Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten von Ion-Neutralteilchen bei hohen Temperaturen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führt, je nachdem welche Methode zur Abschätzung der Born-Mayer-Parameter verwendet wird (vgl. auch Abschnitt 4.7.2). In Abb. 6.11 stellt man nun fest, daß die Abweichungen in den Viskositätskoeffizienten sehr gering (durchschnittlich 3 % und maximal 9 % bei 20 700 K) und damit vernachlässigbar sind. In den weiteren Rechnungen wird die Methode 1 verwendet, weil das zugrundeliegende physikalische Modell genauer und leichter nachzuvollziehen ist als bei der Abschätzung nach Methode 2.

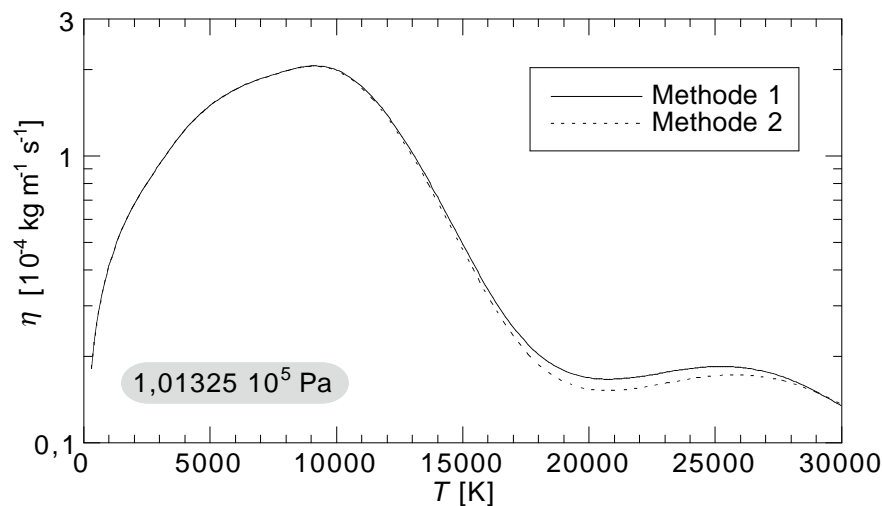


Abbildung 6.11: Viskositätskoeffizienten der Luftmischung bei Atmosphärendruck: Test der Berechnungsmethoden für die Born-Mayer-Parameter der Ion-Neutralteilchen-Wechselwirkung.

Die Größe des Viskositätsmaximums hängt sehr stark von der Wechselwirkung zwischen den N-Atomen ab, weil diese im Bereich um 10 000 K die Hauptspezies bei Atmosphärendruck sind (vgl. auch Abb. 6.1). Für die drei untersuchten Born-Mayer-Parameter nimmt dieses Maximum Werte zwischen $2,06 \cdot 10^{-4}$ und $2,75 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an (siehe Abb. 6.12).

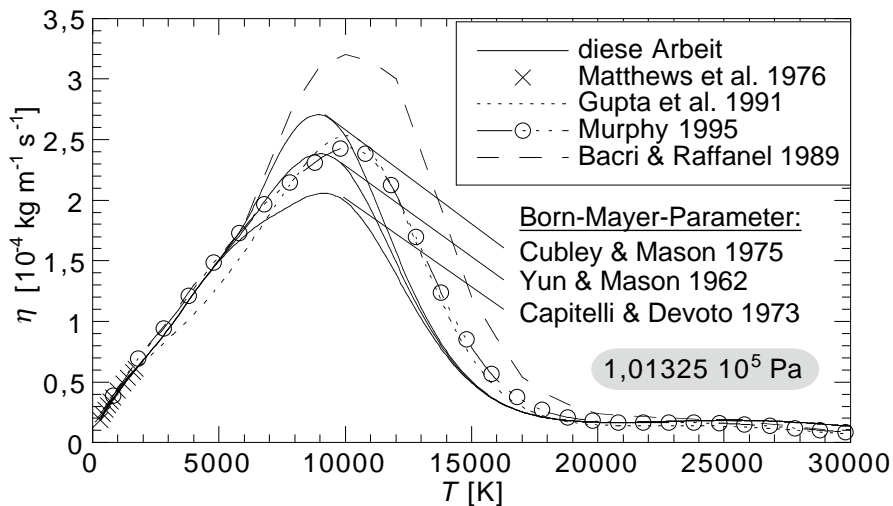


Abbildung 6.12: Viskositätskoeffizienten der Luftmischung bei Atmosphärendruck: Born-Mayer-Parameterstudie.

Die Born-Mayer-Parameter von Capitelli und Devoto werden als Referenzwerte benutzt, da diese zu der besten Übereinstimmung der binären Diffusionskoeffizienten mit anderen Modellrechnungen geführt haben (vgl. Abschnitt 6.4.1). Alle Viskositätskoeffizienten stimmen zunächst sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen von Matthews *et al.* [MTDS76] im Temperaturbereich von 300 bis 1700 K überein (Abweichungen zwischen 2 und 4 %). Auffällig ist, daß die Viskositätsmaxima der anderen Arbeiten bei einer Temperatur von 10 000 K auftreten, also zu einer um 1 000 K höheren Temperatur verschoben sind. Grund hierfür sind möglicherweise Abweichungen in den berechneten bzw. benutzten Gleichgewichtszusammensetzungen dieser Arbeit und den anderen Modellen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weichen im Bereich von 6 000 bis 17 000 K signifikant von der Modellrechnungen nach Murphy ab, wobei die mittlere Abweichung 19 % beträgt. Das Maximum von Murphy liegt mit $2,43 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ um 18 % über dem Wert dieser Arbeit. Murphy hat in seinen Rechnungen allerdings festgestellt, daß die Nichtberücksichtigung von CO_2 zu 15 % kleineren Viskositäten im Bereich des Maximums führt. Andere Abweichung lassen sich dadurch erklären, daß Murphy die zweite Ordnung der CE-Theorie für die Berechnung des Viskositätskoeffizienten benutzt hat.

Die Berechnungen von Bacri und Raffanel führen zu deutlich höheren Viskositätskoeffizienten als alle anderen Modelle. Das Maximum beträgt $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dies liegt in den Ungenauigkeiten der Stoßintegrale zwischen N-O^+ , O-N^+ und N-O . Insbesondere die N-O -Stoßintegrale basieren hier auf dem Potentialmodell harter Kugeln und führen zu sehr viel größeren Viskositäten. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 27 % zum Murphy-Modell.

Die Werte von Gupta *et al.* stimmen sehr gut mit den Rechnungen von Murphy überein (durchschnittliche Abweichung von 11 %), obwohl die Modellannahmen (vgl. auch Abschnitt 6.3.1) recht unterschiedlich sind. Gupta *et al.* haben nur die erste Ordnung der CE-Theorie verwendet und kein CO_2 berücksichtigt. Des Weiteren haben sie die Born-Mayer-Parameter der N-N -Wechselwirkung von Yun und Mason benutzt, während Murphy die Tabellen von Levin *et al.* verwendet, die mit den Born-Mayer-Parametern von Capitelli und Devoto konsistent sind. Deshalb kann die gute Übereinstimmung der Ergebnisse nur als Folge von sich zufällig kompensierenden Ungenauigkeiten im Gupta-Modell erklärt werden.

In Abb. 6.13 sind die Viskositätskoeffizienten der Luftmischung bei den drei untersuchten Drücken dargestellt. Bei höheren Drücken wird der Viskositätskoeffizient größer. Das leuchtet unmittelbar ein, denn er beschreibt den Impulsfluß aufgrund eines Geschwindigkeitsgradienten (häufig wird auch der Begriff Zähigkeit anstelle von Viskosität benutzt). Wenn der Druck steigt, dann nimmt auch die absolute Zahl der Teilchen in jedem Volumenelement zu. Die Teilchen stoßen dann häufiger aufeinander, Reibungsphänomene nehmen zu und die Zähigkeit steigt.

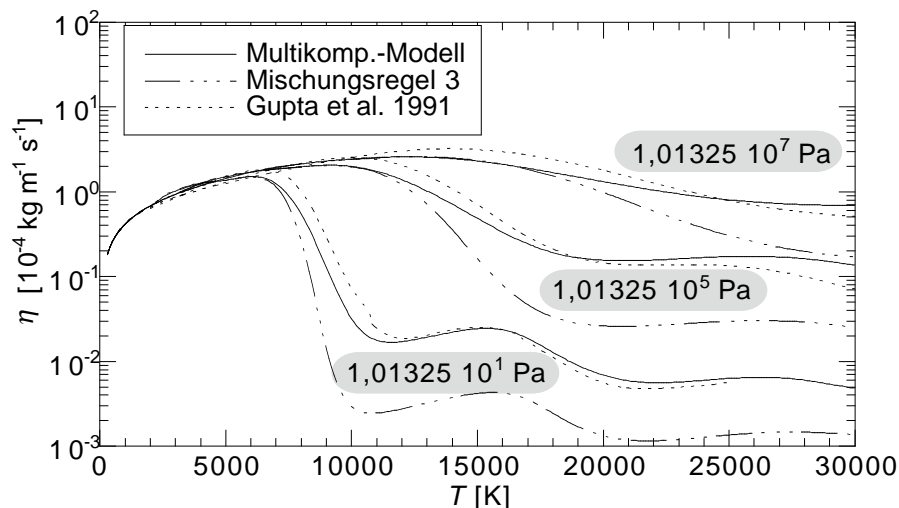


Abbildung 6.13: Vergleich der Viskositätskoeffizienten der Luftmischung bei verschiedenen Drücken.

Bei der logarithmischen Auftragung der Viskositätskoeffizienten erkennt man deutlich die Auswirkung der Prozesse der Mehrfachionisation, insbesondere bei

dem Druck von $1,01325 \cdot 10^1$ Pa. Nach der ersten Ionisation steigt die Viskosität im Temperaturbereich von 10 000 bis 15 000 K wieder leicht an, weil praktisch keine neuen Ladungsträger produziert wurden (vgl. auch Abb. 6.1) und damit der Temperatureffekt überwiegt. Um 16 000 K wird die zweite Ionisation von N^+ und O^+ spürbar, so daß nun mit doppelt geladenen Ionen und neuen Elektronen wieder freie Ladungsträger produziert werden. Der Wechselwirkungseffekt und der Masseneffekt führen zu einer weiteren Abnahme der Viskosität.

Die Berechnungen dieser Arbeit (Multikomponenten-Modell) stimmen annähernd mit den Ergebnissen von Gupta *et al.* überein. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 16 % bei $1,01325 \cdot 10^7$ Pa und 18 % bei $1,01325 \cdot 10^1$ Pa. Dagegen weichen die Ergebnisse der Mischungsregel 3 bei hohen Temperaturen stark von denen des Multikomponenten-Modells ab, wie schon zuvor bei Atmosphärendruck gezeigt wurde. Auffällig ist jedoch, daß der prinzipielle Kurvenverlauf, d.h. die Position der Extremwerte, richtig wiedergegeben wird. Die Größenordnung der Ergebnisse ist jedoch völlig falsch.

Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten

Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient kann hinsichtlich seiner Beiträge in Translation, innere Freiheitsgrade (Rotationen, Schwingungen und elektrische Anregungen) und chemische Reaktionen unterteilt werden. Den Beitrag der Translation kann man weiter unterteilen in Anteile, die von Elektronen und von Schwerteilchen stammen (siehe Abb. 6.14).

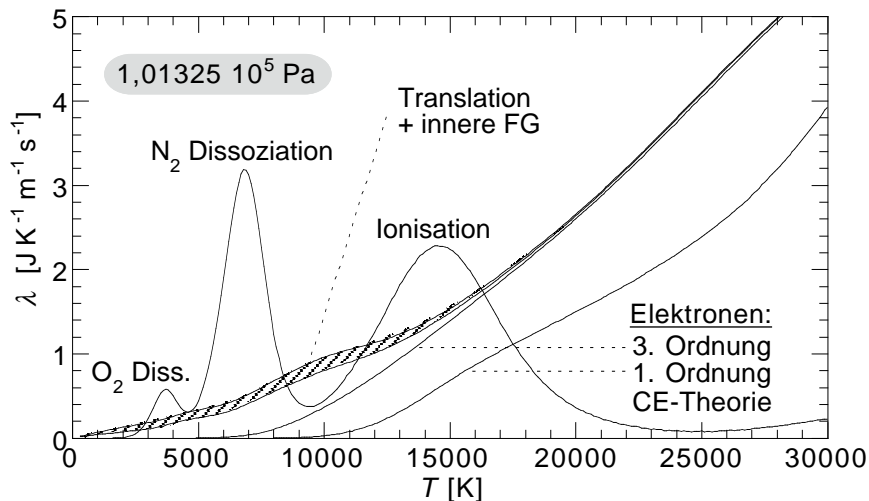


Abbildung 6.14: Beiträge des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Luftmischung bei Atmosphärendruck.

Bei Temperaturen unterhalb von 15 000 K dominiert der Beitrag durch chemische Reaktionen. Die Maxima bei 3 500, 7 000 und 14 500 K kommen durch

O₂-Dissoziation, N₂-Dissoziation und Ionisationsprozesse zustande. Um 30 000 K zeichnet sich ein weiteres Maximum ab, das durch Mehrfachionisation hervorgerufen wird. Bei Temperaturen oberhalb von 15 000 K dominiert der Translationsbeitrag der Elektronen. Dieser Beitrag ist sowohl in erster als auch in dritter Ordnung der CE-Theorie berechnet worden. Die Werte in erster Ordnung liegen weit unter denen dritter Ordnung, die maximale Abweichung beträgt 30 % bei 30 000 K. Die Beiträge innerer Freiheitsgrade sind schraffiert eingezeichnet und gegenüber den anderen Beiträgen fast schon vernachlässigbar. Durch Addition der Beiträge von Translation und der inneren Freiheitsgrade bekommt man die gesamte Wärmeleitfähigkeit ohne Reaktionen (diese ist allerdings nicht in Abb. 6.14 aufgetragen), eine monoton mit der Temperatur steigende Funktion. Im Unterschied zur Viskosität, die durch Ionisationsprozesse wieder abfällt, liegt bei der Wärmeleitfähigkeit eine andere Abhängigkeit zur Masse der Teilchen vor. Und zwar ist die Wärmeleitfähigkeit der reinen Stoffe (Gl. 2.32) reziprok proportional zur Quadratwurzel der Speziesmasse. Dieser Effekt ist natürlich besonders bei Elektronen und damit bei hohen Temperaturen ausgeprägt.

In Abb. 6.15 sind die Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Luft bei den drei untersuchten Drücken in Abhängigkeit der Temperatur im Vergleich zu Experimenten und anderen Modellrechnungen dargestellt.

Bei dem Druck von $1,01325 \cdot 10^1$ Pa stimmen die Ergebnisse des Multikomponenten-Modells und der Mischungsregel (Gl. 2.84) gut überein (durchschnittliche Abweichung von 5 %). Es ist $\zeta = 2/3$ gesetzt worden. Lediglich im Ionisationsmaximum weichen die Werte um 26 % voneinander ab. Der Grund für diese gute Übereinstimmung liegt in der Entkopplung der Elektronen im Translationsbeitrag. Weil die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen sehr genau berechnet wird (3. Ordnung der CE-Theorie) und dieser Beitrag für hohe Temperaturen viel größer ist als der Beitrag der Schwerteilchen, spielt es praktisch keine Rolle mehr, auf welche Art und Weise die Wärmeleitfähigkeit der Schwerteilchen berechnet wird. Die Abweichung im Ionisationsmaximum kommt außerdem nicht vom Translationsbeitrag der Schwerteilchen, sondern von den Unterschieden in den ambipolaren Diffusionskoeffizienten (vgl. Gl. 3.22 und Gl. 3.27). Die Ergebnisse von Gupta *et al.* stimmen bis auf das Ionisationsmaximum (Abweichung von 66 %) gut mit denen dieser Arbeit überein, und zwar beträgt die mittlere Abweichung 12 %.

Bei Atmosphärendruck liegen auch experimentelle Werte und mehrere Modellrechnungen vor. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind konsistent mit den Berechnungen von Murphy (6 %-ige mittlere Abweichung). Die Werte von Gupta *et al.* liegen bei Temperaturen ab 12 000 K deutlich unter diesen Werten (mittlere Abweichung von 16 %). Das liegt daran, daß Gupta *et al.* in ihrem Modell nur die erste Ordnung der CE-Theorie bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen benutzt haben. Dagegen haben Bacri und Raffanel die dritte Ordnung verwendet, was sich bei Temperaturen oberhalb von 20 000 K zeigt, da die Übereinstimmung mit den Werten dieser Arbeit dann sehr gut ist.

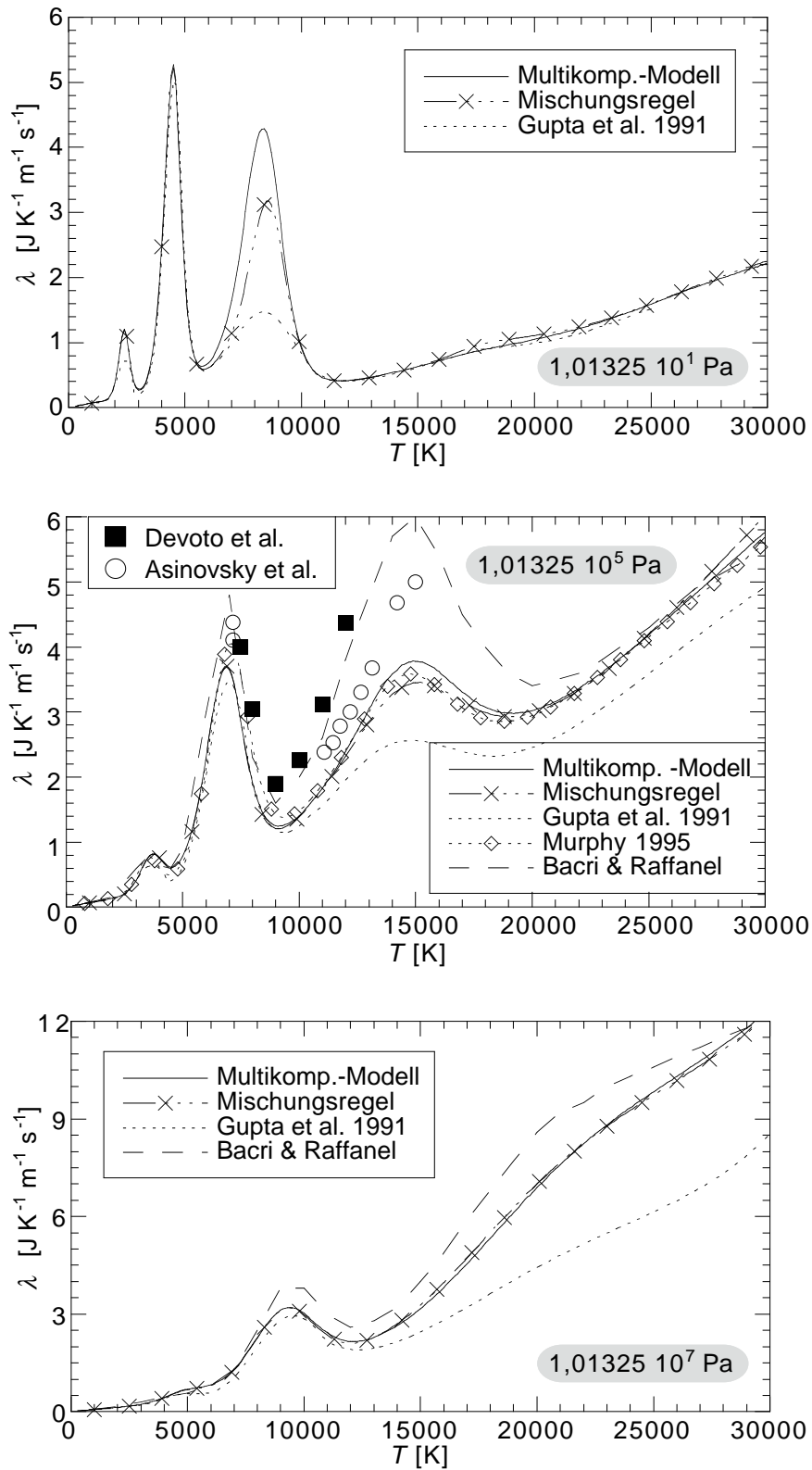


Abbildung 6.15: Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Luftmischung bei verschiedenen Drücken.

Das Maximum der Wärmeleitfähigkeit im Ionisationsbereich nimmt bei Bacri und Raffanel aber einen Wert von knapp $6 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an und liegt damit um 59 % über dem Wert dieser Arbeit. Dieses Resultat läßt sich wie schon bei der Viskosität mit Ungenauigkeiten in den Stoßintegralen von N-O^+ , O-N^+ und insbesondere N-O begründen. Die experimentellen Werte von Devoto *et al.* und Asinovsky *et al.* liegen mit Ausnahme der Ergebnisse von Bacri und Raffanel etwas über den Modellrechnungen. Diese scheinen, trotz Ungenauigkeiten in den Stoßintegralen, die experimentellen Werte am besten zu reproduzieren.

Bei einem Druck von $1,01325 \cdot 10^7 \text{ Pa}$ liegen die Werte von Bacri und Raffanel wieder über den Werten dieser Arbeit (16 %-ige mittlere Abweichung), während die Ergebnisse des Modells von Gupta *et al.* viel kleiner sind (mittlere Abweichung von 24 %). Insbesondere bei hohen Temperaturen stimmt die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Elektronen in erster Ordnung der CE-Theorie nicht mehr. Bei diesem hohen Druck ist das Gas im gesamten untersuchten Temperaturbereich nicht vollständig ionisiert. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Neutralteilchen, die durch den Ramsauer-Effekt geprägt wird, ist also besonders wichtig. Im Vergleich dazu wird der Translationsbeitrag der Elektronen bei dem Druck von $1,01325 \cdot 10^1 \text{ Pa}$ im vollständig ionisiertem Gas berechnet. Dort spielt der Ramsauer-Effekt keine Rolle und die Wärmeleitfähigkeiten stimmen in beiden Ordnungen der CE-Theorie gut überein.

Elektrische Leitfähigkeit

In Abb. 6.16 ist die elektrische Leitfähigkeit der Luftmischung bei Atmosphärendruck im Vergleich zu Experimenten und Modellrechnungen dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt zunächst mit der Temperatur, weil die Elektronen als freie Ladungsträger produziert werden. Die Leitfähigkeit ist proportional zum Diffusionskoeffizienten der Elektronen (vgl. Abschnitt 3.4), da neben der Masse auch Ladung transportiert wird. Bei Temperaturen oberhalb von 25 000 K ist allerdings ein geringer Abfall der Leitfähigkeit erkennbar. Dies hängt mit der Mehrfachionisation zusammen. Zwar werden jetzt mehr Elektronen produziert, die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird aber auch stärker, was zu insgesamt kleineren Diffusionskoeffizienten und damit kleineren Leitfähigkeiten führt. Die stärkeren Anziehungskräfte zwischen den mehrfach positiv geladenen Ionen und den Elektronen behindern also den Ladungstransport.

Die Berechnung in 2. Ordnung der CE-Theorie stimmt sehr gut mit den Experimenten von Devoto *et al.* und Asinovsky *et al.* sowie den Modellrechnungen von Murphy, Bacri und Raffanel und Devoto überein. Signifikante Unterschiede ergeben sich erst bei Temperaturen oberhalb von 25 000 K. Die Ergebnisse von Yos liegen im gesamten Temperaturbereich deutlich unter diesen Werten. Die Berechnung dieser Arbeit in erster Ordnung der CE-Theorie führt zu elektrischen Leitfähigkeiten, die sogar noch deutlich unterhalb der Werte von Yos liegen.

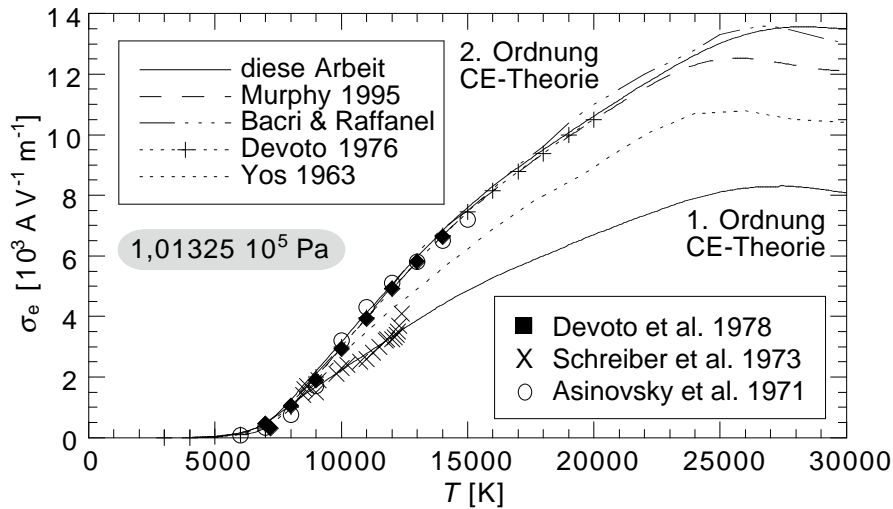


Abbildung 6.16: Elektrische Leitfähigkeit der Luftmischung bei Atmosphärendruck.

Allerdings stimmen die Messungen von Schreiber *et al.*, die bis Temperaturen von knapp 13 000 K durchgeführt worden sind, gut mit diesen Rechnungen überein.

In Abb. 6.17 sind die Leitfähigkeiten bei verschiedenen Drücken dargestellt. Bei hohem Druck nimmt zwar der binäre Diffusionskoeffizient ab, was zu kleineren Leitfähigkeiten führen würde. Die absolute Teilchenzahl und damit verbunden die absolute Zahl der Elektronen nimmt aber viel stärker zu, so daß die Leitfähigkeit mit steigendem Druck zunimmt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit (2. Ordnung der CE-Theorie) stimmen gut mit den Rechnungen von Bacri und Raffanel überein.

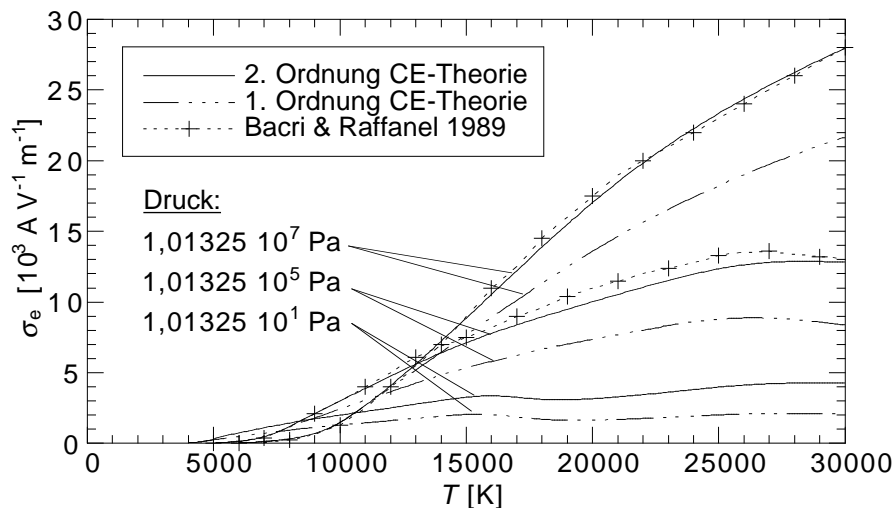


Abbildung 6.17: Elektrische Leitfähigkeit von Luft bei verschiedenen Drücken.

6.4.3 Reduziertes Luftmodell

In Abschnitt 6.2.1 sind vier verschiedenen Luftmodelle aufgestellt worden, die sich nach Anzahl und Zusammensetzung der Spezies unterscheiden. Für das 15-Spezies-Modell wurden die Transportgrößen mit anderen Referenzmodellen verglichen. In diesem Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der vier Modelle untereinander verglichen werden. Bei den Rechnungen wurde jeweils das Multikomponenten-Modell verwendet und die Transportgrößen der Elektronen mit den höheren Ordnungen der CE-Theorie berechnet.

In Abb. 6.18 sind die Viskositätskoeffizienten, Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und elektrische Leitfähigkeit dieser Modelle für die drei untersuchten Drücke in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Zunächst zeigt sich, daß die Ergebnisse des 15-Spezies-Modells und des 19-Spezies-Modells identisch sind. Darauf ist bereits in Abschnitt 6.2.1 hingewiesen worden.

Die Ergebnisse des 11-Spezies-Modells ohne mehrfach geladene Ionen stimmen nur bei dem hohen Druck $1,01325 \cdot 10^7$ Pa mit den Ergebnissen der anderen Modelle überein. Das liegt daran, daß bei diesen Bedingungen die Mehrfachionisation noch keine Rolle spielt. Bei hohen Temperaturen und insbesondere bei dem geringen Druck von $1,01325 \cdot 10^1$ Pa weichen die Ergebnisse dagegen stark von denen der anderen Modelle ab. Die Benutzung dieses Modells empfiehlt sich also nur bei hohen Drücken bzw. kleinen Temperaturen. Es ist deshalb untersucht worden, weil Gupta *et al.* [GYTL90] dieses Modell auch benutzt haben (vgl. Abschnitt 6.3).

Das reduzierte Modell ist aufgrund der Ergebnisse der Sensitivitäts- und Reaktionsflußanalysen (vgl. Abschnitte 6.2.3 und 6.2.4) sowie der berechneten Transportgrößen entwickelt worden. Im Vergleich zum 15/19-Spezies-Modell sind Abweichungen nur bei dem Druck von $1,01325 \cdot 10^1$ Pa und sehr hohen Temperaturen oberhalb von 25 000 K erkennbar. Bei diesen Bedingungen spielt bereits die dritte Ionisation, d.h. die Bildung von N^{3+} und O^{3+} eine Rolle. Bei dem geringen Druck und 30 000 K beträgt die Abweichung bei der Wärmeleitfähigkeit knapp 10 % und bei der elektrischen Leitfähigkeit knapp 20 %. Die Viskosität weicht dagegen um 100 % von der des 15/19-Spezies-Modell ab, allerdings beträgt hier auch die Abweichung zwischen 11-Spezies-Modell und 15/19-Spezies Modell etwa 2 500 %.

Abschließend ist festzuhalten, daß sich mit dem neuen Transportmodell gute Ergebnisse unter Verwendung von nur wenigen Eingabedaten erzielen lassen. Wenn es die numerische Simulation aus Gründen von Rechenzeiterparnissen erforderlich macht, kann auch das reduzierte Luftmodell in dem untersuchten Druck- und Temperaturbereich verwendet werden. Die Abweichungen sind eher gering und können in Kauf genommen werden.

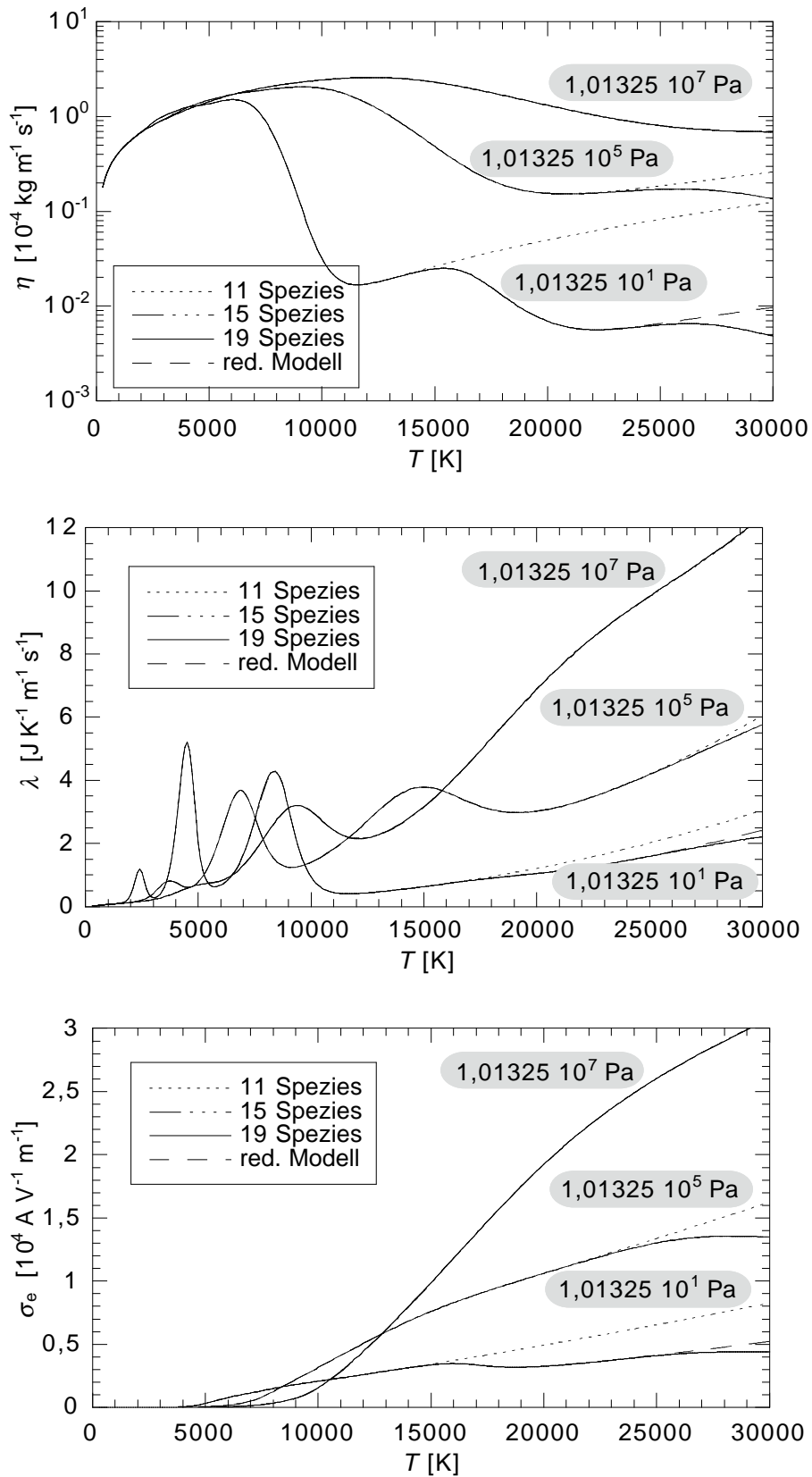


Abbildung 6.18: Viskositätskoeffizienten, Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und elektrische Leitfähigkeit der verschiedenen Luftmodelle.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Modells, mit dem sich die Transportkoeffizienten von ionisierten Gasmischungen über einen weiten Druck¹- und Temperaturbereich berechnen lassen. Die bestehenden Programme der Arbeitsgruppe verwenden bereits ein Transportmodell für neutrale Spezies, welches auf der kinetischen Theorie verdünnter Gase von *Chapman und Enskog* basiert. Die Transportkoeffizienten der Multikomponenten-Mischung (Diffusion, Themodiffusion, Viskosität und Wärmeleitfähigkeit) lassen sich in erster Ordnung der CE-Theorie aus den binären Transportkoeffizienten und diese letztendlich aus den Wechselwirkungspotentialen der betrachteten Spezies bestimmen. Dabei wird die Wechselwirkung der neutralen Teilchen durch das *Stockmayer-(12,6,3)-Potential* beschrieben. Des Weiteren werden inelastische Stöße mit Hilfe einer modifizierten *Eucken-Korrektur* modelliert. Das bestehende Modell wurde im Rahmen dieser Arbeit sukzessive erweitert, um auch Elektronen und Ionen zu berücksichtigen.

Zunächst wurden zusätzliche Potentiale eingeführt: das *(n,6,4)-Potential* für die Wechselwirkung zwischen neutralen Teilchen und Ionen und das *Debye-Hückel-Potential* für die Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen. Da die Temperatur in ionisierten Gasen aufgrund der benötigten Energiezufuhr recht hoch sein kann, wird außerdem das *Born-Mayer-Potential* verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen neutralen Teilchen bzw. zwischen neutralen Teilchen und Ionen bei hohen Temperaturen zu beschreiben. Die Wechselwirkungen zwischen neutralen Teilchen und Elektronen sind durch den *Ramsauer-Effekt* geprägt. In diesem Fall werden die binären Transportkoeffizienten direkt aus den differentiellen oder Diffusions-Stoßquerschnitten berechnet. Die Einführung dieser neuen Wechsel-

¹Bei sehr geringen Drücken ist die mittlere freie Weglänge zwischen den Teilchen so groß, daß kaum noch Stöße zwischen diesen, sondern stattdessen mit der Wand stattfinden. Die Beschreibung erfolgt dann mit dem Modell des Knudsen-Gases. Bei sehr hohen Drücken müssen andererseits Strahlungsprozesse berücksichtigt werden. Diese beiden Grenzfälle werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

wirkungspotentiale und Stoßquerschnitte ist aber noch nicht ausreichend, um die Transportkoeffizienten in guter Genauigkeit zu berechnen.

Zwischen dem neutralen Teilchen einer Spezies und dem zugehörigen einfach geladenen Ion findet ein quantenmechanischer Effekt, der sogenannte *resonante Ladungstransfer*, statt, welcher einen starken Einfluß auf die binären Diffusionskoeffizienten hat. Dieser wird durch eine einfache Anpassung an die Wirkungsquerschnitte modelliert. Aufgrund der unterschiedlichen Massen von Elektronen und Ionen kommt es durch die höhere Beweglichkeit der Elektronen zu einer Ladungstrennung, die letztendlich dazu führt, daß Elektronen und Ionen die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit annehmen (*ambipolare Diffusion*). Daraus folgt eine Korrektur für die Diffusions- und Thermoeffizienten. Wegen der freien Ladungsträger in der Gasmischung läßt sich nun auch eine *elektrische Leitfähigkeit* bestimmen. Diese kommt hauptsächlich durch die beweglichen Elektronen zustande. Diese Größe sowie der Beitrag der Elektronen zur Wärmeleitfähigkeit wurden in zweiter bzw. dritter Ordnung der CE-Theorie berechnet, weil die erste Ordnung nur zu unzufriedenstellenden Ergebnissen führt. Durch die zum Teil hohen Temperaturen bedingt findet die Vorberechnung und Tabellierung der binären Transportkoeffizienten nun über zwei Temperaturbereiche statt, wobei als Ergebnis die Polynomkoeffizienten der Anpassung gespeichert werden.

In einigen Anwendungen befinden sich die Elektronen, Ionen und Neutralteilchen nicht im thermischen Gleichgewicht zueinander. In diesem Fall wird ein Drei-Temperatur-Modell verwendet. Mit dem neuen Transportmodell ist es prinzipiell auch möglich, jeder Spezies eine eigene Temperatur zuzuweisen. Auf molekularer Ebene wird eine Mischungstemperatur eingeführt, die beim binären Stoß zweier Teilchen unterschiedlicher Temperatur zum Einsatz kommt.

Die hohen Temperaturen haben auch Auswirkungen auf die thermodynamischen Größen der Spezies. Bisher wurden die JANAF-Tabellen benutzt, in denen die thermodynamischen Größen der Spezies in Abhängigkeit der Temperatur bis 5 000 K tabelliert sind. In dieser Arbeit werden diese gegebenenfalls neu bestimmt, wenn höhere Temperaturen auftreten, wobei der gleiche Formalismus wie in dem JANAF-Modell verwendet wird, d.h., die Berechnung erfolgt über Zustandssummen, die sich aus den spektroskopischen Daten der Spezies bestimmen lassen.

Die Potentialparameter des Stockmayer-, Born-Mayer- und (n,6,4)-Potentials werden mit Hilfe von geeigneten *Kombinationsregeln* aus den molekularen Eingabedaten der reinen Stoffe bestimmt. Dadurch ergibt sich ein wesentlicher Vorteil des Transportmodells gegenüber herkömmlichen Modellen. Die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten der binären Wechselwirkungen steigt nämlich quadratisch mit der Zahl der Spezies. Durch den Einsatz der Kombinationsregeln wird der Aufwand bei der Ermittlung der benötigten Potentialparameter wesentlich reduziert, so daß dieser nur noch linear mit der Zahl der Spezies steigt. Somit kommt der Literatursuche bzw. der Bestimmung der Eingabegrößen eine

wichtige Funktion zu. Als Eingebegrößen werden die Lennard-Jones- und Born-Mayer-Parameter, die Dipol- und Quadrupol-Polarisierbarkeiten, das Dipolmoment, der Dispersionskoeffizient und die Rotationsstoßzahl für eine neutrale Spezies und die Anpassungskonstanten des resonanten Ladungstransfers, die Dipol-Polarisierbarkeit, der Dispersionskoeffizient und die Rotationsstoßzahl für ionisierte Spezies benutzt. Liegen keine Literaturwerte vor, dann lassen sich i.d.R. befriedigende Werte mittels einfacher Abschätzungen finden.

Bei der Berechnung der Transportgrößen in der Multikomponenten-Formulierung tritt möglicherweise das Problem einer nicht-invertierbaren Matrix auf. Dieses wird gelöst bzw. umgangen, indem lokal nur die Spezies Berücksichtigung finden, deren Konzentration eine gewisse Grenze überschreitet. Des weiteren wird bei der Berechnung des Viskositätskoeffizienten die erste Iterationslösung nach der Methode konjugierter Gradienten benutzt und bei der Berechnung des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten dieser nach einer Reihe bezüglich der Transportmatrix entwickelt und diese dann nach der dritten Ordnung abgebrochen. Diese Methoden sparen Rechenzeit gegenüber der sonst benötigten exakten Matrix-Inversion, stehen aber in puncto Genauigkeit in nichts nach.

Am Beispiel dissoziierter und ionisierter Luft wurde das neue Transportmodell validiert, weil hier Referenzwerte in der Literatur vorhanden sind. Für ein 15-Spezies-Modell (N_2 , O_2 , NO , N , O , N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , N^+ , O^+ , N^{2+} , O^{2+} , N^{3+} , O^{3+} und e^-) wurden bei den Drücken $1, 01325 \cdot \{10^1, 10^5 \text{ und } 10^7\}$ Pa im Temperaturbereich von 300 bis 30 000 K Gleichgewichtszusammensetzungen als stationäre Zustände eines homogenen Systems berechnet. Sensitivitätsanalysen wurden bei Atmosphärendruck bezüglich der Spezieskonzentration von NO (bei $T = 3\,500$ K), NO^+ (7 000 K) und e^- (12 000 K) durchgeführt. Die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen sind die Reaktionen des Zeldovich-Mechanismus, die assoziative Ionisationsreaktion von O mit N und die Elektronenstoß-Ionisationsreaktion mit N bei diesen drei untersuchten Bedingungen. Des weiteren wurden Reaktionsflußanalysen bei 3 000 K und 15 000 K durchgeführt, um die Dissoziations- und Ionisationspfade genauer zu untersuchen. Dabei konnte beobachtet werden, daß N praktisch vollständig durch den Zeldovich-Mechanismus gebildet wird, während O hauptsächlich durch die thermische O_2 -Dissoziation entsteht. Die Ionen N^+ und O^+ und die Elektronen werden in erster Linie durch Elektronenstoß-Ionisation gebildet. Auf Basis der Gleichgewichtszusammensetzungen wurden die Transportkoeffizienten von Luft berechnet und mit Literaturwerten verglichen. Abschließend wurde aufgrund der gesamten Ergebnisse ein reduziertes Luftmodell entwickelt, das nur noch aus 11 Spezies besteht (N_2^+ , O_2^+ , N^{3+} und O^{3+} werden vernachlässigt) und nahezu die gleichen Transporteigenschaften besitzt. Die Verwendung dieses Modells empfiehlt sich in mehrdimensionalen Simulationen, in denen Rechenzeit eingespart werden muß.

Anhand ausgewählter Kombinationen wurden einige der berechneten binären Diffusionskoeffizienten mit anderen Rechnungen verglichen, wobei die Ergeb-

nisse von Levin *et al.* [LPS90, PSL91, SPL91] und Capitelli *et al.* [CGLG98] die Referenzwerte darstellen, während die anderen Modelle (beispielsweise von Yos [Yos63] oder Gupta *et al.* [GYTL90, GLTY91]) der Vollständigkeit wegen betrachtet werden. Die Auswahl traf Spezies, die je nach Temperaturbereich in hohen Konzentrationen der Luft vorkommen und somit einen großen Einfluß auf die Transportgrößen haben. Es wurden die Wechselwirkungen zwischen neutralen Teilchen (N_2 - O_2 , NO - O , O - N und N - N), zwischen neutralen Teilchen und Ionen (N - O^+ , O - N^+ , N_2 - N^+ und N - N^+), zwischen neutralen Teilchen und Elektronen (e^- - O und e^- - N) sowie zwischen geladenen Teilchen (e^- - e^- , e^- - N^+ , N^+ - N^+) untersucht. Speziell für die N - N -Wechselwirkung wurden mehrere Sätze von Born-Mayer-Parameter getestet. Für die N - N^+ -Wechselwirkung konnte der Effekt des resonanten Ladungstransfer verdeutlicht werden. Außerdem wurden für die Wechselwirkungen zwischen neutralen Teilchen und Ionen die Berechnung der Born-Mayer-Parameter für zwei unterschiedliche Methoden durchgeführt. Insgesamt ist festzustellen, daß die binären Diffusionskoeffizienten mit Ausnahme der e^- - N -Wechselwirkung gut mit den Referenzwerten übereinstimmen, während signifikante Abweichung zu den anderen Modellen zu beobachten sind. Zu den Elektronenstößen mit Stickstoff-Atomen liegen nur totale, aber keine Diffusions-Stoßquerschnitte vor. Die Umrechnung ist aber sehr aufwendig und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Für die Multikomponenten-Transportkoeffizienten liegen teilweise auch experimentelle Daten vor (Asinovsky *et al.* [AKPS71], Schreiber *et al.* [SHB73] und Devoto *et al.* [DBCS78]). Zusammen mit den Simulationsergebnissen von Murphy [MA94, Mur95] stellen sie die Referenzwerte dar. Andere Modelle (beispielsweise das von Bacri und Raffanel [BR89]) wurden wieder der Vollständigkeit halber vorgestellt.

Für den Viskositätskoeffizienten der Luftmischung wurden bei Atmosphärendruck zunächst die Genauigkeit der Mischungsregeln im Vergleich zum Multikomponentenmodell getestet. Leider konnte keine der drei Mischungsregeln den Verlauf des Viskositätskoeffizienten in Multikomponenten-Formulierung in ausreichender Genauigkeit reproduzieren. Des weiteren wurde der Einfluß der Born-Mayer-Parameter der N - N -Wechselwirkung auf den Viskositätskoeffizienten untersucht. Es zeigte sich, daß das Maximum des Viskositätskoeffizienten stark von der Wahl der Born-Mayer-Parameter abhängt. Dagegen spielt die Wahl der Methode zur Berechnung der Born-Mayer-Parameter der Wechselwirkung zwischen neutralen Teilchen und Ionen (s.o.) kaum eine Rolle. Generell sind Abweichungen im Bereich des Maximums (Lage und Wert) zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den anderen Modellen aber auch zwischen den Modellen untereinander erkennbar. Die Ursachen hierfür liegen im wesentlichen an den unterschiedlichen Potentialmodellen für die Wechselwirkung zwischen den neutralen Teilchen und Ionen und an der unterschiedlichen Ordnung der CE-Theorie bei der Berechnung des Viskositätskoeffizienten der Mischung. Die Effekte der Mehrfachionisation

sind deutlich bei dem geringen Druck und hohen Temperaturen erkennbar und deshalb unbedingt zu berücksichtigen.

Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Luft wird bei kleinen Temperaturen hauptsächlich durch chemische Reaktionen (O_2 - und N_2 -Dissoziation) und bei hohen Temperaturen durch den translatorischen Beitrag der Elektronen bestimmt. Letzterer muß mindestens in dritter Ordnung der CE-Theorie berechnet werden, ansonsten würde der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient stark unterschätzt. Die Mischungsregeln lassen sich recht gut anwenden, weil der Beitrag der Elektronen von ihnen entkoppelt ist. Allerdings gibt es bei dem geringen Druck Abweichungen in den Dissoziations- bzw. Ionisations-Maxima aufgrund der Unterschiede in den ambipolaren Diffusionskoeffizienten.

Die elektrische Leitfähigkeit der Luft steigt schnell mit Temperatur und Druck. Die Effekte der Mehrfachionisation bremsen aber diesen Anstieg etwas. Die Berechnungen in zweiter Ordnung der CE-Theorie führen zu guten Ergebnissen verglichen mit den Referenzwerten. Analog zu den Ergebnissen des Wärmeleitfähigkeitskoeffizientens würden die Berechnungen in erster Ordnung der CE-Theorie die elektrische Leitfähigkeit deutlich unterschätzen. Insgesamt konnte das neue Transportmodell überzeugen, wobei eventuell weitere Verbesserungen hinsichtlich Genauigkeit und Rechenzeit möglich sind.

Abschließend soll noch ein Ausblick gegeben werden, zunächst bezüglich des Transportmodells und dann hinsichtlich der möglichen Anwendungsgebiete. Wie schon erwähnt, läßt sich das Transportmodell noch an einigen Punkten verbessern. Beispielsweise ist noch zu untersuchen, ob die Berechnung des Viskositätskoeffizienten in zweiter Ordnung der CE-Theorie eine bessere Genauigkeit im Bereich des Maximums erzielt. Bislang wurde darauf verzichtet, weil diese Berechnung viel Rechenzeit verschlingt, aber vor allem deshalb, weil wesentlich mehr Eingabedaten (reduzierte Stoßintegrale) benötigt werden. Der Viskositätskoeffizient läßt sich nicht in seine Anteile zerlegen wie der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient. Insofern sind dann auch keine Vereinfachungen möglich, wie sie Devoto für den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der Elektronen vorgeschlagen hat.

Am Beispiel des Luftplasmas konnten die Schwächen der Mischungsregeln im teilionisierten Bereich der Gasmischung aufgezeigt werden. Trotzdem kann man noch nicht generell ausschließen, daß sich mit Hilfe von Mischungsregeln die Transporteigenschaften ionisierter Gase bei beliebigen Druck- und Temperaturbedingungen hinreichend genau bestimmen lassen. Die Mischungsregel 3 (Gl. 2.84) ist am erfolgreichsten gewesen. Dabei ist der Parameter ζ so gewählt worden, daß die Abweichungen zu den Ergebnissen des Multikomponenten-Modells möglichst klein werden. ζ wird als konstant angenommen. Eventuell kann eine allgemein gültige, funktionale Beziehung von diesem Parameter zu dem Druck, der Temperatur und der Gaszusammensetzung gefunden werden, also $\zeta = \zeta(p, T, Y_i)$, welche zu einer deutlichen Verbesserung führt.

Auf mittlere Sicht gibt es keine echte Alternative zu dem vorgestellten Transportmodell, wenn es darum geht, die Transportgrößen ionisierter Spezies in reaktiven Strömungen von beliebigen Mischungen über einem weiten Druck- und Temperaturbereich in guter Genauigkeit bei geringem Aufwand hinsichtlich Rechenzeit und vor allem bezüglich der Suche der benötigten Eingabedaten zu bestimmen. Derzeit sind leider noch immer viele Lücken in den Eingabedaten vorhanden. Hier fehlen vor allem experimentelle Werte. Es werden aber ständig neue Berechnungsmethoden entwickelt, so daß die Lücken nach und nach geschlossen werden können.

Langfristig ist auch ein anderes Transportmodell denkbar. Die Rechenleistung der Computer wird in den nächsten Jahren stetig zunehmen. Wenn es darüber hinaus gelingt, große Datenbanken aufzubauen, dann wären die folgenden Berechnungen möglich: Die reduzierten Stoßintegrale könnten aus einer einzigen allgemeinen Potentialfunktion bestimmt werden, die für alle Wechselwirkungen gleichermaßen gilt. Beispielsweise könnte dieses Potential wie folgt aussehen:

$$\varphi(r) = \frac{C}{r} \exp(-r/\lambda_D) + W \exp(-r/b) + \sum_n \frac{C_n}{r^n} \quad . \quad (7.1)$$

Es werden dann also keine parametrisierten Potentiale mehr benutzt, die vorberechnet und tabelliert sind, sondern die reduzierten Stoßintegrale werden direkt durch numerische Integration bestimmt. Je nach Art der Wechselwirkung sind natürlich einige Koeffizienten von Gl. 7.1 gleich Null. Andererseits wäre es auch möglich, alle oder zumindest viele der reduzierten Stoßintegrale aus den differentiellen bzw. Diffusions-Stoßquerschnitten zu berechnen, wie es bisher nur für die Wechselwirkung zwischen Elektronen und neutralen Teilchen erfolgt.

Neben den bereits vorgestellten Anwendungen Hyperschallströmungen um Wiedereintrittsflugkörper, Plasmaätzverfahren in der Halbleiterherstellung, Funkenzündungen im Motor und strombegrenzende Leistungsschalter (vgl. Kap. 1) sind auch weitere denkbar, in denen das neue Transportmodell sinnvoll eingesetzt werden kann. Hierzu zählen eigentlich alle technischen Anwendungen, in denen ionisierte Spezies vorkommen und in denen Druck und Temperatur nicht zu extreme Werte annehmen (wie beispielsweise in Experimenten zur Kernfusion). Dazu gehören hauptsächlich zahlreiche Prozesse, welche die Oberfläche von Materialien in irgendeiner Form modifizieren, beschichten, abtragen oder neu strukturieren.

Der Aktivierung und Funktionalisierung von Oberflächen, z.B. durch Aufbringen von funktionellen chemischen Gruppen, kommt zunehmend größere Bedeutung zu. Die Möglichkeit, Oberflächen mit Wasser benetzbar oder unbenetzbar auszurüsten, ist eine entscheidende Voraussetzung für viele technologische Prozesse, wie die Lackierbarkeit von Kunststoffen und Metallen, die Färbbarkeit von Textilien oder die Bedruckbarkeit von Folien. Als erfolgreiches Beispiel kann die Entwicklung eines plasmagestützten Verfahrens zur Filzfreiausrüstung von Wolle

angeführt werden. Dieser Prozeß ermöglicht es, maschinenwaschbare Wollprodukte ohne Umweltgefährdung zu realisieren. Plasmagestützte Verfahren könnten zukünftig auch in anderen Bereichen der Textilveredlung zahlreiche naßchemische Prozesse substituieren oder neuartige Eigenschaften erzeugen.

Auch biomedizinisch eingesetzte Oberflächen lassen sich so gezielt verändern, daß Zellen in bestimmten Bereichen anwachsen oder abgewiesen werden. Hierdurch könnten zukünftig verbesserte Implantate oder sogar extrazelluläre Organe realisiert werden. Plasmen zerstören aber auch Keime auf Implantaten oder in Lebensmittelverpackungen. Durch die Substitution der heute vielfach eingesetzten Kaltgassterilisationen durch Plasmasterilisationsprozesse könnten jährlich enorme Mengen an toxischen Stoffen, wie Ethylenoxid und Formaldehyd, eingespart werden. Des weiteren haben Untersuchungen zur Plasmasterilisation gezeigt, daß die Keime nicht nur inaktiviert, sondern biologisch abgebaut werden. Damit könnten plasmagestützte Verfahren auch der Forderung der Biologen und Mediziner hinsichtlich der vollständigen Zerstörung von Keimen bei der Sterilisation gerecht werden.

Des weiteren finden plasmachemische Prozesse für Synthesen in der Chemie bereits bei Lichtbogen- oder Flammenreaktionen Anwendung. Insbesondere neuartige gepulste Niedertemperaturplasmen besitzen ein großes Potential, völlig neue plasmachemische Synthesen durch *in-situ* erzeugte Radikale oder geladene Molekülfragmente zu ermöglichen. Weiterhin könnten einzelne Reaktionsschritte bei chemischen Synthesen durch den Plasmaeinsatz entfallen. Plasmen lassen sich in Kombination mit Katalysatoren einsetzen, wodurch die Prozeßtemperaturen gesenkt werden können. Verbrauchte Katalysatoren sind mit Plasmen wieder reaktivierbar. Insgesamt werden diese Verfahren somit wirtschaftlicher.

Beim Abbau von Schadstoffen kommen zunehmend Plasmen zum Einsatz. So läßt sich durch eine Plasmabehandlung der Abgase von motorischen Verbrennungsprozessen [OR00,OR01] oder in Müllverbrennungsanlagen eine Verminderung der entstehenden Stickoxid-, Kohlenwasserstoff- und Rußemissionen erzielen. Zur Verhinderung von Geruchsbelästigungen, wie sie in vielen Fabriken, in der Tierhaltung oder in Schlachthöfen entstehen, lassen sich Plasmen ebenfalls erfolgreich einsetzen.

Die Licht- und UV-Strahlungserzeugung mit Hoch- oder Niederdruckplasmalampen zu Beleuchtungszwecken sowie für analytische und produktionstechnische Verfahren stellt einen großen Anwendungsbereich von Plasmen dar. Gasentladungslampen zeichnen sich im Vergleich zu herkömmlichen Glühlampen durch eine deutlich höhere Lichtausbeute bei gleichzeitig geringem Energieverbrauch aus. Aufgabe der Plasmatechnik wird es sein, durch Weiterentwicklungen im Bereich der Lampentechnik zukünftig einen entscheidenden Beitrag zur Erhöhung der Effizienz der Lichterzeugung und damit zur weltweiten Energie- und Ressourceneinsparung zu leisten.

Zu diesen vorgestellten Anwendungen finden bereits numerische Simulationen statt oder wären denkbar. Teilweise müssen andere Gebiete als die bisher betrachteten beschriftet werden, nämlich die der Biologie bzw. der Medizin. Somit ist weiteres interdisziplinäres Arbeiten erforderlich. Insgesamt gibt es also ein großes Anwendungspotential für die Berechnung der Transportkoeffizienten ionisierter Spezies in reaktiven Strömungen.

Literaturverzeichnis

- [ABK98] M. ANHEUSER, F. BERGER und A. KRÄTZSCHMAR, *Simulation des Schaltverhaltens von Niederspannungs-Leistungsschaltern*, VER 06+123-834, Klöckner-Moeller GmbH, Bonn, 1998.
- [Abr69] A.A. ABRAHAMSON, *Born-Mayer-Type Interatomic Potential for Neutral Ground-State Atoms with $Z=2$ to $Z=105$* , Phys. Rev. **178** (1969) 76.
- [ACP96] V. AQUILANTI, D. CAPPELLETTI und F. PIRANI, *Range and Strength of Interatomic Forces: Dispersion and Induction Contributions to the Bonds of Dications and of Ionic Molecules*, Chemical Physics **209** (1996) 299.
- [Aht72] W.F. AHTYE, *Thermal Conductivity in Vibrationally Excited Gases*, J. Chem. Phys. **57** (1972) 5542.
- [AKPS71] E.I. ASINOVSKY, A.V. KIRILLIN, E.P. PAKHOMOV und V.I. SHABASHOV, *Experimental Investigation of Transport Properties of Low-Temperature Plasma by Means of Electric Arc*, Proc. IEEE **59** (1971) 592.
- [ALPV88] V. AQUILANTI, E. LUZZATTI, F. PIRANI und G.G. VOLPI, *Molecular Beam Studies of Weak Interactions for Open-Shell Systems: The Ground and Lowest Excited States of ArF, KrF, and XeF*, J. Chem. Phys. **89** (1988) 6165.
- [App85] J. APPLEQUIST, *A Multipole Interaction Theory of Electric Polarization of Atomic and Molecular Assemblies*, J. Chem. Phys. **83** (1985) 809.
- [ARW98] P. AHLRICHS, U. RIEDEL und J. WARNATZ, *Spatially-averaged Model for Plasma Etch Processes: Comparison of Different Approaches to Electron Kinetics*, J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 1560.
- [AS86] R.A. AZIZ und M.J. SLAMAN, *The Argon and Krypton Interatomic Potentials Revisited*, Mol. Phys. **58** (1986) 679.
- [BB62] E.G. BAUER und H.N. BROWNE, *Electric Scattering of Electrons by the Many-Electron Atom*, Bull. Am. Phys. Soc. **7** (1962) 313.

- [BBKM87] A. BOUSERI, J. BZOWSKI, J. KESTIN und E.A. MASON, *Equilibrium and Transport Properties of Eleven Polyatomic Gases at Low Density*, J. Phys. Chem. Ref. Data **16** (1987) 449.
- [BCC⁺94] D.L. BAULCH, C.J. COBOS, R.A. COX, P. FRANK, G. HAYMAN und T. JUST, J.A. KERR, T. MURRELLS, M.J. PILLING, J. TROE, R.W. WALKER und J. WARNATZ, *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*, J. Phys. Chem. Ref. Data **23** (1994) 847.
- [BCE88] D.T. BIERNACKI, S.D. COLSON und E.E. EYLER, *High Resolution Laser Spectroscopy of NO: The A, v=1 State and Series of nf, v=1 Rydberg States*, J. Chem. Phys. **89** (1988) 2599.
- [BD75] M. BLAHA und J. DAVIS, *Elastic Scattering of Electrons by Oxygen and Nitrogen at Intermediate Energies*, Phys. Rev. A **12** (1975) 2319.
- [BFP94] M.I. BOULOS, P. FAUCHAIS und E. PFENDER, *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*, Plenum Press, New York, 1994.
- [BGH⁺83] K.L. BELL, H.B. GILBODY, J.G. HUGHES, A.E. KINGSTON und F.J. SMITH, *Recommended Data on the Electron Impact Ionization of Light Atoms and Ions*, J. Phys. Chem. Ref. Data **12** (1983) 891.
- [BJ70] C.A. BRAU und R.M. JONKMAN, *Classical Theory of Rotational Relaxation in Diatomic Gases*, J. Chem. Phys. **52** (1970) 477.
- [BM32] M. BORN und J.E. MAYER, Z. Physik **75** (1932) 1.
- [BM67] R.B. BERNSTEIN und J.T. MUCKERMAN, *Determination of Intermolecular Forces via Low-Energy Molecular Beam Scattering*, Adv. Chem. Phys. **12** (1967) 389.
- [BR89] J. BACRI und S. RAFFANEL, *Calculation of Transport Coefficients of Air Plasmas*, Plasma Chem. & Plasma Proc. **9** (1989) 133.
- [BSL60] R.B. BIRD, W.E. STEWART und E.N. LIGHTFOOT, *Transport Phenomena*, John Wiley, New York, 1960.
- [Bun00] STATISTISCHES BUNDESAMT, *Verkehrs- und Bevölkerungsstatistik*, <http://www.statistik-bund.de>, 2000.
- [BVC⁺98] B. BOTTIN, D. VANDEN ABEELE, M. CARBONARO, G. DEGREZ und G.S.R. SARMA, *Thermodynamic and Transport Properties for Induction Plasma Modeling*, AIAA Paper 98-2938, 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, Albuquerque, NM, June 1998.

- [BW60a] F. BURHORN und R. WIENECKE, *Plasma Composition, Plasma Density, Enthalpy, and Specific Heat of Nitrogen, Nitric Oxide, and Air at 1, 3, 10, and 30 Atmospheres in the Temperature Range 1000 - 30000 K*, Z. Phys. Chemie **215** (1960) 269.
- [BW60b] F. BURHORN und R. WIENECKE, *Plasma Composition, Plasma Density, Enthalpy, and Specific Heat of Oxygen at 1, 3, 10, and 30 Atmospheres in the Temperature Range 1000 - 30000 K*, Z. Phys. Chemie **213** (1960) 37.
- [Cap84] F. CAP, *Lehrbuch der Plasmaphysik und Magnetohydrodynamik*, Springer Verlag, Wien, 1984.
- [CC70] S. CHAPMAN und T.G. COWLING, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, 2 Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- [CD73] M. CAPITELLI und R.S. DEVOTO, *Transport Coefficients of High-Temperature Nitrogen*, Phys. Fluids **16** (1973) 1835.
- [CDD⁺85] M.W. CHASE JR., C.A. DAVIES, J.R. DOWNEY JR., D.J. FRURIP, R.A. McDONALD und A.N. SYVERUD, *JANAF Thermochemical Tables - Third Edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data **14** (1985) 1.
- [CGLG98] M. CAPITELLI, C. GORSE, S. LONGO und D. GIORDANO, *Transport Properties of High Temperature Air Species*, AIAA 98-2936, 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, Albuquerque, NM, June 1998.
- [CH49] C.F. CURTISS und J.O. HIRSCHFELDER, *Transport Properties of Multicomponent Gas Mixtures*, J. Chem. Phys. **17** (1949) 550.
- [CKW79] A.A. CLIFFORD, J. KESTIN und W.A. WAKEHAM, *Thermal Conductivity of N₂, CH₄ and CO₂ at Room Temperature and at Pressures up to 35 MPa*, Physica A **97** (1979) 287.
- [CM75] S.J. CUBLEY und E.A. MASON, *Atom-Molecule and Molecule-Molecule Potentials and Transport Collision Integrals for High-Temperature Air Species*, Phys. Fluids **18** (1975) 1109.
- [Coh91] N. COHEN, Aerospace Report No. ATR-90(8512)-1, The Aerospace Corporation, El Segundo, CA, 1991.
- [CP48] H.B.G. CASIMIR und D. POLDER, *The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces*, Phys. Rev. **73** (1948) 360.
- [CS68] A.G. CLARKE und E.B. SMITH, *Low-Temperature Viscosities of Argon, Krypton and Xenon*, J. Chem. Phys. **48** (1968) 3988.

- [DBCS78] R.S. DEVOTO, U.H. BAUDER, J. CAILLETEAU und E. SHIRES, *Air Transport Coefficients from Electric Arc Measurements*, Phys. Fluids **21** (1978) 552.
- [Dev66] R.S. DEVOTO, *Transport Properties of Ionized Monoatomic Gases*, Phys. Fluids **9** (1966) 1230.
- [Dev67a] R.S. DEVOTO, *Simplified Expressions for the Transport Properties of Ionized Monoatomic Gases*, Phys. Fluids **10** (1967) 2105.
- [Dev67b] R.S. DEVOTO, *Transport Coefficients of Partially Ionized Argon*, Phys. Fluids **10** (1967) 354.
- [Dev76] R.S. DEVOTO, *Electron Transport Properties in High-Temperature Air*, Phys. Fluids **19** (1976) 22.
- [DHZ87] P. DEUFLHARD, E. HAIRER und J. ZUGCK, *One-Step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraical Systems*, Numerische Mathematik **51** (1987) 501.
- [DL68] G. DIXON-LEWIS, *Flame Structure and Flame Reaction Kinetics, II. Transport Phenomena in Multicomponent Systems*, Proc. Royal Soc. A. **307** (1968) 111.
- [DN87] P. DEUFLHARD und U. NOWAK, *Extrapolation Integrators for Quasilinear Implicit ODE's*, in P. DEUFLHARD und B. ENGQUIST (Hrsg.), *Large Scale Scientific Computing, Progress in Scientific Computing*, Vol. 7, Birkhäuser-Verlag, Boston, 1987, 37.
- [Dru31] P.K.L. DRUDE, *The Theory of Optics*, Longman Green, London, 1931.
- [DS70] R.A. DAWE und E.B. SMITH, *Viscosities of the Inert Gases at High Temperatures*, J. Chem. Phys. **52** (1970) 693.
- [EG94] A. ERN und V. GIOVANGIGLI, *Multicomponent Transport Algorithms*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [Ens17] D. ENSKOG, *Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen*, Dissertation, Universität Uppsala, 1917.
- [EPM⁺76] H.W. ELLIS, R.Y. PAI, E.W. MCDANIEL, E.A. MASON und L.A. VIEHLAND, *Transport Properties of Gaseous Ions Over a Wide Energy Range*, At. Data & Nucl. Data Tab. **17** (1976) 177.
- [Euc13] A. EUCKEN, *The Thermal Conductivity, the Specific Heat, and the Viscosity of Gases*, Physik. Z. **14** (1913) 324.

- [FDF98] M. FERTIG, A. DOHR und H.-H. FRÜHAUF, *Transport Coefficients for High Temperature Nonequilibrium Air Flows*, AIAA Paper 98-2937, 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, Albuquerque, NM, June 1998.
- [FM93] M. FEHÉR und P.A. MARTIN, *Ab initio Calculations of the Properties of NO^+ in its Ground Electronic State $X^1\Sigma^+$* , Chem. Phys. Lett. **215** (1993) 565.
- [FP62] L.S. FROST und A.V. PHELPS, *Rotational Excitation and Momentum Transfer Cross Sections for Electrons in H_2 and N_2 from Transport Coefficients*, Phys. Rev. **127** (1962) 1621.
- [FRL88] E.E. FERGUSON, R. RICHTER und W. LINDINGER, *Competitive Charge-Transfer and Vibrational Quenching of N_2^+ ($X, v=1$) in Collisions with O_2 and NO* , J. Chem. Phys. **89** (1988) 1445.
- [GG94] T.K. GHANTY und S.K. GOSH, *Simple Density Functional Approach to Polarizability, Hardness, and Covalent Radius of Atomic Systems*, J. Phys. Chem. **98** (1994) 9197.
- [Gil68] T.L. GILBERT, *Soft-Sphere Model for Closed-Shell Atoms and Ions*, J. Chem. Phys. **49** (1968) 2640.
- [GLTY91] R.N. GUPTA, K.-P. LEE, R.A. THOMPSON und J.M. YOS, *Calculations and Curve Fits of Thermodynamic and Transport Properties for Equilibrium Air to 30000 K*, Reference Publication 1260, NASA Langley Research Center, Hampton, VA, 1991.
- [GR77] E.A. GISLASON und M.S. RAJAN, *A Semi-Empirical Method for Estimating Molecular Quadrupole Polarizabilities*, Chem. Phys. Lett. **50** (1977) 251.
- [GYTL90] R.N. GUPTA, J.M. YOS, R.A. THOMPSON und K.-P. LEE, *A Review of Reaction Rates and Thermodynamic and Transport Properties for an 11-Species Air Model for Chemical and Thermal Nonequilibrium Calculations to 30000 K*, Reference Publication 1232, NASA Langley Research Center, Hampton, VA, 1990.
- [HB75] E.A. HALKIADAKIS und R.G. BOWREY, *The Estimation of Molecular Parameters for the Stockmayer (12-6-3) Potential Using Critical Constants*, Chem. Eng. Sci. **30** (1975) 53.
- [HC29] H.R. HASSÉ und W.R. COOK, *Determination of Molecular Forces from the Viscosity of a Gas*, Proc. Roy. Soc. **125** (1929) 196.
- [HCB64] J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS und R.B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2 Aufl., John Wiley, New York, 1964.

- [Hei87] A. HEINTZ, *An Efficient Calculation Procedure of Predicting Heat Conductivities of Complex Gaseous Mixtures*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91** (1987) 190.
- [Hel82] K.H. HELLWEGE, *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Group II Vol. 14 Molecular Constants*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1982.
- [HH96] C. HÄTTIG und B.A. HESS, *TDMP2 Calculation of Dynamic Multipole Polarizabilities and Dispersion Coefficients of the Triplebonded Molecules CO, N₂, CN⁻, and NO⁺*, J. Chem. Phys. **105** (1996) 9948.
- [Hir57] J.O. HIRSCHFELDER, *Heat Conductivity in Polyatomic, Electronically Excited, or Chemically Reacting Mixtures. III*, 6th Symposium (International) on Combustion (New York), The Combustion Institute, 1957, 351.
- [HKR96] W. HWANG, Y.-K. KIM und M.E. RUDD, *New Model for Electron-Impact Ionization Cross Sections of Molecules*, J. Chem. Phys. **104** (1996) 2956.
- [Jaf87] R.L. JAFFE, *The Calculation of High-Temperature Equilibrium and Nonequilibrium Specific Heat Data for N₂, O₂ and NO*, AIAA Paper 87-1633, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA, 1987.
- [JLS⁺96] P.L. JACOBSON, R.D. LABELLE, W.G. STURRUS, R.F. WARD JR. und S.R. LUNDEEN, *Optical Spectroscopy of High-L n=10 Rydberg States of Nitrogen*, Phys. Rev. A **54** (1996) 314.
- [KDLW⁺86] R.J. KEE, G. DIXON-LEWIS, J. WARNATZ, M.E. COTRIN und J.A. MILLER, *A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas Phase, Multicomponent Transport Properties*, Unlimited Release SAND86-8246, Sandia National Laboratories, 1986.
- [KH70] H.L. KRAMER und D.R. HERSCHBACH, *Combination Rules for Van der Waals Force Constants*, J. Chem. Phys. **53** (1970) 2792.
- [KJD72] S.-W. KANG, W.L. JONES und M.G. DUNN, *Theoretical and Measured Electron-Density Distributions for the RAM Vehicle at High Altitudes*, AIAA Paper 72-689, NASA Langley Research Center, Hampton, VA, 1972.
- [KM86] A.D. KOUTSELOS und E.A. MASON, *Correlation and Prediction of Dispersion Coefficients of Isoelectronic Systems*, J. Chem. Phys. **85** (1986) 2154.

- [KMBT96] A. KUMAR, W.J. MEATH, P. BÜNDGEN und A.J. THAKKAR, *Reliable Anisotropic Dipole Properties, and Dispersion Energy Coefficients, for O₂ Evaluated Using Constrained Dipole Oscillator Strength Techniques*, J. Chem. Phys. **105** (1996) 4927.
- [KMOV90] A.D. KOUTSELOS, E.A. MASON und L.A. VIEHLAND, *Interaction Universality and Scaling Laws for Interaction Potentials between Closed-Shell Atoms and Ions*, J. Chem. Phys. **93** (1990) 7125.
- [KPCW80] J. KESTIN, R. PAUL, A.A. CLIFFORD und W.A. WAKEHAM, *Absolute Determination of the Thermal Conductivity of the Noble Gases at Room Temperature up to 35 MPa*, Physica A **100** (1980) 349.
- [KRW72] J. KESTIN, S.T. RO und W. WAKEHAM, *Viscosities of the Noble Gases in the Temperature Range 25-700 Degrees C*, J. Chem. Phys. **56** (1972) 4119.
- [KTH60] T. KIHARA, M.H. TAYLOR und J.O. HIRSCHFELDER, *Transport Properties for Gases Assuming Inverse Power Intermolecular Potentials*, Phys. Fluids **3** (1960) 715.
- [Lam77] J.D. LAMBERT, *Vibrational and Rotational Relaxation in Gases*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [Lib59] R.L. LIBOFF, *Transport Coefficients Determined Using the Shielded Coulomb Potential*, Phys. Fluids **2** (1959) 40.
- [Lid97] D.R. LIDE, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78 Aufl., CRC Press, Boca Raton, 1997.
- [LL94] M.A. LIEBERMAN und A.J. LICHTENBERG, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley, New York, 1994.
- [LM98] J.J. LOWKE und A.B. MURPHY, *Plasma Flows*, in R.W. JOHNSON (Hrsg.), *The Handbook of Fluid Dynamics*, CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [Lon37] F. LONDON, *The General Theory of Molecular Forces*, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 8.
- [LPS90] E. LEVIN, H. PARTRIDGE und J.R. STALLCOP, *Collision Integrals and High Temperature Transport Properties for N-N, O-O, and N-O*, J. Thermophys. **4** (1990) 469.
- [MA94] A.B. MURPHY und C.J. ARUNDELL, *Transport Coefficients of Argon, Nitrogen, Oxygen, Argon-Nitrogen, and Argon-Oxygen Plasmas*, Plasma Chem. & Plasma Proc. **14** (1994) 451.
- [Mas54] E.A. MASON, *Transport Properties of Gases Obeying a Modified Buckingham (Exp-Six) Potential*, J. Chem. Phys. **22** (1954) 169.

- [Mas63] E.A. MASON, *Molecular Relaxation Times from Thermal Transpiration Measurements*, J. Chem. Phys. **39** (1963) 522.
- [MB77] T.M. MILLER und B. BEDERSON, *Atomic and Molecular Polarizabilities – A Review of Recent Advances*, Adv. Atomic Molec. Phys. **13** (1977) 1.
- [Mey95] M. MEYYAPPAN, *Computational Modeling in Semiconductor Processing*, Artech House, Boston, 1995.
- [MF93] E.J. MANSKY und M.R. FLANNERY, *Empirical and Semiempirical Interaction Potentials for Rare Gas-Rare Gas and Rare Gas-Halide Systems*, J. Chem. Phys. **99** (1993) 1962.
- [MFC74] T.F. MORAN, M.R. FLANNERY und P.C. COSBY, *Molecular Charge Transfer II – Experimental and Theoretical Investigation of the Role of Incident-Ion Vibrational States in O_2^+ - O_2 and NO^+ - NO Collisions*, J. Chem. Phys. **61** (1974) 1261.
- [MHK79] J.P. MONAT, R.K. HANSON und C.H. KRUGER, *Shock Tube Determination of the Rate Coefficient for the Reaction $N_2 + O \rightarrow NO + N$* , 17th Symposium (International) on Combustion (New York), The Combustion Institute, 1979, 543.
- [MM61] L. MONCHICK und E.A. MASON, *Transport Properties of Polar Gases*, J. Chem. Phys. **35** (1961) 1676.
- [MM62] E.A. MASON und L. MONCHICK, *Heat Conductivity of Polyatomic and Polar Gases*, J. Chem. Phys. **36** (1962) 1622.
- [MM72] T.R. MARRERO und E.A. MASON, *Gaseous Diffusion Coefficients*, J. Phys. Chem. Ref. Data **1** (1972) 3.
- [MM78] D.J. MARGOLIASH und W.J. MEATH, *Pseudospectral Dipole Oscillator Strength Distributions and Some Related Two Body Interaction Coefficients for H, He, Li, N, O, H_2 , N_2 , O_2 , NO, N_2O , H_2O , NH_3 , and CH_4* , J. Chem. Phys. **68** (1978) 1426.
- [MM88] E.A. MASON und E.W. MCDANIEL, *Transport Properties of Ions in Gases*, John Wiley, New York, 1988.
- [MMS65] E.A. MASON, R.J. MUNN und F.J. SMITH, *Recent Work on the Determination of the Intermolecular Potential Function*, Faraday Disc. **42** (1965) 27.
- [MMS67] E.A. MASON, R.J. MUNN und F.J. SMITH, *Transport Coefficients of Ionized Gases*, Phys. Fluids **10** (1967) 1827.
- [Mon59] L. MONCHICK, *Collision Integrals for the Exponential Repulsive Potential*, Phys. Fluids **2** (1959) 695.

- [MS58] E.A. MASON und S.C. SAXENA, *Approximate Formula for the Thermal Conductivity of Gas Mixtures*, Phys. Fluids **1** (1958) 361.
- [MSM99] W.C. MARTIN, J. SUGAR und A. MUSGROVE, *Internet-Datenbank*, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/atdata>, National Institute of Standards and Technology, 1999.
- [MSPD91] E.F. MCCORMACK, J.L. DEHMER S.T. PRATT und P.M. DEHMER, *Analysis of the 8f, 9f, and 10f, v=1 Rydberg States of N₂*, Phys. Rev. A **44** (1991) 3007.
- [MTDS76] G.P. MATTHEWS, C.M.S.R. THOMAS, A.N. DUFTY und E.B. SMITH, *Viscosities of Oxygen and Air over a Wide Range of Temperatures*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **72** (1976) 238.
- [MTS67] S. MATHUR, P.K. TONDON und S.C. SAXENA, *Thermal Conductivity of Binary, Ternary and Quaternary Mixtures of Rare Gases*, Mol. Phys. **12** (1967) 569.
- [Mü69] A. MÜNSTER, *Statistical Thermodynamics*, Springer Verlag, Berlin, 1969.
- [Mun65] R.J. MUNN, *On the Calculation of the Dispersion-Forces Coefficient Directly from Experimental Transport Data*, J. Chem. Phys. **42** (1965) 3032.
- [Mur93] A.B. MURPHY, *Diffusion in Equilibrium Mixtures of Ionized Gases*, Phys. Rev. E **48** (1993) 3594.
- [Mur95] A.B. MURPHY, *Transport Coefficients of Air, Argon-Air, Nitrogen-Air, and Oxygen-Air Plasmas*, Plasma Chem. & Plasma Proc. **15** (1995) 279.
- [NMRT63] R.H. NEYNABER, L.L. MARINO, E.W. ROTHE und S.M. TRUJILLO, *Low-Energy Electron Scattering from Atomic Nitrogen*, Phys. Rev. **129** (1963) 2069.
- [NSC⁺75] W.E. NICOLET, C.E. SHEPARD, K.J. CLARK, A. BALAKRISHNAN, J.P. KESSELRING, K.E. SUCHSLAND und J.J. REESE JR., *Analytical and Design Study for a High-Pressure, High-Enthalpy Constricted Arc Heater*, AEDC-TR 75-47, Aerospace Division / Acurex Corporation, Mountain View, CA, July 1975.
- [NW66] B.J. NICHOLS und F.C. WITTEBORN, *Measurements of Resonant Charge Exchange Cross Sections in Nitrogen and Argon between 0.5 and 17 eV*, NASA TN D-3265, Ames Research Center, Moffett Field, CA, 1966.
- [Ons31a] L. ONSAGER, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes I*, Phys. Rev. **37** (1931) 405.

- [Ons31b] L. ONSAGER, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes II*, Phys. Rev. **38** (1931) 2265.
- [OR00] I. ORLANDINI und U. RIEDEL, *Chemical Kinetics of NO-Removal by Pulsed Corona Discharges*, J. Phys. D **33** (2000) 2467.
- [OR01] I. ORLANDINI und U. RIEDEL, *Modeling of NO- and HC-Removal by Non-Thermal Plasmas*, Comb. Theory Modeling **5** (2001) 447.
- [OvSB97] V.P. OSINGA, S.J.A. VAN GISBERGEN, J.G. SNIJDERS und E.J. BAERENDS, *Density Functional Results for Isotropic and Anisotropic Multipole Polarizabilities and C6, C7, and C8 Van der Waals Dispersion Coefficients for Molecules*, J. Chem. Phys. **106** (1997) 5091.
- [Par59] J.G. PARKER, *Rotational and Vibrational Relaxation in Diatomic Gases*, Phys. Fluids **2** (1959) 449.
- [Par89a] C. PARK, *Assessment of Two-Temperature Kinetic Model for Ionizing Air*, J. Thermophys. **3** (1989) 233.
- [Par89b] C. PARK, *A Review of Reaction Rates in High Temperature Air*, AIAA Paper 89-1740, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA, 1989.
- [Par90] C. PARK, *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*, John Wiley, New York, 1990.
- [Phe91] A.V. PHELPS, *Cross Sections and Swarm Coefficients for Nitrogen Ions and Neutrals in N₂ and Argon Ions and Neutrals in Ar for Energies from 0.1 eV to 10 keV*, J. Phys. Chem. Ref. Data **20** (1991) 557.
- [PP85] A.V. PHELPS und L.C. PITCHFORD, *Anisotropic Scattering of Electrons by N₂ and its Effect on Electron Transport*, Phys. Rev. A **31** (1985) 2932.
- [PSL91] H. PARTRIDGE, J.R. STALLCOP und E. LEVIN, *Transport Cross Sections and Collision Integrals for N(⁴S⁰)-O⁺(⁴S⁰) and N⁺(³P)-O(³P) Interactions*, Chem. Phys. Lett. **184** (1991) 505.
- [PSS+62] A.S. PREDVODITELEV, E.A. STUPOCHENKO, E.V. SAMUILOV, I.P. STAKHANOV, A.S. PLESHANOV und I.B. ROZHDESTVENSKII, *Tables of Thermodynamic Functions of Air*, Associated Technical Services, New Jersey, 1962.
- [PT65] H. PAULY und J.P. TOENNIES, *The Study of Intermolecular Potentials with Molecular Beams at Thermal Energies*, Adv. Atom. Mol. Phys. **1** (1965) 195.

- [Ram93a] J.D. RAMSHAW, *Ambipolar Diffusion in Two-Temperature Multicomponent Plasmas*, Plasma Chem. & Plasma Proc. **13** (1993) 489.
- [Ram93b] J.D. RAMSHAW, *Hydrodynamic Theory of Multicomponent Diffusion and Thermal Diffusion in Multicomponent Gas Mixtures*, J. Non-Equilib. Thermodyn. **18** (1993) 121.
- [Rie92] U. RIEDEL, *Numerische Simulation reaktiver Hyperschallströmungen mit detaillierten Reaktionsmechanismen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1992.
- [Rie98] U. RIEDEL, *A Finite Volume Scheme on Unstructured Grids for Stiff Chemically Reactive Flows*, Combust. Sci. Technol. **135** (1998) 99.
- [RSSU77] W. REINEKE, K. SCHÄFER, K. STREIN und H. URL, *Bestimmung der Rotationsrelaxation in O₂ zwischen 78 und 300 K durch Laufzeitanalyse von Molekularstrahlen*, Ber. Bunsenges. Chem. Phys. **81** (1977) 3.
- [Sch96] D. SCHMIDT, *Modellierung reaktiver Strömungen unter Verwendung automatisch reduzierter Reaktionsmechanismen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1996.
- [SH53] L. SPITZER JR. und R. HÄRM, *Transport Phenomena in a Completely Ionized Gas*, Phys. Review **89** (1953) 977.
- [SHB73] P.W. SCHREIBER, A.M. HUNTER und K.R. BENEDETTO, *Electrical Conductivity and Total Emission Coefficient of Air Plasma*, AIAA-Journal **11** (1973) 815.
- [SI91] S. SAKABE und Y. IZAWA, *Cross Sections for Resonant Charge Transfer Between Atoms and their Positive Ions*, At. Data Nucl. Data Tab. **49** (1991) 257.
- [SK31] J.C. SLATER und J.G. KIRKWOOD, *The Van der Waals Forces in Gases*, Phys. Rev. **37** (1931) 682.
- [SM64] F.J. SMITH und R.J. MUNN, *Automatic Calculation of the Transport Collision Integrals with Tables for the Morse Potential*, J. Chem. Phys. **41** (1964) 3560.
- [SM75] N.A. SONDERGAARD und E.A. MASON, *Delta-Function Model for Short-Range Interatomic Forces: Correlation Scheme for Closed-Shell Atoms and Ions*, J. Chem. Phys. **62** (1975) 1299.
- [SNS84] M.V.K. SASTRI, P.L. NARASIMHULU und K.D. SEN, *Empirical Static Quadrupole Polarizability for Some Closed Shell Free Atoms and Ions*, J. Chem. Phys. **80** (1984) 584.

- [Spa86] M.A. SPACKMAN, *Atom-Atom Potentials via Electron Gas Theory*, J. Chem. Phys. **85** (1986) 6579.
- [Spa90] K.H. SPATSCHEK, *Theoretische Plasmaphysik*, Teubner Verlag, 1990.
- [SPL91] J.R. STALLCOP, H. PARTRIDGE und E. LEVIN, *Resonance Charge Transfer, Transport Cross Sections, and Collision Integrals for N^+ - N and O^+ - O Interactions*, J. Chem. Phys. **95** (1991) 6429.
- [SR62] S.C. SAXENA und S. RAMAN, *Theory and Performance of Thermal-Diffusion Column*, Rev. Mod. Phys. **34** (1962) 252.
- [SSG63] R.F. STEBBINGS, A.C.H. SMITH und H.B. GILBODY, *Charge Transfer between Some Atmospheric Ions and Atomic Oxygen*, J. Chem. Phys. **38** (1963) 2280.
- [SSG64] S.C. SAXENA, M.P. SAKSENA und R.S. GAMBHIR, *The Thermal Conductivity of Nonpolar Polyatomic Gases*, Brit. J. Appl. Phys. **15** (1964) 843.
- [Ste74] J. STEFAN, Sitzungsbericht II 68:325, Akademie der Wissenschaft, Wien, 1874.
- [Ste75a] R.F. STEWART, *A Numerical Study of Coupled Hartree-Fock Theory for Open-Shell Systems*, Mol. Phys. **30** (1975) 1283.
- [Ste75b] R.F. STEWART, *Time-Dependent Hartree-Fock Theory for Three- and Four-Electron Atomic Systems*, J. Phys. B **8** (1975) 1.
- [Sve62] R.A. SVEHLA, *Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures*, Technical Report R-132, NASA, Lewis Research Center, Cleveland, OH, 1962.
- [SW92] J. SEIDEL und B. WENDE, *Plasmen*, in BERGMANN-SCHAEFER (Hrsg.), *Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. 5: Vielteilchen-Systeme*, de Gruyter Verlag, Berlin, 1992.
- [Tan69] K.T. TANG, *Dynamic Polarizabilities and Van der Waals Coefficients*, Phys. Rev. **177** (1969) 108.
- [Thi99] M. THIELE, *Simulation von Funkenzündungen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1999.
- [TN75] L.D. THOMAS und R.K. NESBET, *Low-Energy Electron Scattering by Atomic Oxygen*, Phys. Rev. A **12** (1975) 1729.
- [TR84] K. THIELEN und P. ROTH, *Resonance Absorption Measurements of N and O Atoms in High Temperature NO Dissociation and Formation Kinetics*, 20th Symposium (International) on Combustion (New York), The Combustion Institute, 1984, 685.

- [TT78] K.T. TANG und J.P. TOENNIES, *A Simple Theoretical Model for the Van der Waals Potential at Intermediate Distances. II. Anisotropic Potentials of He-H₂ and Ne-H₂*, J. Chem. Phys. **68** (1978) 5501.
- [TT84] K.T. TANG und J.P. TOENNIES, *An Improved Simple Model for the Van der Waals Potential Based on Universal Damping Functions for the Dispersion Coefficients*, J. Chem. Phys. **80** (1984) 3726.
- [UMK90] F.J. URIBE, E.A. MASON und J. KESTIN, *Thermal Conductivity of Nine Polyatomic Gases at Low Density*, J. Phys. Chem. Ref. Data **19** (1990) 1123.
- [VK65] W.G. VINCENTI und C.H. KRUGER JR., *Introduction to Physical Gas Dynamics*, John Wiley, New York, 1965.
- [VM75] L.A. VIEHLAND und E.A. MASON, *Gaseous Ion Mobility in Electric Fields of Arbitrary Strength*, Ann. Phys. **91** (1975) 499.
- [VMMF75] L.A. VIEHLAND, E.A. MASON, W.F. MORRISON und M.R. FLANNERY, *Tables of Transport Collision Integrals for (n,6,4) Ion-Neutral Potentials*, Atom. Data Nucl. Tables **16** (1975) 495.
- [War77] J. WARNATZ, *Berechnung der Flammgeschwindigkeit und der Struktur von laminaren flachen Flammen*, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt, 1977.
- [War82] J. WARNATZ, *Influence of Transport Models and Boundary Conditions on Flame Structure*, in N. PETERS und J. WARNATZ (Hrsg.), *Numerical Methods in Laminar Flame Propagation*, Vieweg, Braunschweig, 1982, 87.
- [Wil50] C.R. WILCKE, *A Viscosity Equation for Gas Mixtures*, J. Chem. Phys. **18** (1950) 517.
- [Win50] E.R.S. WINTER, *Diffusion Properties of Gases III. Diffusion and Thermal Diffusion Coefficients for Isotopic Gases and Gas Mixtures*, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 81.
- [WMD96] J. WARNATZ, U. MAAS und R.W. DIBBLE, *Combustion*, Springer Verlag, Heidelberg, 1996.
- [WT86] S. WOLF und R.N. TAUBER, *Silicon Processing for the VLSI Era, Volume 1 - Process Technology*, Lattice Press, Sunset Beach, 1986.
- [WU51] C.S. WANGCHANG und G.E. UHLENBECK, Rept. No. CM-681, University of Michigan Engineering Research, 1951.

- [YBP83] C. YAMABE, S.J. BUCKMAN und A.V. PHELPS, *Measurement of Free-Free Emission of Low-Energy-Electron Collisions with Ar*, Phys. Rev. A **27** (1983) 1345.
- [YHS70] A. YOUSSEF, M.M. HANNA und S.M. SAAD, *Determination of the Lennard-Jones Force Constants from Viscosity Measurements*, Z. phys. Chem. **243** (1970) 95.
- [YM62] K.S. YUN und E.A. MASON, *Collision Integrals for the Transport Properties of Dissociating Air at High Temperatures*, Phys. Fluids **5** (1962) 380.
- [Yos63] J.M. YOS, *Transport Properties of Nitrogen, Hydrogen Oxygen, and Air to 30000 K*, Technical Memorandum RAD-TM-63-7, Research and Advanced Development Division AVCO Corporation, Wilmington, MA, 1963.

Anhang A

Reaktionsmechanismus

In Tabelle A.1 ist der detaillierte Reaktionsmechanismus des Luftplasmas dargestellt. Die Arrhenius-Parameter A und E_a sind in $(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})^{n-1}\text{s}^{-1}$ bzw. kJmol^{-1} angegeben, wobei n die Reaktionsordnung ist. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen, bei denen Elektronen als Edukte beteiligt sind, werden aus den als Referenz angegebenen Wirkungsquerschnitten bei Annahme einer Maxwell-schen Geschwindigkeitsverteilung nach Gl. 3.17 berechnet. Anschließend werden die Arrhenius-Parameter durch Anpassung bestimmt (vgl. Abschnitt 5.2). Dabei kann es vorkommen, daß der Wert von E_a leicht negativ wird.

Nr.	Reaktionsgleichung	A	β	E_a	Ref.
<u>Dissoziationsreaktionen</u>					
L1	$\text{O}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{N}$	$1,000 \cdot 10^{22}$	-1,50	494,7	[Par89b]
L3	$\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{O}$	$1,000 \cdot 10^{22}$	-1,50	494,7	[Par89b]
L5	$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$2,000 \cdot 10^{21}$	-1,50	494,7	[Par89b]
L7	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	$2,000 \cdot 10^{21}$	-1,50	494,7	[Par89b]
L9	$\text{O}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{NO}$	$2,000 \cdot 10^{21}$	-1,50	494,7	[Par89b]
L11	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O} + \text{O} + \text{e}^-$	$9,680 \cdot 10^{22}$	-2,00	496,8	[Par89a]
L13	$\text{N}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{N}$	$3,000 \cdot 10^{22}$	-1,60	941,2	[Par89b]
L15	$\text{N}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{O}$	$3,000 \cdot 10^{22}$	-1,60	941,2	[Par89b]
L17	$\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	$7,000 \cdot 10^{21}$	-1,60	941,2	[Par89b]
L19	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{O}_2$	$7,000 \cdot 10^{21}$	-1,60	941,2	[Par89b]
L21	$\text{N}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{NO}$	$7,000 \cdot 10^{21}$	-1,60	941,2	[Par89b]
L23	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{e}^-$	$9,000 \cdot 10^{24}$	-1,60	941,2	[Par89b]
L25	$\text{NO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{N}$	$1,100 \cdot 10^{17}$	0,00	627,7	[Par89b]
L27	$\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{O}$	$1,100 \cdot 10^{17}$	0,00	627,7	[Par89b]
L29	$\text{NO} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{N}_2$	$5,000 \cdot 10^{15}$	0,00	627,7	[Par89b]
L31	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{O}_2$	$5,000 \cdot 10^{15}$	0,00	627,7	[Par89b]
L33	$\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{NO}$	$1,100 \cdot 10^{17}$	0,00	627,7	[Par89b]
L35	$\text{NO} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{e}^-$	$7,950 \cdot 10^{23}$	-2,00	627,7	[Par89a]

Teilchenaustauschreaktionen (Zeldovich-Mechanismus)

L37	$\text{N}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{N}$	$1,800 \cdot 10^{14}$	0,00	318,4	[BCC+94]
L39	$\text{O} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{N}$	$6,900 \cdot 10^{08}$	1,10	159,6	[BCC+94]

Assoziative Ionisationsreaktionen

L41	$\text{O} + \text{N} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{e}^-$	$5,300 \cdot 10^{12}$	0,00	266,1	[Par89b]
L43	$\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{e}^-$	$1,100 \cdot 10^{13}$	0,00	670,1	[Par89b]
L45	$\text{N} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{e}^-$	$2,000 \cdot 10^{13}$	0,00	561,2	[Par89b]

Ionisationsreaktionen

L47	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{NO} + \text{e}^-$	$1,380 \cdot 10^{20}$	-1,84	1172,3	[KJD72]
L49	$\text{NO} + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{N}_2 + \text{e}^-$	$2,200 \cdot 10^{15}$	-0,35	898,0	[KJD72]
L51	$\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{O}_2 + \text{e}^-$	$8,800 \cdot 10^{15}$	-0,35	898,0	[KJD72]

Elektronenstoß-Ionisationsreaktionen

L53	$\text{N}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$5,682 \cdot 10^{11}$	0,95	1522,2	[HKR96]
L55	$\text{NO} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$1,777 \cdot 10^{10}$	1,20	852,6	[HKR96]
L57	$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$3,197 \cdot 10^{11}$	1,15	1122,2	[HKR96]

Ladungsaustauschreaktionen

L59	$\text{O}_2^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	$8,700 \cdot 10^{13}$	0,14	237,8	[Par89b]
L61	$\text{O}_2^+ + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}_2$	$9,900 \cdot 10^{12}$	0,00	338,4	[Par89b]
L63	$\text{N}_2 + \text{O}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{O}$	$9,000 \cdot 10^{11}$	0,36	184,6	[Par89b]
L65	$\text{O}_2 + \text{NO}^+ \rightleftharpoons \text{O}_2^+ + \text{NO}$	$2,400 \cdot 10^{13}$	0,41	269,4	[Par89b]
L67	$\text{O}_2^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{O}_2$	$4,000 \cdot 10^{12}$	-0,09	154,6	[Par89b]
L69	$\text{NO}^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{N}^+$	$1,000 \cdot 10^{19}$	-0,93	507,2	[KJD72]
L71	$\text{NO}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}^+$	$3,630 \cdot 10^{15}$	-0,60	420,7	[KJD72]
L73	$\text{N}_2 + \text{N}^+ \rightleftharpoons \text{N}_2^+ + \text{N}$	$1,368 \cdot 10^{04}$	2,10	83,8	[Phe91]
L75	$\text{N}_2^+ + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{NO}^+$	$2,974 \cdot 10^{14}$	-0,08	-0,9	[FRL88]
L77	$\text{N}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O}^+$	$2,159 \cdot 10^{23}$	-1,50	2412,1	[SSG63]

Teilchenaustauschreaktionen mit Ionenbeteiligung

L79	$\text{NO}^+ + \text{O} \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{O}_2$	$1,000 \cdot 10^{12}$	0,50	641,9	[Par89b]
L81	$\text{NO}^+ + \text{N} \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{N}_2$	$3,400 \cdot 10^{13}$	-1,08	106,4	[Par89b]

Mehrfachionisationsreaktionen durch Elektronenstoß

L83	$\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$2,366 \cdot 10^{17}$	-0,32	1396,8	[BGH+83]
L85	$\text{N} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$1,057 \cdot 10^{17}$	-0,21	1455,4	[BGH+83]
L87	$\text{O}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^{2+} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$3,001 \cdot 10^{17}$	-0,38	3483,6	[BGH+83]
L89	$\text{N}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}^{2+} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$4,437 \cdot 10^{22}$	-1,47	3279,4	[BGH+83]
L91	$\text{O}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}^{3+} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$1,528 \cdot 10^{18}$	-0,55	5459,7	[BGH+83]
L93	$\text{N}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}^{3+} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$2,501 \cdot 10^{12}$	0,66	4569,2	[BGH+83]
L95	$\text{Ar} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ar}^+ + \text{e}^- + \text{e}^-$	$1,000 \cdot 10^{15}$	-0,50	1520,6	[BGH+83]
L97	$\text{Ar}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ar}^{2+} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$1,000 \cdot 10^{15}$	-0,50	2665,9	[BGH+83]
L99	$\text{Ar}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ar}^{3+} + \text{e}^- + \text{e}^-$	$1,000 \cdot 10^{15}$	-0,50	3930,8	[BGH+83]

Tabelle A.1: Reaktionsmechanismus dissoziierter und ionisierter Luft.

Anhang B

Molekulare Eingabedaten

In den nachfolgenden Tabellen sind die molekularen Eingabedaten der im Transportmodell dieser Arbeit benutzten Spezies dargestellt. Die molaren Massen der Spezies sind nicht angegeben. Diese werden aus den Massen der Elemente bestimmt, deren Referenzwerte dem Handbuch der Chemie und Physik [Lid97] entnommen sind (vgl. Kap. 5).

Die Lennard-Jones-Parameter ϵ/k_B und σ sind jeweils in K bzw. in 10^{-10} m angegeben. Die Einheiten der Born-Mayer-Parameter W/k_B und b sind 10^6 K bzw. 10^{-10} m. Die Polarisierbarkeit α ist in 10^{-30} m³ angegeben, die Quadrupol-Polarisierbarkeit α_q und der Dispersionskoeffizient C_6/e^2 in 10^{-50} m⁵. Die Rotationsstoßzahl Z_{rot}^∞ ist dimensionslos. Die Anpassungskonstanten des resonanten Ladungstransfers A_{rct} und B_{rct} haben die Einheiten 10^{-10} m bzw. 10^{-10} m ln(K)⁻¹.

In Tab. B.1 sind die Lennard-Jones- und Born-Mayer-Parameter der neutralen Luftspezies dargestellt. Tab. B.2 enthält die weiteren Eingabedaten zu den neutralen Spezies. Die Quadrupol-Polarisierbarkeiten von NO und O₂ werden nach Gl. 4.2 abgeschätzt, weil keine Werte in der Literatur vorliegen. Das einzige polare Molekül ist NO mit einem Dipolmoment von 0,159 Debye [Lid97].

Spezies	ϵ/k_B	σ	Ref.	W/k_B	b	Ref.
N ₂	98,4	3,652	[BBKM87]	5,222	0,3817	[CM75]
NO	125,0	3,474	[BBKM87]	24,950	0,3012	[CM75]
O ₂	121,1	3,407	[BBKM87]	31,100	0,3145	[CM75]
N	71,4	3,298	[Sve62]	2,946	0,3680	[CD73]
O	80,0	2,750	[War82]	16,362	0,2415	[CM75]

Tabelle B.1: Potentialparameter der neutralen Luftspezies.

Die Konstanten des resonanten Ladungstransfer sind in Tab. B.3 angegeben. Diese werden durch Anpassung an die Wirkungsquerschnitte nach Gl. 3.52 bestimmt,

Spezies	α	Ref.	α_q	Ref.	C_6/e^2	Ref.	Z_{rot}^∞	Ref.
N ₂	1,740	[Lid97]	3,602	[OvSB97]	2,995	[HH96]	21,5	[Hei87]
NO	1,700	[Lid97]	2,780	Gl. 4.2	2,894	[MM78]	5,3	[Hei87]
O ₂	1,581	[Lid97]	3,136	Gl. 4.2	2,555	[KMBT96]	22,2	[Hei87]
N	1,100	[Lid97]	0,996	[GG94]	1,139	[Spa86]		
O	0,802	[Lid97]	0,798	[GG94]	0,733	[Spa86]		

Tabelle B.2: Eingabedaten der neutralen Luftspezies.

Spezies	A_{rct}	B_{rct}	Ref.
N ₂ - N ₂ ⁺	10,864	39,031	[Phe91]
NO - NO ⁺	10,452	39,021	[MFC74]
O ₂ - O ₂ ⁺	10,226	36,607	[MFC74]
N - N ⁺	10,136	35,750	[SPL91]
O - O ⁺	9,013	30,643	[SPL91]

Tabelle B.3: Eingabedaten zum resonanten Ladungstransfer der Luftspezies.

Spezies	α	Ref.	C_6/e^2	Ref.
N ₂ ⁺	2,386	[MSPD91]	3,329	Gl. 4.7
NO ⁺	1,021	[FM93]	1,363	Gl. 4.9 + Ar-NO ⁺ -System [AS86, HH96]
O ₂ ⁺	0,238	[Ste75a]	0,143	Gl. 4.7
N ⁺	0,559	[JLS+96]	0,367	Gl. 4.5 + $N(\text{C}) = 2, 59$ [Spa86]
O ⁺	0,345	[Ste75a]	0,219	Gl. 4.5 + $N(\text{N}) = 3, 94$ [MM88]
N ²⁺	0,381	[Ste75a]	0,272	Gl. 4.7
O ²⁺	0,238	[Ste75a]	0,102	Gl. 4.5 + $N(\text{C}) = 2, 59$ [Spa86]
N ³⁺	0,332	[Ste75b]	0,142	Gl. 4.5 + $N(\text{Be}) = 1, 86$ [KM86]
O ³⁺	0,201	[Ste75a]	0,114	Gl. 4.7

Tabelle B.4: Eingabedaten der Ionen des Luftplasmas.

wobei als Referenzen die Arbeiten angegeben sind, welche die Wirkungsquerschnitte gemessen oder berechnet haben. Tab. B.4 enthält die Eingabedaten der Ionen. Für die Dispersionskoeffizienten der Ionen liegen keine direkten Literaturwerte vor. Die Dispersionskoeffizienten von N⁺, O⁺, O²⁺ und N³⁺ können nach Gl. 4.5 abgeschätzt werden, wobei die bekannten Zahlen der freien Elektronen in der äußeren Schale N von Elementen benutzt wurden, die in der jeweils gleichen Gruppe des Periodensystems liegen wie die Ionen, wenn man deren Ladung berücksichtigt (isoelektronische Serien). Der Wert von N des Kohlenstoffs wurde dabei aus seinem Dispersionskoeffizienten von $2,050 \cdot 10^{-50} \text{m}^5$ [Spa86] und der Polarisierbarkeit von $1,76 \cdot 10^{-30} \text{m}^3$ [Lid97] nach Gl. 4.5 berechnet. Der Dispersionskoeffizient von NO⁺ ist nach der Kombinationsregel (Gl. 4.9) berechnet worden. Als Referenzsystem wird Ar-NO⁺ benutzt. Der Dispersionskoeffizient hierzu beträgt $1,888 \cdot 10^{-50} \text{m}^5$ [HH96]. Des weiteren werden noch Eingabedaten

des Argons benötigt, und zwar die Polarisierbarkeit von $1,641 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ [Lid97] und der Dispersionskoeffizient von $2,668 \cdot 10^{-50} \text{ m}^5$ [AS86]. Alle weiteren Dispersionskoeffizienten werden mittels Gl. 4.7 aus den Polarisierbarkeiten abgeschätzt.

Spezies	Werte	E [eV]	Näherung	Ref.
N ₂	$Q^{(1)}$	0,000 - 10 000,000	$Q^{(2)} = Q^{(1)}$	[Phe91]
NO	$Q^{(1)}$	0,000 - 100,000	$Q^{(2)} = Q^{(1)}$	[Phe91]
O ₂	$Q^{(1)}$	0,000 - 10 000,000	$Q^{(2)} = Q^{(1)}$	[Phe91]
N	σ_{tot}	0,000 - 10,000	$Q^{(2)} = Q^{(1)} = \sigma_{\text{tot}}$	[NMRT63]
O	$Q^{(1)}, Q^{(2)}$	0,136 - 11,020		[TN75]

Tabelle B.5: Elektronenstoßquerschnitte des Luftplasmas.

Die Referenzen zu den benutzten Wirkungsquerschnitte von Elektronen-Neutralteilchen-Stößen sind in Tab. B.5 angegeben. Mit Ausnahme von e^- -O muß die Näherung $Q^{(2)} = Q^{(1)}$ verwendet werden, da nur die Diffusionsquerschnitte $Q^{(1)}$ berechnet oder gemessen worden. Im Fall von Elektronenstößen mit Stickstoffatomen liegen nur die Ergebnisse der Messungen der totalen Wirkungsquerschnitte σ_{tot} vor.

Anhang C

Spektroskopische Eingabedaten

In Tabelle C.1 sind die Referenzen zu den in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Eingabedaten angegeben. Diese werden bei der Berechnung der thermodynamischen Größen benötigt (vgl. Abschnitte 3.2 und 5.2). Zu jeder Spezies ist die Zahl der betrachteten Energiezustände N_E , das am höchsten gelegene Energieniveau E_{\max} in cm^{-1} und die Standardbildungs-Enthalpie $\Delta_f H^0$ bei 298,15 K in kJ/mol angegeben. Zu jedem Energiezustand sind in der jeweiligen Arbeit bzw. Datenbank die zur Berechnung der thermodynamischen Größen notwendigen Eingabedaten zu finden: Entartungsgrad g , Energie E , Dissoziationsenergie D , Fundamentalschwingung ω , Anharmonizität x , Rotationskonstante B und Schwingungs-Rotations-Kopplungskonstanten α .

Spezies	N_E	E_{\max}	$\Delta_f H^0$	Ref.
N_2	11	89 137	0,000	[Jaf87]
NO	15	64 078	90,291	[Jaf87]
O_2	19	82 166	0,000	[Jaf87]
N	269	116 625	472,680	[MSM99]
O	145	109 714	249,170	[MSM99]
N_2^+	5	64 608	1 509,499	[Par90]
NO^+	8	73 472	990,185	[Par90]
O_2^+	4	49 191	1 170,888	[Par90]
N^+	157	230 832	1 882,130	[MSM99]
O^+	244	282 220	1 568,786	[MSM99]
N^{2+}	114	381 515	4 743,490	[MSM99]
O^{2+}	164	442 718	4 963,810	[MSM99]
N^{3+}	136	617 039	9 327,840	[MSM99]
O^{3+}	147	616 881	10 270,470	[MSM99]

Tabelle C.1: Thermodynamische Eingabedaten des Luftplasmas.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Warnatz für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung und die Förderung der Arbeit in jeder Hinsicht,

Frau Prof. Dr. Eva Gutheil für ihr Interesse an dieser Arbeit und die Bereitschaft, die Begutachtung zu übernehmen,

Herrn Dr. Uwe Riedel für sein Engagement bei der Betreuung dieser Arbeit insbesondere beim Einbau des Transportmodells in Chemflow,

Herrn Dr. Phillip Paul von den Sandia National Laboratories für die fruchtbare Diskussion über die Wechselwirkungen zwischen Neutralteilchen und Ionen während seines Forschungsaufenthalts am IWR in Heidelberg,

Frau Dr. Maren Thiele für die gute Zusammenarbeit bei den ersten Tests des Transportmodells durch Simulationen von Funkenzündungen und ihre Hilfsbereitschaft hinsichtlich mathematischer Fragestellungen,

Herrn Dr. Markus Wolf für seine ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft insbesondere zu Themen aus dem Bereich der Chemie,

Herrn Dipl.-Phys Markus Nullmeier für seine jederzeit spontane Hilfe bei computerspezifischen Problemen,

Herrn Dipl.-Ing. Michael Nold für die Unterstützung und Diskussion betreffend der Simulationen von Plasmaätzverfahren in einem ICP-Reaktor,

Herrn Dipl.-Chem. Stefan Kleditzsch für die Hilfe bei der Implementierung von Plasma-Oberflächenreaktionsmechanismen in Chemflow,

allen weiteren Mitarbeitern des IWR für ihre Diskussionsbereitschaft, ihre Zusammenarbeit und auch ihre Hilfe bei organisatorischen Fragen,

allen Mitarbeitern des Graduiertenkollegs „Modellierung und wissenschaftliches Rechnen in Mathematik und Naturwissenschaften“ und des Sonderforschungsbereichs 359 „Reaktive Strömung, Diffusion und Transport“ für die gute Zusammenarbeit,

Herrn Dipl.-Phys. Till Mansmann für die Durchsicht und Korrektur des Manuskripts

und meinen Eltern für die finanzielle Unterstützung während des Studiums.