

Naturwissenschaftlich–Mathematische Gesamtfakultät
der
Ruprecht–Karls–Universität
Heidelberg

**Laserspektroskopische Bestimmung
absoluter Konzentrationen von CN- und NH₂-Radikalen
in NO-dotierten Niederdruck-Wasserstoffflammen
während der Verbrennung von Graphit**

INAUGURAL–DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Thomas Bohm

– März 2004 –

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Thomas Bohm
geb. in Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 14.5.2004

Thema:

**Laserspektroskopische Bestimmung
absoluter Konzentrationen von CN- und NH₂-Radikalen
in NO-dotierten Niederdruck-Wasserstoffflammen
während der Verbrennung von Graphit**

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wolfrum
Prof. Dr. Eva Gutheil

„πάντα ρεῖ.“

– Heraklit



Philosoph und Naturgelehrter,
für den das Feuer die Ursubstanz
der Welt darstellt und die Verän-
derung im Mittelpunkt allen
Geschehens steht.

Übersicht

In der Kohleverbrennung werden Stickoxide, zusammenfassend als NO_x bezeichnet, entweder bei hohen Temperaturen durch Reaktionen von N_2 der Verbrennungsluft oder durch die Oxidation des Stickstoffs, der in der Kohle chemisch gebunden ist, gebildet. Diese Stickoxide können mit Koks, der bei der Verbrennung von Kohle entsteht, reagieren und dadurch die NO-Konzentration reduzieren. Bei den Bildungs- und Abbauprozessen von Stickoxiden sind CN- und NH_2 -Radikale wichtige Zwischenprodukte. Bislang konnte jedoch noch kein detaillierter Reaktionsmechanismus für den NO-Abbau durch Koks aufgestellt werden. Die Verbrennung von Graphit unter wohldefinierten Bedingungen kann als einfachstes Modellsystem zur Untersuchung der chemischen Vorgänge und des möglichen NO-Abbaus durch Kohlenstoff in Koks betrachtet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden NO-dotierte, vorgemischte, laminare Niederdruck- H_2/O_2 -Flammen während der Verbrennung von Graphit untersucht, um quantitative Informationen über diese Prozesse zu erhalten.

Absolute CN- und absolute NH_2 -Radikalkonzentrationen sowie Temperaturprofile wurden *in situ* während der Verbrennung eines Graphitsubstrats in Knallgasflammen bei einem Druck von 4 kPa für zwei unterschiedliche H_2/O_2 -Stöchiometrien, für die stöchiometrische und eine brennstoffreiche Flamme, und für drei verschiedene Abstände zwischen Graphitsubstrat und Brenner (15, 20 und 25 mm) unter Verwendung von berührungsfreien laserspektroskopischen Methoden bestimmt.

Die CN-Konzentrationen wurden mit Hilfe der *cavity ring-down spectroscopy* (CRDS) und die NH_2 -Konzentrationen mittels der *intracavity laser absorption spectroscopy* (ICLAS) gemessen. Die Temperaturen wurden über laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)-Anregungsspektren von OH-Radikalen ermittelt.

Die CN-Profile wurden mit eindimensionalen Berechnungen für die freie $\text{CO}/\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme bzw. $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme, die auf dem GRI 3.0- und dem Miller-Bowman-Mechanismus basieren, die Temperaturprofile mit eindimensionalen Berechnungen für die freie und undotierte H_2/O_2 -Flamme, die auf dem MixFla-Code basieren, verglichen.

Die erhaltenen quantitativen Informationen können als ein erster Kalibrationspunkt für detaillierte numerische Simulationen der Graphitverbrennung dienen, die auf dem Konzept von homogenen und heterogenen Elementarreaktionen basieren.

Abstract

In the coal combustion, nitrogen oxides, collectively termed NO_x , are formed either from reactions of N_2 in the combustion air at high temperatures or from the oxidation of nitrogen chemically bound in coal. These nitrogen oxides can react with char, which results from coal combustion, thus reducing the NO concentration. In the processes of formation and reduction of nitrogen oxides CN and NH_2 radicals are important intermediates. However, a detailed reaction mechanism of the NO reduction by char has not yet been established. The combustion of graphite under well-defined conditions can be considered as the simplest modeling system to study the chemical interaction and possible reduction of NO by carbon in char.

In the present work NO-seeded, premixed, laminar, low-pressure H_2/O_2 flames were examined during the combustion of graphite in order to obtain quantitative information about these processes.

Absolute CN and absolute NH_2 radical concentrations as well as temperature profiles were determined *in situ* during the combustion of a graphite substrate in detonating gas flames at a pressure of 4 kPa for two different H_2/O_2 equivalence ratios, in the stoichiometric and in a fuel-rich flame, and for three different distances between graphite substrate and burner (15, 20 and 25 mm) employing contactless laser spectroscopic methods. The concentrations of CN were measured by cavity ring-down spectroscopy (CRDS), whereas the concentrations of NH_2 were quantified by intracavity laser absorption spectroscopy (ICLAS). Temperature measurements were performed by means of laser-induced fluorescence (LIF) excitation spectra of OH radicals.

The CN profiles were compared with one-dimensional calculations for the free $\text{CO}/\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ flame and the $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ flame respectively, based on the GRI 3.0 and the Miller-Bowman-mechanism, the temperature profiles were compared with one-dimensional calculations for the free and undoped H_2/O_2 flames based on the MixFla code.

The obtained quantitative information can serve as a first calibration point for detailed numerical simulations of the graphite combustion, which are based on the concept of homogeneous and heterogeneous elementary reactions.

Inhalt

1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	5
2.1 Graphit	5
2.1.1 Chemische und physikalische Eigenschaften	5
2.1.2 Natürliches Vorkommen und Synthese	7
2.1.3 Chemie der Graphitverbrennung	8
2.2 Grundlegendes über Verbrennungsprozesse	11
2.2.1 Flammentypen	11
2.2.2 Stöchiometrie	15
2.2.3 Kohleverbrennung	16
2.2.4 Stickoxidbildungsmechanismen	18
2.3 Grundlagen der Molekülspektroskopie	21
2.3.1 Molekulare Übergänge	22
2.3.2 Bezeichnung der Linien	27
2.3.3 Linienverbreiterungsmechanismen	29
2.4 Bisherige Arbeiten	31
2.4.1 CN-Radikale	31
2.4.2 NH ₂ -Radikale	33
2.4.3 OH-LIF-Thermometrie	34
3 Theorie der experimentellen Methoden	35
3.1 <i>Cavity Ring-down Spectroscopy</i>	35
3.1.1 Prinzip der CRD-Spektroskopie	35
3.1.2 Modenanpassung	40
3.1.3 Berechnung der Modenanpassung	43
3.2 <i>Intracavity Laser Absorption Spectroscopy</i>	47
3.2.1 Prinzip der ICLA-Spektroskopie	47
3.2.2 Vergleich zwischen ICLAS und CRDS	51
3.3 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie	52

4 Meßsysteme	55
4.1 Verbrennungsreaktor.....	55
4.2 CRDS-Lasersystem	57
4.3 ICLAS-Lasersystem	61
4.4 LIF-Lasersystem.....	65
5 Experimente und Ergebnisse.....	69
5.1 Materialien	69
5.1.1 Gase	69
5.1.2 Graphit	70
5.2 Vorbereitungen	70
5.2.1 Gashandhabung.....	70
5.2.2 Ausrichten des Graphitsubstrats und des Brenners	73
5.2.3 Zünden des Brenners.....	73
5.3 CN-Radikale.....	74
5.3.1 Nachweis mittels CRDS	74
5.3.2 Erstellung relativer CN-Konzentrationsprofile.....	78
5.4 NH ₂ -Radikale	80
5.4.1 Nachweis mittels ICLAS	81
5.4.2 Erstellung relativer NH ₂ -Konzentrationsprofile	81
5.5 Temperaturprofile	83
5.5.1 LIF-Thermometrie an OH-Radikalen	84
5.5.2 Berechnung der Temperaturen	86
5.6 Absolute Konzentrationen	92
5.6.1 Berechnung absoluter CN-Konzentrationsprofile	92
5.6.2 Berechnung absoluter NH ₂ -Konzentrationsprofile.....	96
5.7 Wirkung der Flamme auf das Graphitsubstrat.....	99
6 Diskussion und Ausblick	103
Zusammenfassung.....	109
Literaturverzeichnis	113

Danksagung / Acknowledgements125

Eidesstattliche Erklärung127

1 Einleitung

Schon Mitte 1940 ist man auf das Problem der Umweltverschmutzung durch Verbrennungsabgase aufmerksam geworden. Damals traten die Symptome der photochemischen Luftverschmutzung erstmals in der Gegend von Los Angeles auf, wo nachgewiesen werden konnte, daß die Emission von Stickoxiden, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen nicht nur auf hochtemperaturige Industrieprozesse, sondern auch auf den stark angewachsenen Autoverkehr zurückzuführen ist [GLASSMAN 96]. Im Laufe der Jahre wurde die Verschmutzung der Atmosphäre zu einem weltweiten Problem.

Über die Betrachtung der Effekte, die durch das Einbringen großer Schadstoffmengen in die Stratosphäre entstehen, fand man heraus, daß Stickoxide den größten Anteil an der Zerstörung der schützenden Ozonschicht haben. Die wichtigsten Vertreter der Stickoxide sind das Stickstoffmonoxid (NO), das Stickstoffdioxid (NO₂) – diese beiden Spezies werden meist unter der Bezeichnung NO_x zusammengefaßt – sowie das Distickstoffmonoxid (N₂O). Seit Mitte des 19. Jahrhunderts ist die globale Emission von NO_x und N₂O stetig angestiegen [BOWMAN 93]. Obwohl es auch natürliche Quellen für die Bildung von Stickstoffoxiden gibt, ist der maßgebliche Anteil menschlichen Aktivitäten, insbesondere der Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Biomasse, zuzuordnen. Dabei wird NO_x entweder bei hohen Temperaturen durch Bindung von molekularem Stickstoff (N₂) aus der Verbrennungsluft oder durch die Oxidation von Stickstoff, der chemisch im Brennstoff gebunden ist, gebildet [GLARBORG 02]. So gut wie jeder Verbrennungsprozeß führt zur Bildung von NO_x, das größtenteils in Form von NO und im geringeren Maße als NO₂ freigesetzt wird. NO wird dann im weiteren Verlauf in der Atmosphäre zu NO₂ oxidiert. Die N₂O-Emission spielt zwar bei der Wirbelschichtfeuerung eine Rolle, ist aber bei den meisten Verbrennungssystemen eher vernachlässigbar. Hauptverursacher der jährlichen N₂O-Emission ist mit einem geschätzten Anteil von 37 % die Landwirtschaft durch Verwendung von ammonium- und nitrathaltigem Dünger [ISERMANN 92]. NO und NO₂ sind für die Entstehung von saurem Regen und für die Bildung von photochemischem Smog verantwortlich, wohingegen N₂O als Treibhausgas wirkt.

Obwohl in den letzten Jahrzehnten alternative Technologien, wie z. B. Kernenergie, Wind- und Wasserkraftwerke oder Solarzellen, entwickelt wurden, beruhen etwa 90 % der weltweiten Energieversorgung (Verkehr, Stromversorgung, Heizung etc.) auf Verbrennungen [WARNATZ 01]. Dafür werden fossile Brennstoffe noch auf lange Sicht die wichtigste Ener-

giequelle sein, auch wenn in letzter Zeit die Verbrennung von verschiedenen Biomassebrennstoffen, Haushalts- und Industriemüll mehr und mehr an Bedeutung gewinnt.

Kohle steht im Vergleich zu den anderen fossilen Energieträgern Öl und Gas bei weitem in den größten Mengen zur Verfügung [SMOOT 93]. Dieser Brennstoff, der aus carbo- und heterozyklischen Ringen mit größtenteils aromatischem Charakter aufgebaut ist, enthält je nach Herkunft zu unterschiedlichen Anteilen neben brennbaren auch unbrennbare, mineralische Bestandteile, die nach dem Verbrennungsprozeß als Asche anfallen. Während des komplexen Vorgangs der Verbrennung, bei dem sowohl Gasphasen- als auch Oberflächenreaktionen beteiligt sind, werden neben NO_x auch noch die Schadstoffe SO_2 und CO_2 gebildet. In diversen Übersichten wird die Kohleverbrennung umfassend beschrieben [HOBBS 93, SMOOT 93, SPEIGHT 94, TURNS 96]. Im Mittelpunkt des Interesses der Kohleforschung steht die Erhöhung der Effizienz bei gleichzeitiger Verminderung der Schadstoffemission, da schon kleinste Optimierungen große Einsparungen bedeuten und zur Verbesserung der Umweltsituation führen.

Bei der Verbrennung von Kohle werden die Stickoxide hauptsächlich über den sog. Brennstoff-NO-Mechanismus, also aus dem in der Kohle gebundenen Stickstoff, gebildet [WARNAITZ 01]. Dieses NO kann aber auch wieder durch Reaktionen auf der Oberfläche von Koks, der ebenfalls bei der Verbrennung von Kohle entsteht, abgebaut werden [GLARBORG 02]. Bei den Bildungs- und Abbauprozessen von Stickoxiden sind CN- und NH_2 -Radikale wichtige Zwischenprodukte. Bisher konnte jedoch noch kein detaillierter Reaktionsmechanismus für den NO-Abbau aufgestellt werden. Um diesen Prozeß optimieren zu können, ist es aber erforderlich, die Abläufe auf atomarer Ebene zu verstehen. Deswegen müssen gewisse Daten, wie etwa Konzentrationsverteilungen reaktiver Spezies, experimentell bestimmt werden, um letztendlich ein Modell der stattfindenden Elementarreaktionen aufstellen zu können. Verfügt man über solch ein Modellierungssystem, lassen sich durch computergestützte Variation der Parameter optimale Verbrennungsbedingungen ermitteln.

Die Verbrennung von Graphit unter wohldefinierten Bedingungen kann als einfachstes Modellsystem zur Untersuchung der chemischen Vorgänge und des möglichen NO-Abbaus durch Kohlenstoff in Koks angesehen werden.

Frühe Untersuchungen dieses elementaren Vorgangs zeigen, daß molekularer Sauerstoff (O_2) zuerst mit Kohlenstoffatomen an Defektplätzen wechselwirkt und dabei Oxidkomplexe ausbildet [HENNING 64 & 65], die dann später mit Atomen und Molekülen aus der

Gasphase reagieren können [SIBRAA 00]. Anhand von Dichtefunktional-(DF)-rechnungen wurden Reaktionskanäle für die Bildung solcher Komplexe und von CO und CO₂ auf Graphitoberflächen identifiziert [LEE 99]. Wie Untersuchungen mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) belegten, führt die Oxidation von hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) zu Ätzgruben auf der Basisfläche, die eine oder mehrere Graphitschichten tief sein können [STEVENS 98]. Diese gut reproduzierbaren Strukturen bieten gute Möglichkeiten für detaillierte mathematische Modellierungen der Kupplung von homogenen und heterogenen Prozessen während der Reaktionen von Kohlenstoff.

Ein Problem von großem praktischem Interesse ist die Verminderung der NO_x-Emission während der Verbrennung von Kohle, die nicht nur durch die Oberflächenkinetik, sondern auch von der Wechselwirkung zwischen Festkörper und Gasphase beeinflusst wird.

Laserspektroskopische Methoden haben sich als sehr geeignete Werkzeuge für die störungsfreie Untersuchung der Gasphasenchemie in Flammen erwiesen [BECHTEL 84, CROSLLEY 81, EBERT 99, ECKBRETH 96, KOHSE-HÖINGHAUS 94 & 99, LAURENDEAU 88, WOLFRUM 00 & 01]. Die dabei erreichbare hohe räumliche Auflösung ermöglicht die Erforschung von oberflächennahen Grenzschichten [DYER 90]. Zusätzlich können nichtlineare Laserspektroskopietechniken angewendet werden, um *in situ* heterogene Verbrennungsprozesse auf katalytischen Oberflächen zu untersuchen [PERY 02, WOLFRUM 98].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, während der Verbrennung von Graphit in NO-dotierten, vorgemischten, laminaren Niederdruck-H₂/O₂-Flammen für zwei unterschiedliche Stöchiometrien *in situ* absolute CN- und NH₂-Radikalkonzentrationen sowie Temperaturprofile in der Gasphase entlang der Mittelachse eines Brenners zu messen.

Die CN-Konzentrationen wurden quantitativ mit Hilfe der *cavity ring-down spectroscopy* (CRDS) durch Anregen der Absorption der P_{1,2}(13)-Linie bei 388,1 nm bestimmt. Die NH₂-Konzentrationen wurden mittels der *intracavity laser absorption spectroscopy* (ICLAS) über den Nachweis der Absorption der ^PQ_{1,N}(7)-Linie bei 16.739,9 cm⁻¹ quantifiziert. Die Temperaturen wurden über laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)-Anregungsspektren im R-Zweig der A←X (0,0)-Bande (306,65–307,03 nm) von OH-Radikalen ermittelt.

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Graphit

2.1.1 Chemische und physikalische Eigenschaften

Graphit (griech. *γράφειν* (graphein) = schreiben) ist eine der drei Modifikationen von Kohlenstoff, der an 13. Stelle in der Häufigkeitsreihe der Element steht. Die zweite Modifikation ist Diamant (griech. *διαφανής* (diaphanes) = transparent und *αδάμας* (adamas) = unbezwingbar), und seit 1990 werden Fullerene, deren bekanntester Vertreter das sog. Buckminsterfulleren C_{60} ist (benannt zu Ehren des amerik. Architekten R. Buckminster Fuller), als die dritte Modifikation angesehen (Kristallstrukturen s. Abb. 2.1).

Natürlicher Graphit bildet eine graue, undurchsichtige, schuppige, leicht spaltbare Masse (Dichte $2,26 \text{ g/cm}^3$), die sich fettig anfühlt, einen schwachen Metallglanz aufweist und stark abfärbt. Er ist ein geruch- und geschmackloser Stoff, der unter 127 bar bei $3750 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt und bei $3.370 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Bildung eines C_n -Dampfes (n hauptsächlich 3, aber auch 2, 4, ...; Atombildungsenergie: 717 kJ/mol) sublimiert. Der Tripelpunkt (Graphit/Diamant/flüssiger Kohlenstoff) liegt bei $3.800 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 12 GPa (130 kbar).

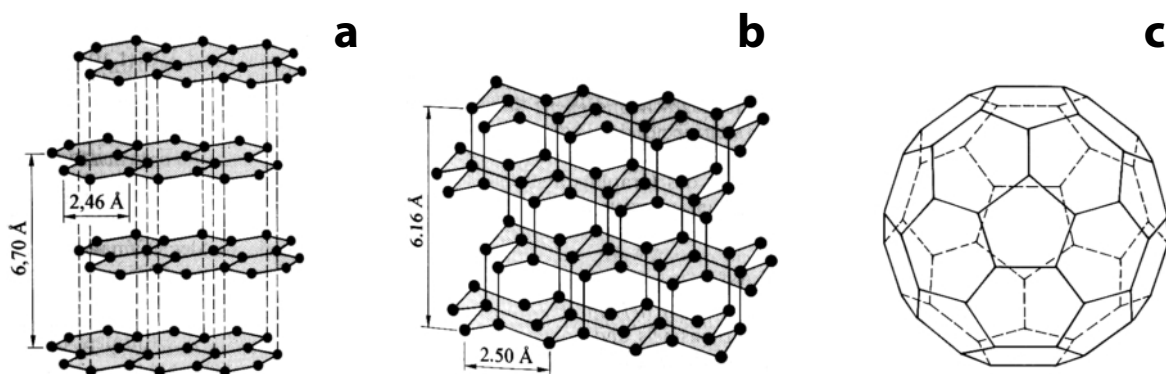


Abbildung 2.1. Kristallstrukturen der drei Kohlenstoffmodifikationen: **(a)** Graphit (hier hexagonal), **(b)** Diamant (hier kubisch) und **(c)** Fulleren (hier C_{60}) [HOLLEMAN 95].

Die Schraffierung von Ebenen der Diamantgitter erfolgte nur zum leichteren Vergleich mit dem Graphitgitter. In Wirklichkeit ist die Diamantstruktur im Gegensatz zur Graphitstruktur naturgemäß keine Schichtstruktur, sondern eine dreidimensionale, durch σ -Bindungen zusammengehaltene Netzstruktur, in der alle Kohlenstoffabstände gleich sind.

Der metallische Charakter macht sich auch durch die gute elektrische Leitfähigkeit ($2,6 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine beachtliche Wärmeleitfähigkeit bemerkbar. Neben der Verwendung als Elektrodenmaterial und in Bleistiften eignet er sich daher auch ausgezeichnet als Schmiermittel.

Die großen Unterschiede zwischen den Eigenschaften von Graphit im Vergleich zum sehr harten, elektrisch nicht leitenden Diamant liegen im Aufbau der verschiedenen Kristallstrukturen begründet. Die von Graphit wurde 1917 von Debye, Scherrer, Mark, Otto und Grimm aufgeklärt (s. Abb. 2.1a). Demnach setzt sich Graphit aus übereinandergelagerten, ebenen, aus miteinander kondensierten C_6 -Ringen bestehenden Kohlenstoffschichten (Graphenen) zusammen, in denen die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind, so daß von jedem Kohlenstoffatom in einer Ebene drei lokalisierte σ -Bindungen zu benachbarten Atomen ausgebildet werden. Da jedes Kohlenstoffatom also nur drei seiner vier Außenelektronen zur Ausbildung von σ -Bindungen verwendet, steht das vierte Valenzelektron in einem zu den sp^2 -Hybridorbitalen (und damit zur Basisfläche) senkrecht stehenden p-Orbital für die Bildung einer zusätzlichen, delokalisierten π -Bindung zu Verfügung. Die π -Elektronen zeigen parallel zu den Graphenen metallische Beweglichkeit, d. h., sie bilden ein „zweidimensionales Elektronengas“. Zwischen den Schichten, deren Abstände mit 335,4 pm viel größer sind als die Abstände von 142,1 pm zwischen den Atomen entlang der Schichten, sind nur relativ schwache Van-der-Waals-Kräfte wirksam. Auf diese Anisotropie ist auch zurückzuführen, daß Graphit senkrecht zu den Schichtebenen elektrisch um den Faktor 10^4 schlechter leitet als parallel dazu, und daher lassen sich die Graphene relativ leicht gegeneinander verschieben. Die Gleichartigkeit aller C–C-Bindungen im Graphit (Bindungsordnung jeweils $1\frac{1}{3}$; C–C-Einfachbindung: 154 pm, C–C-Doppelbindung: 134 pm) resultiert aus der Mesomeriestabilisierung. Die delokalisierten π -Elektronen bedingen somit die graue Farbe und das thermische und elektrische Leitvermögen des Graphit im Gegensatz zum Diamanten, in dem alle Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert sind und dementsprechend alle vier Valenzelektronen für lokalisierte σ -Bindungen zu Nachbaratomen verwendet werden (s. Abb. 2.1b). In der gewöhnlich vorkommenden, stabilen, hexagonalen Kristallstruktur (α -Graphit) ist jede dritte Schicht genau über der ersten angeordnet (Schichtenfolge A, B; A, B; ...); in der rhomboedrischen Kristallstruktur (β -Graphit) liegt erst die vierte Schicht über der ersten (Schichtenfolge A, B, C; A, B, C; ...). Die rhomboedrische Form liegt häufig in scherbeanspruchtem Graphit vor und kann durch Wärmebehandlung in das hexagonale Gitter umgewandelt werden.

Aus der Struktur ergibt sich auch, daß Graphit chemisch reaktionsfähiger ist als Diamant (z. B. verbrennt Graphit an Luft schon bei 700 °C zu CO₂, Diamant erst bei 800 °C).

Graphit bildet unter Erhalt der Schichtstruktur zahlreiche polymere Verbindungen. Je nach Reaktionspartner ist die Bindung überwiegend kovalent oder ionisch.

Zwischen den Schichten des Graphitgitters können zahlreiche Atome und sogar Verbindungen, die als Elektronendonatoren oder -akzeptoren wirken – zum Teil reversibel – eingelagert werden (elektrovalente Interkalationsverbindungen). Chlor greift Graphit und Kohle nicht merklich an, Fluor erst oberhalb von 400 °C (kovalentes Graphitfluorid) und Laugen in wäßriger Lösung gar nicht. Mit starken Säuren können Graphitsalze gebildet werden, die häufig blau gefärbt sind. Wasserstoff bildet mit Graphit nur bei sehr hohen Temperaturen geringe Mengen an Methan (CH₄) und Acetylen (C₂H₂). Das einzige Lösungsmittel für Graphit ist geschmolzenes Eisen.

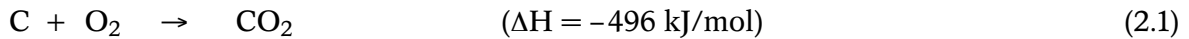
2.1.2 Natürliches Vorkommen und Synthese

Die Aufbereitung von natürlichem Graphit (Weltjahresproduktion: fast Megatonnenbereich) erfolgt aus gemahlenem, graphithaltigen Gestein mit 25 bis über 50 Gew.-% Kohlenstoff durch Flotation sowie Behandlung des C-haltigen Flotationsanteils mit einer Sodaschmelze.

Wegen des großen Bedarfs wird Graphit auch in erheblichem Umfang synthetisch hergestellt (Weltjahresproduktion: 10-Gigatonnenbereich). Künstlicher Graphit wird hauptsächlich durch thermische Zersetzung von Kohle, Erdöl und Erdgas bei 600 bis 3000 °C u. a. in Form von Kunst-, Retorten-, Pyro-, Faserkohlenstoff bzw. -graphit und von Ruß oder Aktivkohle gewonnen. Die einzelnen, durch unterschiedliche Ausgangsstoffe und Herstellungsbedingungen erzeugten, in ihren äußeren Erscheinungsformen recht verschiedenartigen Kohlenstoffarten unterscheiden sich voneinander in Größe, der gegenseitigen Anordnung sowie der Schichtstruktur der Graphitkristalle. Während in den gut kristallisierten Graphiten (z. B. Kunstgraphit) die Kohlenstoffsechseckschichten die oben erwähnte gegenseitige Ordnung besitzen, sind in schlecht kristallisierten Kohlenstoffen (z. B. Ruß) die Schichten zwar parallel gestapelt, aber im übrigen regellos gegeneinander verschoben und verdreht (turbostratische Ordnung). Dabei steigt der Schichtabstand von 335 pm auf 344 pm und mehr.

2.1.3 Chemie der Graphitverbrennung

Auf den ersten Blick erscheint die einfache Reaktion zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff



trivial, doch in Wirklichkeit verläuft sie recht kompliziert, da es sich bei genauerer Betrachtung um eine Grenzflächenreaktion handelt [WALKER 67]. Die Graphitverbrennung dient nicht nur als Modellsystem für die Kohleverbrennung, wie im Falle der vorliegenden Arbeit, sondern stößt auch in der Materialwissenschaft auf großes Interesse, weil diese Reaktion z. B. bei der Oberflächenbehandlung von Kohlefasern für Verbundwerkstoffe, bei der Einstellung der Eigenschaften von Ruß und Schwarzpigmenten, als Störfaktor bei der Hochtemperaturanwendung hochfester Kohlenstoffbauelemente, als verschleißende Reaktion bei Diamantwerkzeugen und bei Diamantfilmen für Schutzschichten eine bedeutende Rolle spielt [SCHLÖGL 94].

Obwohl dieses Reaktionssystem schon zahlreichen Studien unterworfen wurde, konnte ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Elementarreaktionen und ihrer Wechselwirkung mit der Oberflächenstruktur der Graphitschicht und der umgebenden reaktiven Gasphasenströmung nicht erlangt werden. Eine wesentliche Komplikation für die Reaktion besteht darin, daß die chemischen Bindungen im Graphit nicht gleichmäßig im Raum verteilt sind, wie es z. B. bei Metallen der Fall ist, sondern die Elektronendichte in einer Ebene starker Wechselwirkungen lokalisiert ist. Diese chemische Anisotropie hat somit auch Auswirkungen auf die Kinetik [LIZZO 90, YANG 81a & 81b]: der zeitliche Verlauf der Reaktion wird ortsabhängig, d. h., trotz Vorliegen eines homogenen Substrats ist die Reaktion topochemisch kontrolliert.

In ersten Studien [HENNING 64 & 65] wurde vorgeschlagen, daß Sauerstoffmoleküle zunächst an Defektplätzen mit Kohlenstoffatomen wechselwirken und dabei adsorbierte Intermediate bilden, die später mit Atomen oder Molekülen reagieren und dann desorbieren [SIBRAA 00]. Die Prozesse auf der Festkörperoberfläche können von zwei unabhängigen Reaktionsmechanismen beschrieben werden:

- a) vom Eley-Rideal-Mechanismus, bei dem Sauerstoffmoleküle aus der Gasphase direkt mit reaktiven Kohlenstoffplätzen reagieren, und
- b) vom Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem die Sauerstoffmoleküle erst auf nicht-reaktiven Plätzen adsorbieren und dann zu den reaktiven Plätzen diffundieren.

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie konnte nachgewiesen werden, daß das Herauslösen einzelner Monolagen durch natürliche Defekte erfolgt [CHU 92, TRACZ 95]. Bei der Oxidation von monolagischem Graphit wird hauptsächlich CO gebildet, mit stärkerem Beschädigungsgrad der Graphitoberfläche nimmt jedoch das Verhältnis der CO₂-/CO-Bildungsgeschwindigkeit zu [YANG 95]. Lee *et al.* untersuchten die defektinduzierte Oxidation von Graphit nicht nur experimentell unter Verwendung der Rastertunnelmikroskopie, sondern führten auch quantenmechanische Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie, DFT) durch [LEE 99]. Als Ergebnis ihrer Untersuchung schlugen sie mehrere Reaktionspfade zur CO- und CO₂-Bildung vor, da die Sauerstoffmoleküle zunächst auf den *top sites* und/oder Brückenplätzen der Graphitlücken adsorbieren können. Bislang ist es trotzdem noch nicht vollständig gelungen, einen detaillierten Mechanismus für die Reaktionen auf Graphit aufzustellen. Das liegt zum einen daran, daß die Oberflächen nur ungenügend charakterisiert sind, und zum anderen an der unzureichenden Kenntnis der möglichen Adsorptionsprozesse. Die homogene chemische Struktur des Graphits ermöglicht es allerdings, Modelle mit Hilfe von *ab-initio*-Molekülorbitalberechnungen zu erstellen. So wurde anhand eines Graphenmodells, das aus 7 kondensierten Sechsringen (25 C-Atomen) besteht, der Oxidationsvorgang untersucht [BACKREEDY 01]. Diese und ähnliche Studien ergaben, daß die Aktivierungsenergie über einen weiten Temperaturbereich konstant ist, die Reaktionsordnung in bezug auf Sauerstoff von 0 (bei ca. 100 °C) über 0,5 (bei ca. 700 °C) bis hin zu 1 (bei ca. 2.200 °C) beträgt. Außerdem fand man auf diese Weise heraus, daß bei einer Temperatur von 800 °C über 90 % des oxidierten Kohlenstoffs in Form von CO-Molekülen in der Gasphase vorliegen.

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Graphit wurde ebenso noch nicht erschöpfend untersucht. Die Reaktionen von H-Atomen oder H⁺-Ionen mit kohlenstoffhaltigen Wandverkleidungen, wie sie z. B. in Fusionsreaktoren oder Hitzeschutzverkleidungen eingesetzt werden, ist ein entscheidender Faktor, der die Haltbarkeit dieser Materialien limitiert. Mit massenspektroskopischen Methoden konnten Vietzke *et al.* zeigen, daß überwiegend CH₃, CH₄ sowie geringe Mengen höherer Homologe bis hin zu C₅-Spezies während der Reaktion von H-Atomen bzw. H⁺-Ionen mit Kohlenstoffoberflächen gebildet werden [VIETZKE 87]. Dazu wurde von Zecho *et al.* ein Mechanismus vorgeschlagen, beim dem die Adsorption von Wasserstoff an Störstellen des Graphitgitters erfolgt und über Umhybridisierung der graphitischen C-Atome von sp² zu sp³ zur Bildung von CH- und CH₂-Gruppen führt [ZECHO 98]. Durch weitere Reaktion mit H-Radikalen entstehen anschließend die

gasförmigen Produkte CH_3 , CH_4 sowie die höheren Homologe.

Verschiedenen Arbeitsgruppen analysierten stabile sowie reaktive Spezies in der Gasphase über Kohlenstoffoberflächen in unterschiedlichen Verbrennungsumgebungen. Zum Nachweis der stabilen Teilchen wurden dabei massenspektrometrische Verfahren in Kombination mit spektroskopischen Methoden eingesetzt. Probenahmetechniken dieser Art haben allerdings den Nachteil, nicht störungsfrei zu sein. Zur störungsfreien *in-situ*-Detektion sind neben emissionsspektroskopischen Verfahren vor allem laserspektroskopische Methoden geeignet [BECHTEL 84, CROSLY 81, EBERT 99, ECKBRETH 96, KOHSE-HÖINGHAUS 94 & 99, LAURENDEAU 88, WOLFRUM 00 & 01].

Allerdings gibt es bis heute noch nicht genügend Arbeiten, die *in-situ*-Detektionsverfahren verwenden und auf diese Weise molekulare Informationen über Oberflächenprozesse bei der Kohleverbrennung liefern. Untersuchungen der Reaktionen von Wasserstoff und Sauerstoff mit Kohlenstoffoberflächen zeigten, daß die Bildung unterschiedlicher Spezies an der Oberfläche von der thermischen Energie der angreifenden Radikale abhängig ist. Diese Experimente belegten, daß neben laserspektroskopischen Methoden auch die – eigentlich für die Erforschung katalytischer Prozesse entwickelte – Kombination von TDS (thermische Desorptionsspektroskopie) und TPD (thermisch programmierte Desorption) für die Analyse der auf der Oberfläche gebildeten Intermediate ein sehr leistungsfähiges Werkzeug ist. So zeigten Arbeiten von Sibraa *et al.*, daß die Aktivierungsenergien für Oberflächenreaktionen von Sauerstoffkomplexen unter den Dissoziationsenergien der thermischen Zersetzung liegen und in Abhängigkeit ihrer Oberflächenposition unterschiedliche Reaktionspfade eingeschlagen werden können [SIBRAA 00].

Alle Experimente wurden jedoch in Niederdruckbereichen durchgeführt, die Größenordnungen von realen Verbrennungsbedingungen entfernt sind („Drucklücke“), so daß die Gültigkeit der erhaltenen Ergebnisse für höhere Drücke erst noch bewiesen werden muß. Hinzu kommt, daß die Experimente, die unter Verwendung von HOPG (hochorientierten pyrolytischen Graphit)-Oberflächen durchgeführt wurden, nicht ohne weiteres mit „realen“ Kohlenstoffoberflächen verglichen werden können („Materiallücke“), da letztere aufgrund größerer Fehlernungen eine höhere Sauerstoffaktivierungsenergie benötigen [SCHLÖGL 94]. Weitere Untersuchungen zeigten, daß der inhomogene Verbrennungsprozeß der vorliegenden Graphitporenstruktur folgt. Die Reaktionen hängen also entscheidend von der Beschaffenheit der Kohleproben und der Substraterosion (Anteil 15 bis 20 %) infolge inhomogener Oxidation in Randbereichen der Oberflächen ab [WILHELMI 89].

Andere Experimente ergaben, daß Reaktionen von Sauerstoff und Wasserstoff an Kohlenstoffoberflächen miteinander in engem Zusammenhang stehen. Die Reaktionswahrscheinlichkeit von molekularem Sauerstoff mit Graphit unter dem Einfluß einer CH_4 /Luft-Flamme ist direkt proportional zur an der Oberfläche vorhandenen Wasserstoffatomkonzentration [DIXON-LEWIS 91].

2.2 Grundlegendes über Verbrennungsprozesse

Allgemein setzen sich Verbrennungsprozesse aus mehreren verschiedenen Prozessen, wie z. B. chemische Reaktionen, Strömungs- und molekulare Transportphänomene (Wärmeleitung, Diffusion, Reibung etc.), zusammen [WARNATZ 01]. Bei einer mathematischen Beschreibung müssen all diese Vorgänge berücksichtigt werden. Eine chemisch reagierende Strömung ist jederzeit und an jedem Ort durch Parameter wie Druck, Temperatur, Dichte, Strömungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung der Mischung charakterisierbar. Einige dieser Größen können unabhängig von den ablaufenden Prozessen weder gebildet noch verbraucht werden. Dazu gehören z. B. die Energie, die Masse und der Impuls. Eine Bilanz über alle Prozesse, die diese sogenannten Erhaltungsgrößen beeinflussen, führt zu Erhaltungsgleichungen, die die chemisch reagierende Strömung definieren. Eine detaillierte Beschreibung aller möglichen Teilprozesse kann, abhängig von den vorliegenden Bedingungen, in sehr komplizierten Erhaltungsgleichungen resultieren. Die laminare, vorgemischte, flache Flamme (s. weiter unten), wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, gehört zu den Systemen, die noch relativ einfach zu beschreiben sind [HIRSCHFELDER 49].

2.2.1 Flammentypen

Bei Verbrennungen werden Brennstoff und Oxidationsmittel (meist Luft oder reiner Sauerstoff) gemischt und verbrannt. Je nachdem, ob vor der Verbrennung eine Mischung der Komponenten stattfindet (vorgemischte Verbrennungen) oder nicht (nicht-vorgemischte Verbrennung) und welche Strömungsverhältnisse vorliegen (turbulent oder laminar), unterscheidet man zwischen verschiedenen Flammentypen (s. Tab. 2.1).

Mischungstyp	vorgemischt		nichtvorgemischt	
Strömungstyp	turbulent	laminar	turbulent	laminar
Beispiele	Ottomotor, stationäre Gasturbine	flache Flamme, Bunsenflamme	Kohlestaub- Verbrennung, Flugzeugturbine, Dieselmotor	Holzfeuer, Strahlungsbrenner, Kerze

Tabelle 2.1. Übersicht über die verschiedenen Verbrennungssysteme, geordnet nach Vormischung und Strömungstyp.

Turbulente Vormischflammen

In diesen Flammen brennen die Vormischflammenfronten in einem turbulenten Geschwindigkeitsfeld. Ist die Turbulenz nur schwach ausgeprägt, bilden sich lokal verzerrte laminare Vormischflammenfronten aus, so daß die turbulente Vormischflamme in diesen Fällen als ein Ensemble laminarer Vormischflammen beschrieben werden kann (*flamelet*-Konzept). Diese Form der Verbrennung wird immer dann bevorzugt, wenn eine intensive Verbrennung auf kleinstem Raum ablaufen soll, wie z. B. im Ottomotor.

Im Vergleich zu nichtvorgemischten Flammen haben die vorgemischten Verbrennungen den Vorteil, daß sie weitgehend rußfrei ablaufen und dabei hohe Temperaturen erreicht werden. Andererseits bergen vorgemischte Verbrennungsprozesse auch ein höheres Sicherheitsrisiko in sich, da durch die vorgelagerte Mischung von Brennstoff und Oxidationsmittel die Gefahr besteht, daß sich größere, explosionsfähige Gaswolken bilden. Um dieses Gefahrenpotential möglichst gering zu halten, ist es wichtig, dafür Sorge zu tragen, daß die Gase unmittelbar nach der Mischung auch wirklich verbrennen.

Vormischflammen leuchten meist charakteristisch blau oder blaugrün, was durch die Lichtemission von angeregtem CH und C₂ hervorgerufen wird.

Laminare Vormischflammen

Hier sind Brennstoff und Oxidationsmittel ebenfalls vorgemischt, doch die Strömung verhält sich laminar. Diese Flammen werden oft für die Erforschung von Verbrennungsmechanismen eingesetzt. Beispiele dafür sind laminare Flachflammen, wie sie z. B. durch einen McKenna-Brenner, der in modifizierter Form auch für diese Arbeit verwendet wurde, erzeugt werden. In Abb. 2.2 ist ein handelsüblicher Standard-McKenna-Brenner im Aufriß gezeigt. In solch einem Brenner werden Brennstoff sowie Oxidationsmittel durch

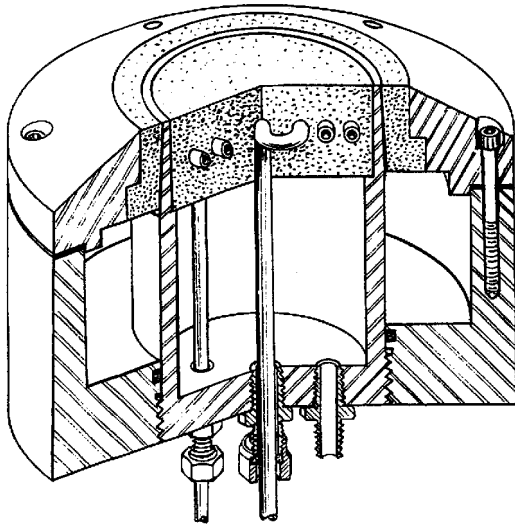


Abbildung 2.2. Aufbau eines handelsüblichen McKenna-Brenners mit einem Sintermatrixdurchmesser von 6 cm (innerer Sintermatrixblock mit Wasserkühlung) und N_2 -Stabilisierungsfluß (äußerer Sintermatrixring).

einen Gaseinlaß im Boden (in der Abb. 2.2 ganz rechts) in eine Vormischkammer eingeleitet. Von dort strömt das Gasgemisch durch eine wassergekühlte, poröse Sintermatrix, über der sich eine Flamme bildet, die quasi eindimensional ist, dies einen großen Vorteil im Hinblick auf numerische Modellierungen darstellt. Ein Stickstofffluß, der kontinuierlicher aus dem äußeren Sintermatrixring austritt, stabilisiert die Flamme.

Der Fortschritt laminarer, flacher Vormischflammen läßt sich durch eine laminare Flammengeschwindigkeit v_L (in [m/s], manchmal auch laminare Brenngeschwindigkeit genannt) charakterisieren.

Ist die laminare Flammengeschwindigkeit v_L kleiner als die Anströmgeschwindigkeit v_u des Frischgases, so hebt die Flamme ab. Für eine stabile flache Flamme muß also immer die Ungleichung $v_L > v_u$ erfüllt sein. Kurz vor Abheben der Flamme ist $v_L \approx v_u$. Über die Gaseinlaßgeschwindigkeit beim Abheben der Flamme lassen sich also näherungsweise laminare Flammengeschwindigkeiten messen.

Die Flamme wird üblicherweise bei einer hohen Gasaustrittsgeschwindigkeit gezündet, und erst danach wird der Gasfluß oder die Gaszusammensetzung angepaßt, bis die Flamme flach brennt.

In einer vereinfachten Betrachtung kann man eine laminare Flamme in zwei Zonen aufteilen: in die Vorheiz- und in die Reaktionszone (s. Abb. 2.3).

Die Vorheizzone (Zone I) erstreckt sich von $x = 0$ bis zum Zündpunkt bei $x = x_i$, an dem die Zündtemperatur T_i erreicht ist. Der Begriff „Zündpunkt“ bedeutet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für $x < x_i$ Null ist, aber für $x > x_i$ signifikant wird. Die Reaktionszone (Zone II) hat die Länge δ und erstreckt sich dementsprechend vom Zündpunkt bei $x = x_i$ bis zu $x = x_i + \delta$. Die Verbrennung findet nur in der Reaktionszone statt; die dabei erzeugte Wärme breitet sich über Wärmeleitung durch die Vorheizzone zur unverbrannten Gasmischung aus.

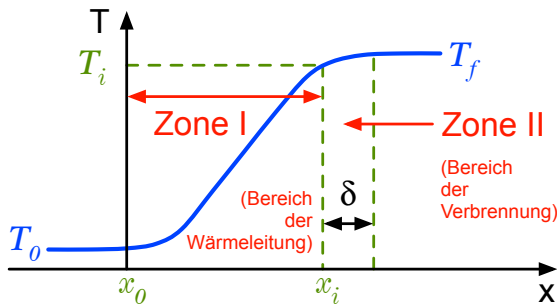


Abbildung 2.3. Temperaturprofil in einer laminaren Flamme.

Zone I: Vorheizzone, Zone II: Reaktionszone mit der Ausdehnung δ , T_0 : Gaseinlaßtemperatur, T_i : Zündtemperatur, T_f : Flammentemperatur.

Die laminare Brenngeschwindigkeit v_L ist vom jeweiligen Gemisch, dem Druck und der Anfangstemperatur abhängig:

- Mit zunehmender Geschwindigkeit der in der Flamme ablaufenden Reaktionen nimmt auch die laminare Flammgeschwindigkeit v_L zu. Zum Beispiel ist v_L in der Knallgasflamme höher als in Kohlenwasserstoffflammen [PAUL 98].
- Je weiter sich das Äquivalenzverhältnis (s. weiter unten) von den stöchiometrischen Bedingungen entfernt, desto mehr sinkt die Flammentemperatur T_f und somit auch die Brenngeschwindigkeit v_L [WARNATZ 93].
- Experimentell wurde gefunden, daß v_L mit der inversen Wurzel des Drucks abnimmt [WARNATZ 88].
- Mit sinkender Gaseinlaßtemperatur T_0 nehmen auch Flammentemperatur T_f und Brenngeschwindigkeit v_L ab. Experimente haben gezeigt, daß – zumindest für einen kleinen Bereich oberhalb der Raumtemperatur – für die meisten Brennstoffe v_L näherungsweise mit T_0^2 wächst [WARNATZ 88].

Turbulente nichtvorgemischte Flammen

In diesem Fall werden Brennstoff und Oxidationsmittel erst während der Verbrennung in einem turbulenten Geschwindigkeitsfeld gemischt. Auch hier kann bei nicht allzu starker Turbulenz das oben erwähnte *flamelet*-Konzept zum Verständnis herangezogen werden. Aus Sicherheitsgründen (s. oben) werden in industriellen Anwendungen hauptsächlich nichtvorgemischte Flammen eingesetzt. Wenn nicht sehr aufwendige Mischtechniken verwendet werden, leuchten nichtvorgemischte Flammen gelb wegen der thermischen Strahlung von glühenden Rußteilchen, die infolge unvollständiger Verbrennung in den brennstoffreichen Bereichen der Flammen gebildet werden.

Die Flammenfronten von nichtvorgemischten Flammen sind komplexer als die der Vormischflammen, weil das Äquivalenzverhältnis Φ den gesamten Bereich von 0 (Luft bzw.

reiner Sauerstoff) bis ∞ (reiner Brennstoff) abdeckt ($0 \leq \Phi < \infty$). Die fette Verbrennung findet auf der Seite des Brennstoffs, die magere auf der Seite des Oxidationsmittels statt. Die eigentliche Flammenfront ist in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung zu erwarten und oft an intensivem Leuchten erkennbar.

Laminare nichtvorgemischte Flammen

Bei diesen früher als Diffusionsflammen bezeichneten Flammen vermischen sich Brennstoff und Oxidationsmittel während der Verbrennung in einer laminaren Strömung. Beispiele dafür sind laminare nichtvorgemischte Gegenstrom- und Gleichstromflammen.

Teilweise vorgemischte/nichtvorgemischte Hybridflammen

Diese in Tab. 2.1 nicht aufgeführten Flammenformen liegen im Übergangsbereich zwischen den reinen, zuvor beschriebenen Flammen und stellen die im Alltag am häufigsten benutzte Verbrennungsform dar (etwa 30 % des gesamten Erdgasverbrauchs).

Ein praktisches Beispiel für den laminaren Typ ist der weitverbreitete Haushaltsbrenner, der in Zentralheizungen und Durchlauferhitzern Verwendung findet. In diesem Brenner reagieren die Verbrennungsprodukte einer fetten laminaren vorgemischten Flamme nachträglich mit einem sekundären Luftstrom. Dieses System wurde bereits ausführlich bezüglich verschiedener Verbrennungsprodukte mit laserspektroskopischen Methoden untersucht [SHIN 00].

Der turbulente Typ dieser Flammenform liegt z. B. in Dieselmotoren vor.

2.2.2 Stöchiometrie

Das Brennstoff/Oxidationsmittel-Verhältnis ist einer der wichtigsten Parameter für Untersuchungen von Verbrennungen und wird meist mit der Stöchiometrie Φ (manchmal auch Äquivalenzverhältnis genannt) angegeben. Dieser dimensionslose Parameter ist das auf das stöchiometrische Verhältnis normierte Ist-Verhältnis der jeweiligen Konzentrationen:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{[\text{Brennstoff}]}{[\text{Oxidationsmittel}]} \right)_{\text{ist}}}{\left(\frac{[\text{Brennstoff}]}{[\text{Oxidationsmittel}]} \right)_{\text{stöchiom.}}} \quad (2.2)$$

Manchmal wird auch der reziproke Wert, die Luftzahl λ , verwendet. Man unterscheidet demnach drei verschiedene Arten von Verbrennungsprozessen:

- magere (brennstoffarme) Verbrennung $\Phi < 1$, $\lambda > 1$
- stöchiometrische Verbrennung $\Phi = 1$, $\lambda = 1$
- fette (brennstoffreiche) Verbrennung $\Phi > 1$, $\lambda < 1$

2.2.3 Kohleverbrennung

Kohle besteht aus carbo- und heterocyclischen Ringen mit größtenteils aromatischem Charakter (s. Abb. 2.4). Allerdings ist sie keine einheitliche chemische Verbindung, sondern eine Mischung aus verschiedenen brennbaren sowie unbrennbaren Bestandteilen. Je nach Herkunft und Alter enthält Kohle unterschiedliche Mengen an mineralischen Beimengungen, die bei der Verbrennung als Asche anfallen. Mit zunehmendem Alter steigt auch der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen. So enthält Braunkohle 65–75 %, Steinkohle 75–90 % und Anthrazit bis zu 95 % Kohlenstoff. Aufgrund der Komplexität des Brennstoffs Kohle sind auch die bei der Verbrennung ablaufenden Prozesse recht kompliziert. In diversen Übersichten wird die Kohleverbrennung umfassend beschrieben [HOBBS 93, SMOOT 93, SPEIGHT 94, TURNS 96].

Die Verbrennung von Feststoffen ist der von Flüssigkeiten ähnlich [WARNATZ 01]. Wie bei Flüssigkeitströpfchen werden Feststoffe aufgeheizt und bilden dadurch flüchtige Komponenten, die dann in der Gasphase verbrennen.

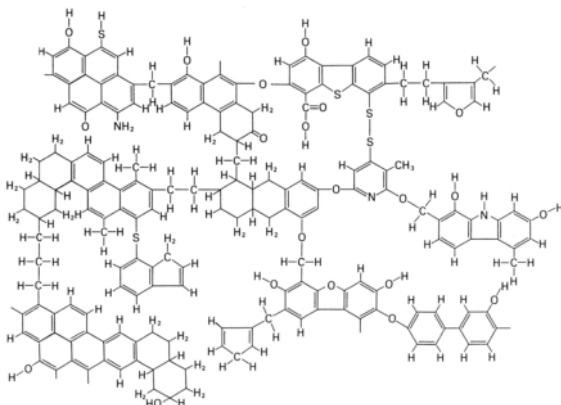


Abbildung 2.4. Schematische Darstellung der Struktur von Steinkohle [nach *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 621].

Die Komplikation bei der Verbrennung von Feststoffen wie Kohle besteht darin, daß der Brennstoff nur teilweise verdampft und somit ein nichtflüchtiger Feststoff zurückbleibt, dessen Kohlenstoff in Oberflächenreaktionen mit Sauerstoff zu CO bzw. CO₂ oxidiert wird.

Die Verbrennung von Kohle kann dementsprechend in drei Teilprozesse gegliedert werden, die sich allerdings gegenseitig beeinflussen: zuerst entweichen bei der

Pyrolyse die flüchtigen Bestandteile der Kohle, so daß Koks als Feststoff mit hohem Kohlenstoffanteil zurückbleibt. Dem schließt sich der Abbrand der Gasphasenkomponenten sowie des gebildeten Koks an.

Pyrolyse

Die thermische Zersetzung und Entgasung, bei der die Kohle in Koks, Teer und flüchtige Bestandteile aufgetrennt wird, findet bei Temperaturen oberhalb von 600 K statt. Dieser Vorgang hängt von zahlreichen physikalisch-chemischen Faktoren ab (Größenänderung der Kohlepartikel im Laufe des Prozesses, Porengröße der Kohle, Transportprozesse in den Poren, Temperatur und Sekundärreaktionen der Pyrolyseprodukte etc.).

Da die genaue Zusammensetzung der Kohle nicht bekannt ist, kann die Pyrolyse nur sehr grob beschrieben werden [SOLOMON 87]. Die flüchtigen Komponenten entstehen durch Abspaltung funktioneller Gruppen, die dann CH_4 , H_2 , CO , HCN usw. bilden. Weiterhin reagieren kleinere Bruchstücke über Umlagerungen zu Teerverbindungen.

Abbrand der flüchtigen Bestandteile

Der chemischen Umwandlung der Kohle schließt sich Diffusion der flüchtigen Bestandteile an die Oberfläche der Kohlepartikel an, wo sie verdampfen und nach Diffusion in die Gasphase verbrennen. Diese Vorgänge ähneln denen, die bei der Tröpfchenverbrennung ablaufen, allerdings liegt bei der Kohleverbrennung eine kompizierte Mischung verschiedener Bestandteile vor, weshalb eine genaue Beschreibung bislang noch nicht möglich ist.

Koksabbrand

Auch dieser Prozeß ist sehr komplex. Der größtenteils aus Kohlenstoff bestehende Koks wird in Oberflächenreaktionen von Gasphasenspezies wie CO_2 oder O_2 zu CO oxidiert. Aufgrund seines hohen Dampfdrucks kann das auf der Oberfläche gebildete CO leicht in die Gasphase desorbieren, wo es hauptsächlich von OH-Radikalen weiter zu CO_2 oxidiert wird.

Die Modellierung dieser Vorgänge weist große Ähnlichkeit mit Modellierungen katalytischer Verbrennungsprozesse auf, die ebenso auf Absorption von Molekülen an der Oberfläche, Oberflächenreaktionen, Desorption der Produkte, Diffusion durch Poren und Diffusion in der Gasphase beruhen. Da die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit vom langsam-

sten Teilschritt bestimmt wird und Oberflächenreaktionen exponentiell von der Temperatur abhängen, sind diese bei niedrigen Temperaturen geschwindigkeitsbestimmend (kinetisch kontrollierter Prozeß mit hoher Aktivierungsenergie). Bei hohen Temperaturen sind die chemischen Reaktionen schnell, und die Diffusionsprozesse werden geschwindigkeitsbestimmend (diffusionskontrollierter Prozeß mit relativ niedriger Aktivierungsenergie). Im Gegensatz zu Verbrennungsprozessen in der Gasphase sind die heterogenen Reaktionen bei der Koksverbrennung nur wenig bekannt [LEE 95].

2.2.4 Stickoxidbildungsmechanismen

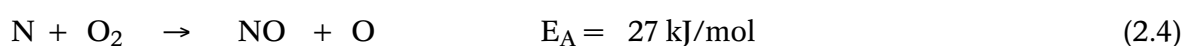
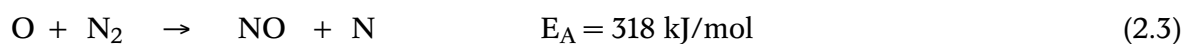
Stickoxide, wie sie aus allen Verbrennungsprozessen resultieren, gehören zu den problematischsten Umweltschadstoffen. NO und NO₂ sind für die Bildung des photochemischen Smogs und des gefährlichen Ozons in der Troposphäre verantwortlich [SEINFELD 86]. Außerdem sind sie an Kettenreaktionen beteiligt, die die schützende Ozonschicht in der Stratosphäre abbauen [JOHNSTON 92]. N₂O wirkt hauptsächlich als Treibhausgas.

Die NO_x-Emission von Kraftwerken beträgt ein Drittel der jährlichen anthropogenen NO_x-Produktion [ROTA 97]. Das stabilere NO dominiert in Verbrennungsabgasen fast immer über die anderen Stickoxide. Es gibt verschiedene Stickoxidbildungsmechanismen (Übersicht z. B. [BOWMAN 93]), die je nach Verbrennungsbedingungen jeweils bevorzugt ablaufen und im Folgenden etwas genauer beschrieben werden.

Bei der Kohleverbrennung läuft die NO_x-Bildung hauptsächlich über den Brennstoff-NO-Mechanismus ab.

Thermisches NO (Zeldovich-NO)

Bei diesem Mechanismus wird Stickstoff der Verbrennungsluft durch direkte Reaktion mit Sauerstoffradikalen zu NO oxidiert [ZELDOVICH 46]:



Wegen der stabilen Dreifachbindung im molekularen Stickstoff hat Reaktion 2.3 eine hohe Aktivierungsenergie und ist somit geschwindigkeitsbestimmend. Diese Reaktion läuft erst bei Temperaturen oberhalb von 1.700 K ausreichend schnell ab, weshalb der

Mechanismus als „thermisch“ bezeichnet wird. Die im ersten Schritt gebildeten N-Radikale reagieren in der Folgereaktion 2.4 schnell mit molekularem Sauerstoff. Zusätzlich kann die NO-Konzentration über Reaktion 2.5 zunehmen, die durch die schnelle OH-Bildungsreaktion



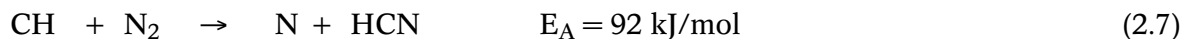
in stöchiometrischen Flammen begünstigt wird.

Dieser Mechanismus läuft also bevorzugt bei hohen Flammentemperaturen und unter mageren bis stöchiometrischen Bedingungen ab.

Promptes NO (Fenimore-NO)

Die NO-Konzentration in fetten (brennstoffreichen) Flammen ist höher, als man es nach dem thermischen NO-Bildungsmechanismus für diese Bedingungen erwarten würde.

In diesem Fall reagiert N_2 aus der Verbrennungsluft mit CH- und C_2 -Radikalen, die intermediär in der brennstoffreichen Flammenfront durch sukzessive Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit H- und OH-Radikalen gebildet wurden [FENIMORE 79]:



Reaktionen 2.7 und 2.8 sind in diesem Mechanismus jeweils die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte und, weil hier die Aktivierungsenergien wesentlich niedriger sind als die der Reaktion 2.3, laufen schon bei Temperaturen um 1.000 K ab.

Ist ausreichend Sauerstoff vorhanden, reagieren die in 2.7 gebildeten N-Radikale über Reaktion 2.4 damit und tragen so zur NO-Bildung bei. HCN bzw. CN werden in schnellen Folgereaktionen ebenfalls zu NO umgesetzt, wobei die anfänglichen Reaktionen mit atomarem Sauerstoff wie z. B.



am wichtigsten sind. Die dadurch entstandenen NCO- und NH-Radikale reagieren hauptsächlich mit H-Atomen zu N-Atomen, die dann über Reaktionen 2.4 und 2.5 NO bilden.

Im Falle der Reaktion $\text{CH} + \text{N}_2$ zeigen neuere *ab-initio*-Berechnungen, daß die Geschwindigkeit des spinverbotenen Primärschritts der prompt-NO-Bildung



um zwei Größenordnungen kleiner sein muß als der bisher angenommene Wert [CUI 99]. Mit Hilfe weiterer *ab-initio*-Berechnungen wurde zusätzlich zu dem bislang angenomme-

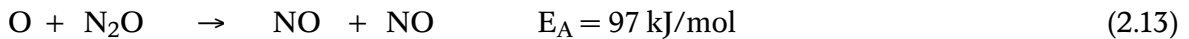
nen Produktkanal 2.11 ein Kanal für die Bildung von $\text{NCN}(^3\Sigma_g^-) + \text{H}$ bei Verbrennungstemperaturen oberhalb von 1.500 K postuliert [MOSKALEVA 00a & 00b], der bisher experimentell noch nicht charakterisiert wurde.

Über N_2O erzeugtes NO

Bei niedrigen Verbrennungstemperaturen und gleichzeitig hohen Drücken kann NO über die trimolekulare Reaktion 2.12 gebildet werden [WOLFRUM 72]:



Der erste Schritt entspricht dabei also dem des thermischen Mechanismus, aber diesmal wird das N_2O durch einen dritten Stoßpartner stabilisiert. In einer Folgereaktion kann das N_2O z. B. mit Sauerstoffatomen zur NO-Bildung führen [MALTE 74]:



Dieser Bildungsmechanismus wurde oft übersehen, da er unter normalen Bedingungen nur unwesentlich zur NO-Bildung beiträgt. Wenn magere Bedingungen die Bildung von CH und C_2 vermindern und niedrige Temperaturen vorherrschen, entsteht nur das NO, das über den N_2O -Mechanismus gebildet wird. Dies ist z. B. bei mageren, vorgemischten Verbrennungen in stationären Turbinen der Fall [CORREA 92].

Brennstoff-NO

Kohle und schwere Öle enthalten zwischen 0,1 und 2,5 % chemisch gebundenen Stickstoff. Die stickstoffhaltigen Verbindungen entweichen bei der Entgasung und führen dann in der Gasphase zur NO-Bildung (s. Reaktionsschema in Abb. 2.5).

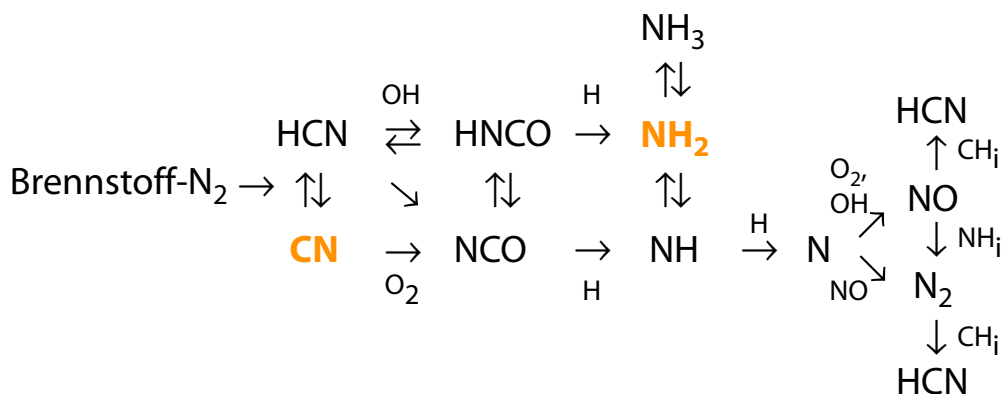


Abbildung 2.5. Reaktionsschema für die NO-Bildung aus brennstoffgebundenem Stickstoff [GLARBORG 86].

Die Menge des gebildeten Brennstoff-NO ist unabhängig von der chemischen Natur der im Brennstoff gebundenen Stickstoffquelle, da alle Stickstoffverbindungen in der Flamme schnell in HCN, NH₃ und deren Fragmente umgewandelt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist bei diesem Mechanismus die Reaktion der Stickstoffatome mit OH- oder NO-Radikalen. In dem Reaktionschema finden sich auch die beiden wichtigen Intermediate CN und NH₂ wieder, deren Konzentrationen in der vorliegenden Arbeit während der Verbrennung von Graphit in NO-dotierten Knallgasflammen bestimmt wurden.

2.3 Grundlagen der Molekülspektroskopie

Um Moleküle in der Gasphase mit Hilfe der Laserspektroskopie quantitativ detektieren zu können, ist es erforderlich, die Linienstärke und -breite, die spektrale Position und die Temperaturabhängigkeit einer Absorptionslinie zu kennen. Diese Parameter lassen sich mit Hilfe der Quantenmechanik charakterisieren. Bei jedem Absorptionsvorgang findet ein Übergang zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen statt. Während dieses Prozesses wird ein Photon mit der Energie $h\nu$ absorbiert, wodurch das Molekül von dem energetischen Grundzustand des Niveaus E_i in den energetisch angeregten Zustand des Niveaus E_j übergeht. Werden alle Freiheitsgrade gleichzeitig angeregt, teilt sich bei einer vereinfachten Betrachtungsweise ein Molekülspektrum in drei Bandensysteme auf. Jedes einzelne dieser Bandensysteme besteht wiederum aus mehreren Banden, die sich noch weiter in Bandenlinien auftrennen lassen. Anhand dieser vereinfachten Vorstellung der Bandenstruktur läßt sich erkennen, daß sich die Gesamtenergie eines Moleküls aus drei Beiträgen zusammensetzt. Es handelt sich dabei um die Anregung der Rotation, der Schwingung sowie der Elektronen.

Quantenmechanisch wird dies von der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben, gemäß der die Hamilton-Operatoren in drei unabhängige Terme zerlegt werden können. Wegen des großen Massenunterschieds bewegen sich die Atomkerne wesentlich langsamer als Elektronen, so daß zwar die Elektronen nahezu unmittelbar auf Änderungen der Kernpositionen reagieren können, bei einem elektronischen Übergang das Potential für die Atomkerne sich aber abrupt ändert, d. h., die Bewegung der Elektronen findet entkoppelt von der Bewegung der Atomkernen statt. Aus diesem Grund können sowohl die Wellenfunktionen Ψ der Elektronen- und Kernbewegung als auch die der Rotations- und Schwin-

gungsbewegung der Kerne voneinander separiert werden:

$$\Psi = \Psi_{Elektron} \Psi_{Kern} = \Psi_E \Psi_{K,rot} \Psi_{K,vib} \quad (2.14)$$

Somit kann der Energieeigenwert E als Summe der Teilbeträge beschrieben werden:

$$E = E_{rot} + E_{vib} + E_{elec} \quad (2.15)$$

2.3.1 Molekulare Übergänge

Die spektrale Position einer Resonanzlinie resultiert aus den Energieeigenwerten der Hamilton-Funktion in Gl. (2.15). Im Allgemeinen gilt $E_{rot} < E_{vib} < E_{elec}$. In Tab. 2.2 sind typische Energien für die Anregung von Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Übergängen aufgelistet. Man kann also ausschließlich Rotationsübergänge anregen. Wenn man aber Schwingungsübergänge anregt, weist ein solches Spektrum aufgrund der gleichzeitigen Rotationsanregung Substrukturen auf. Regt man elektronische Übergänge an, verursachen Rotations- und Vibrationsanregungen doppelte Substrukturen in den Spektren.

Rotationsübergänge

Die Rotationsenergie eines Moleküls lässt sich aus den Hauptträgheitsmomenten $\Theta_x, \Theta_y, \Theta_z$ und den Drehimpulsoperatorkomponenten L_x, L_y, L_z berechnen:

$$E_{rot} = \frac{1}{2} \frac{L_x^2}{\Theta_x} + \frac{1}{2} \frac{L_y^2}{\Theta_y} + \frac{1}{2} \frac{L_z^2}{\Theta_z} \quad (2.16)$$

	eV	cm ⁻¹	μm	Bereich
Rotationsenergie	10 ⁻³	2	5.000	fernes IR
Schwingungsenergie	10 ⁻¹	200	50	IR
elektronische Energie	10	20.000	0,5	VIS / UV

Tabelle 2.2. Typische Energien für die Anregung von Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Übergängen.

Im Falle eines sphärischen Kreisels (z. B. CH₄ oder SF₆) sind alle drei Hauptträgheitsmomente Θ gleichwertig, so daß die Rotationsenergie wegen der Beziehung

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (2.17)$$

durch Zusammenfassen vereinfacht werden kann zu

$$E = \frac{L^2}{2 \Theta} \quad (2.18)$$

Die quantenmechanisch erlaubten Werte für den klassischen Drehimpuls sind

$$L^2 \rightarrow J (J + 1) \hbar^2 \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.19)$$

wobei J die Drehimpulsquantenzahl ist. Setzt man dies in Gl. 2.18 ein, erhält man

$$E = J (J + 1) \frac{\hbar^2}{2 \Theta} \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.20)$$

und mit den Rotationskonstanten

$$A = \frac{\hbar}{4 \pi c \Theta_x}; \quad B = \frac{\hbar}{4 \pi c \Theta_y}; \quad C = \frac{\hbar}{4 \pi c \Theta_z}; \quad (2.21)$$

wird die Rotationsenergie eines sphärischen Kreisels beschrieben durch

$$E = B h c J (J + 1) \quad \text{mit } J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.22)$$

Daraus ergibt sich nach Division durch $h c$ die Energie eines Rotationsniveaus:

$$F(J) = B J (J + 1) \quad (2.23)$$

Bei symmetrischen Kreiseln (z. B. C₆H₆ oder CHCl₃) sind zwei Trägheitsmomente gleich, jedoch vom dritten verschieden. Für abgeplattete (*oblate*) Moleküle gilt $\Theta_x = \Theta_y < \Theta_z$, und für gestreckte (*prolate*) Moleküle gilt $\Theta_x < \Theta_y = \Theta_z$.

Lösen der Eigenwertgleichung führt für die Rotation um die Achse a zu

$$F(J, K_a) = \frac{E_{rot}}{h c} = B J (J + 1) + (A - B) K_a^2 \quad (2.24)$$

bzw. für die Rotation um die Achse c zu

$$F(J, K_c) = \frac{E_{rot}}{h c} = B J (J + 1) + (A - B) K_c^2 \quad (2.25)$$

Die Quantenzahl K , die die Komponente des Drehimpulses um eine Molekülachse bezeichnet, ist also zweifach entartet, und es gilt $K = 0, \pm 1, \dots, \pm J$.

Lineare Moleküle (z. B. CN oder CO₂) können nur um die Achse rotieren, die senkrecht zur Molekülachse steht. Für solche Moleküle ist die Komponente des Drehimpulses um die Molekülachse null, und deswegen wird in Gl. 2.24 auch $K = 0$. Die Rotationsterme eines linearen Moleküls sind dementsprechend

$$F(J) = B J (J + 1) \quad (2.26)$$

Für asymmetrische Kreisel (z. B. NH₂ oder H₂O) können die Zustände als Mischzustände eines abgeplatteten und eines gestreckten Kreisels beschrieben werden. Dann sind allerdings lediglich $2J + 1$ Kombinationen der Quantenzahlen K_a und K_c erlaubt.

Schwingungsübergänge

Ein aus N Atomen bestehendes Molekül verfügt über $3N$ Freiheitsgrade, wovon drei Freiheitsgrade für die Beschreibung des Molekülschwerpunkts verwendet werden. Trennt man die hier uninteressante Translationsbewegung des Gesamtmoleküls von den übrigen Bewegungen, verbleiben $3N - 3$ Freiheitsgrade. Für die Beschreibung der Rotation benötigt man weitere drei bzw. für lineare Moleküle zwei Freiheitsgrade, so daß zur Charakterisierung der Schwingung $3N - 6$ bzw. für lineare Moleküle $3N - 5$ Freiheitsgrade übrig bleiben.

Normalschwingungen sind dadurch definiert, daß alle Massenpunkte des Systems mit der gleichen Phase und mit fester Phasenbeziehung schwingen (als Beispiel sind in Abb. 2.6 die Normalschwingungen des Wassermoleküls gezeigt). Sie können angeregt werden, ohne daß zugleich andere Normalschwingungen angeregt werden, d. h., man kann sie vollstän-

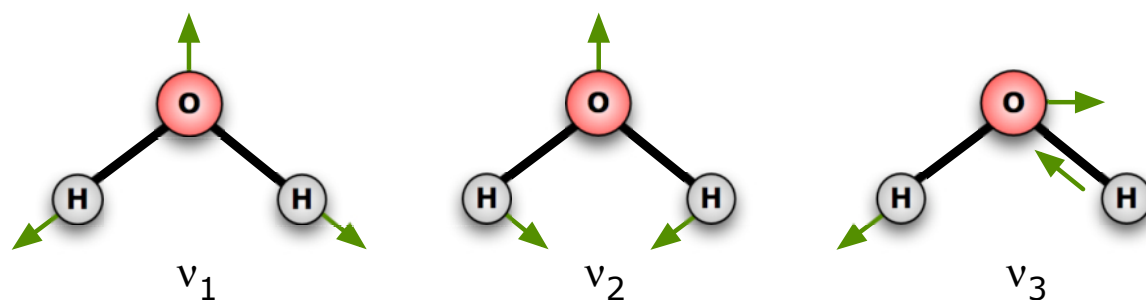


Abbildung 2.6. Normalschwingungen des Moleküls H_2O . Zu den Schwingungen gehören folgende Wellenzahlen: $\nu_1 = 3.657 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1.595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3.756 \text{ cm}^{-1}$.

dig voneinander entkoppeln. Dies ist ein entscheidender Punkt bei der Beschreibung von Schwingungen vielatomiger Moleküle: Jede Normalschwingung verhält sich wie ein vom Rest des Moleküls unabhängiger harmonischer Oszillator. Für die Normalschwingung eines harmonischen Oszillators gilt

$$G(v) = \frac{E_{vib}}{h c} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.27)$$

In dem Schwingungsterm $G(v)$ ist ω_e die für das entsprechende Molekül charakteristische, empirische Schwingungskonstante in $[\text{cm}^{-1}]$ im Gleichgewicht (*equilibrium*) und v die Schwingungsquantenzahl. Die Auswahlregel für ein harmonisches Potential ist $\Delta v = \pm 1$. Für anharmonische Potentiale wird die Schwingungsenergie als Potenzreihe der Schwingungsquantenzahlen entwickelt, jedoch gilt in guter Näherung:

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.28)$$

wobei x_e die Anharmonizitätskonstante ist. Durch die Anharmonizität treten schwache Absorptionslinien auf, die durch Übergänge $2 \leftarrow 0$, $3 \leftarrow 0$ usw., d. h. mit $\Delta v = \pm 2$, ± 3 , ..., hervorgerufen werden. Diese nach den Auswahlregeln des harmonischen Oszillators verbotenen Obertöne, manchmal auch Oberschwingungen genannt, können entstehen, weil die Auswahlregeln des harmonischen Oszillators im Falle der Anharmonizität nur noch näherungsweise gültig sind. Für einen anharmonischen Oszillator kann Δv beliebige Werte annehmen. Die Intensität nimmt jedoch mit steigendem Δv stark ab. Die erste Oberschwingung zum Beispiel, die auch als zweite Harmonische bezeichnet wird, führt zu

einer Absorption bei

$$G(v+2) - G(v) = 2 \omega_e - 2 x_e \omega_e (2v+3) + \dots \quad (2.29)$$

Elektronische Übergänge

Weil die Energie- und Drehimpulsbeiträge der Bahn- und Eigenbewegung ähnliche Größenordnungen haben und somit eine Wechselwirkung stattfindet, die nicht separiert werden kann, ist die Beschreibung elektronischer Zustände wesentlich komplexer. Die niedrigeren Orbitale sind gemäß der Hundschen Regel besetzt, so daß sich die Drehimpulse dieser Elektronen gegenseitig kompensieren und nur die Wechselwirkungen der Elektronen in den höheren Orbitalen relevant sind.

Die Einzelbahndrehimpulse L der Valenzelektronen koppeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls, der mit der Quantenzahl $\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L$ beschrieben wird, wobei M_L die magnetische Quantenzahl des Gesamtbahndrehimpulses ist. Im Gegensatz zu Atomen, in denen die Elektronen in einem sphärischen Feld rotieren, bewegen sich die Elektronen in linearen Molekülen in einer zylindrischen Laufbahn entlang der Molekülachse. In Anlehnung an die elektronischen Zustände eines Atoms werden die Zustände von Molekülen mit den Termsymbolen $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ bezeichnet. Alle Zustände mit $L > 0$ sind zweifach entartet, weil M_L und $-M_L$ zwar entgegengesetzte Richtungen haben, aber den gleichen Energiebetrag besitzen. Beim Zustand $\Lambda = 0$, der nicht entartet ist, kann die Wellenfunktion bezüglich einer Spiegelung in der Molekülebene symmetrisch oder antisymmetrisch sein. Dies wird mit Σ^+ (symmetrisch) bzw. mit Σ^- (antisymmetrisch) zum Ausdruck gebracht. Die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Molekülachse wird mit $\Omega = S, S-1, S-2, \dots, -S$ bezeichnet. Die Quantenzahl S beschreibt die Multiplizität $(2S+1)$ jedes durch Λ beschriebenen Zustandes. Bei zwei Valenzelektronen kann S die Werte 0 und 1 annehmen, d. h., das Spektrum spaltet sich in Singulett- und Triplettzustände auf. Für lineare Moleküle mit einem Inversionszentrum wird auch noch die Parität des Terms durch einen Index g (gerade, d. h., das Vorzeichen des Zustands ändert sich nicht bei der Inversion) oder u (ungerade, d. h., Vorzeichenänderung bei Inversion) angegeben.

Wiederum in Anlehnung an die Bezeichnung der Atomzustände erfolgt die spektroskopische Notation der Molekülwellenfunktionen in der Form $^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{\pm}$.

Die Termsymbole polyatomarer Moleküle werden durch die Symmetriebezeichnung der

Orbitale in der Punktgruppe des Moleküls spezifiziert. H_2O , beispielsweise, gehört zur C_{2v} -Gruppe und hat einen Singulett-Grundzustand und eine totalsymmetrische Grundzustandswellenfunktion (A_{1g}), sein Termsymbol ist deswegen $^1A_{1g}$.

2.3.2 Bezeichnung der Linien

Bei der Schwingungsanregung eines Moleküls in der Gasphase beobachtet man bei genügend hoher Auflösung eine Bandenstruktur im Spektrum, d. h., jede Linie des Spektrums aus einer großen Zahl von benachbarten Komponenten besteht. Diese Erscheinung wird dadurch hervorgerufen, daß sich die Rotationsquantenzahl J während des Schwingungsübergangs des Moleküls um ± 1 ändert. Die Rotationsübergänge erfolgen dabei von einem Niveau J'' in einem niedrigeren Schwingungszustand in ein Niveau J' eines höheren Schwingungszustands (s. Abb. 2.7). Abhängig von $\Delta J = J' - J''$ lassen sich die Absorpti-

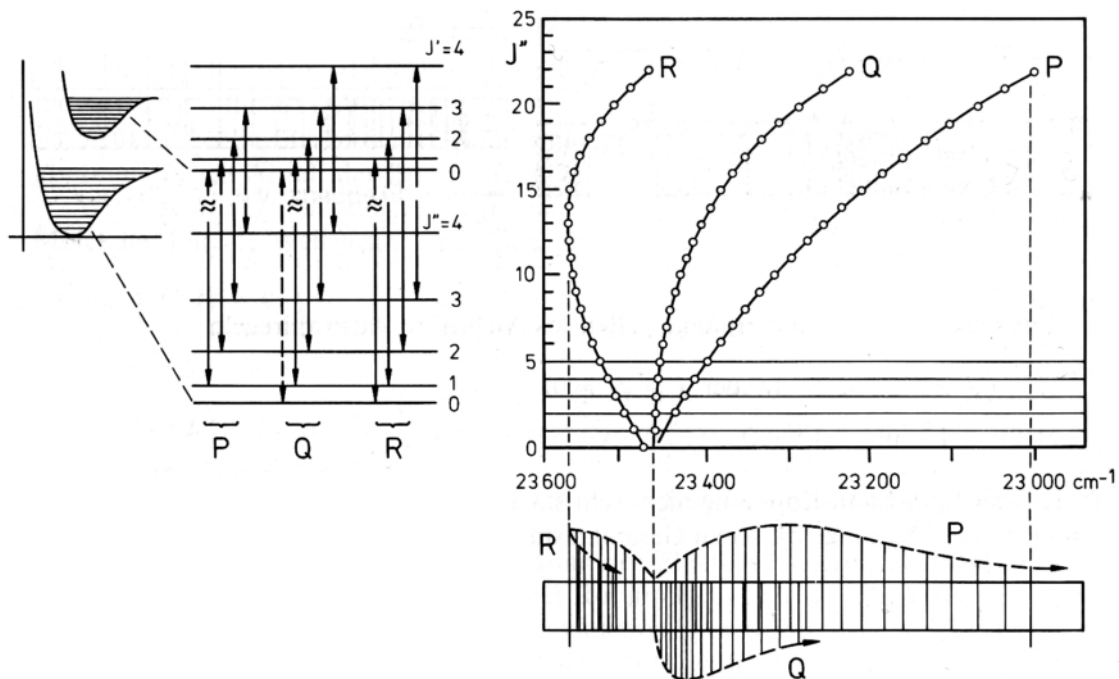


Abbildung 2.7. Erläuterung des Zustandekommens der Rotationsstruktur anhand eines Spektrums von AlH . Links ist dargestellt, wie die Bandenzweige P, Q und R im Termschema einzuordnen sind. Zur Spektralanalyse trägt man im Fortrat-Diagramm rechts die Wellenzahl der Linien gegen die Quantenzahl J'' auf. Aus den Linienabständen kann man die Rotationskonstanten B' und B'' bestimmen [HAKEN 94].

onslinien in drei Gruppen einteilen, die als Zweige des Spektrums bezeichnet werden:

- P-Zweig: $\Delta J = -1$
- Q-Zweig: $\Delta J = 0$
- R-Zweig: $\Delta J = +1$

Die Bezeichnung der elektronischen Übergänge erfolgt gemäß derjenigen von Dieke *et al.* [DIEKE 62]. Demnach werden folgende Fälle unterschieden:

Fall A) P-Zweig: $\Delta J = -1$; Q-Zweig: $\Delta J = 0$; R-Zweig: $\Delta J = +1$

Fall B) P-Zweig: $\Delta N = -1$; Q-Zweig: $\Delta N = 0$; R-Zweig: $\Delta N = +1$

In Abb. 2.8 sind die P-, Q- und R-Zweige für die beiden Fälle in einem schematischen Fortrat-Diagramm dargestellt. Fall A tritt häufiger auf, weil normalerweise im angeregten Zustand der Kernabstand im Gleichgewicht R_e größer ist als im Grundzustand und deswegen für die Rotationskonstanten $B' < B''$ gilt. Der umgekehrte Fall B trifft zum Beispiel für das CN-Molekül zu, bei dem die Kerne im angeregten Zustand näher beieinander sind als im Grundzustand (s. Potentialdiagramm, Abb. 5.3 auf Seite 75).

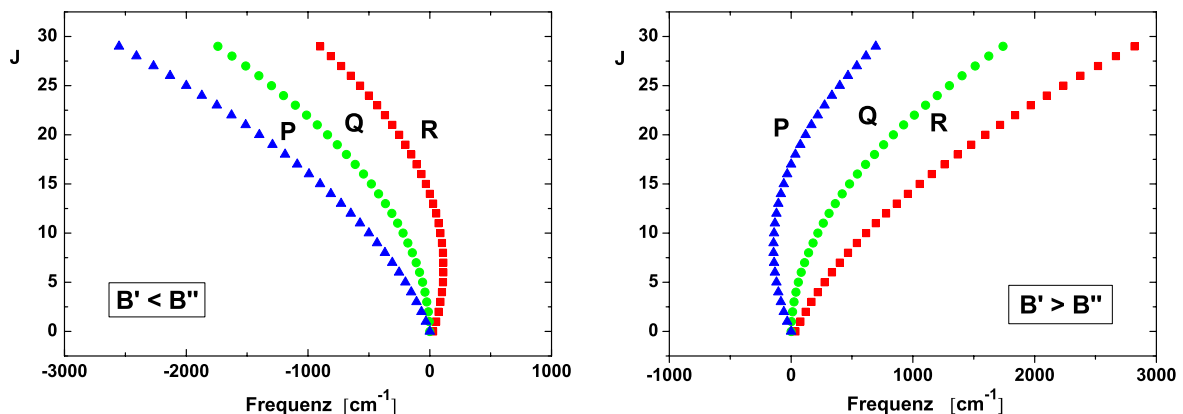


Abbildung 2.8. Schematisches Fortrat-Diagramm **links** für den häufiger vorkommenden Fall $B' < B''$ ($R_e' > R_e''$, z. B. bei $\text{CH B} \leftarrow \text{X}$) und **rechts** für den seltener vorkommenden Fall $B' > B''$ ($R_e' < R_e''$, z. B. bei $\text{CN B} \leftarrow \text{X}$).

2.3.3 Linienverbreiterungsmechanismen

Nach dem Prinzip der Heisenbergschen Unschärferelation ist die Energie E_i eines angeregten Zustands eines Moleküls mit der Lebensdauer τ_i nur bis auf $E_i = \frac{\hbar}{\tau_i}$ bestimmbar. Deswegen hat die Frequenz ν der entsprechenden Spektrallinie die Unschärfe

$$\delta\nu_n = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau_i} \quad (2.30)$$

Das führt dazu, daß die Energie und damit auch die Frequenz bei Emission oder Absorption über einen gewissen Bereich ausgedehnt wird. Dieser Effekt wird natürliche Linienverbreiterung genannt, doch da die natürliche Linienbreite wesentlich schmaler ist als die, die entweder durch die Doppler- oder Druckverbreiterung verursacht wird, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Doppler-Verbreiterung

Die thermische Bewegung von Atomen oder Molekülen führt zu einer Verbreiterung aufgrund des Doppler-Effekts. Die Strahlung, die von einem sich auf den Betrachter zubewegenden Molekül ausgesendet wird, scheint eine höhere Frequenz zu besitzen als die, die von einem Molekül ausgesendet wird, das sich vom Betrachter entfernt. Bei einer gegebenen Temperatur T wird die Geschwindigkeitsverteilung von einem Maxwell-Boltzmann-Ausdruck beschrieben. Berechnet man die Doppler-Verschiebung für jede Geschwindigkeitskomponente und mittelt über die Geschwindigkeitsverteilung, erhält man die Doppler-Linienformfunktion $g_D(\nu)$:

$$g_D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-4 \ln 2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2}} \quad (2.31)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, ν_0 die zentrale Wellenzahl des Übergangs, m die molekulare Masse, k_B die Boltzmann-Konstante und $\Delta\nu_D$ die Signalbreite ist. Die Doppler-Linie ist mathematisch als Gauß-Funktion definiert. Für die Linienformfunktion $g(\nu)$ gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (2.32)$$

$\Delta\nu_D$ ist die volle Halbwertsbreite (FWHM, *full width at half maximum*) und wird berechnet über

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 k_B T}{m}} \quad (2.33)$$

Die Doppler-Verbreiterung wird manchmal auch inhomogene Verbreiterung genannt, weil es vorkommen kann, daß monochromatische Strahlung ausschließlich mit einer bestimmten Geschwindigkeitssubklasse der Maxwell'schen Verteilung wechselwirkt, ohne die Verteilung als Ganzes zu beeinflussen. Das Zentrum eines Doppler-Profiles wird überwiegend von niedrigeren Geschwindigkeitsklassen repräsentiert, wohingegen die „Flügel“ durch die sich am schnellsten bewegenden Moleküle hervorgerufen werden. Die Doppler-Verbreiterung ist bei niedrigen Drücken vorherrschend, wenn sich also nur wenige Stöße zwischen den Molekülen ereignen.

Bislang wurde die Verbreiterung für ein ruhendes Gas beschrieben, die durch die Verteilung der thermischen oder zufälligen Molekulargeschwindigkeiten entsteht. Für ein fließendes Gas gilt unverändert die Doppler-Breite, wie in Gl. 2.33 angegeben, allerdings ist die zentrale Frequenz Doppler-verschoben, und zwar um den Betrag

$$\nu - \nu_0 = \frac{\vec{v} \cdot \vec{k}}{2\pi} \quad (2.34)$$

mit \vec{k} als Wellenfortpflanzungsvektor der absoluten Größe $2\pi/\lambda$ und Richtung des einfallenden Lichts. Die Frequenzverschiebung des Zentrums mit der Geschwindigkeit kann für Messungen der Flußgeschwindigkeit verwendet werden [CHANG 91].

Druckverbreiterung

Von der Fourier-Analyse her gesehen ist ein unendlich langer, sinusförmiger Wellenzug monochromatisch. Ein Wellenzug mit einer endlichen Dauer τ weist eine Frequenzausdehnung von

$$\Delta\nu_c = \frac{1}{\pi \cdot \tau} \quad (2.35)$$

auf. Ein Molekül wird sowohl beim Absorbieren als auch beim Emittieren von Strahlung periodisch durch Stöße mit anderen Teilchen gestört, was zu einer Verbreiterung der Linie

führt und als Stoß- oder Druckverbreiterung bekannt ist. Die Aggregatresonanz des molekularen Bades bestimmt die Linienform und repräsentiert den statistisch gemittelten Effekt der Stoßzeitenverteilung. Die Berechnung wurde erstmals von H. A. Lorentz durchgeführt, und das Ergebnis der Linienformfunktion ist

$$g_c(\nu) = \frac{\Delta\nu_c}{2\pi} \frac{1}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_c}{2}\right)^2} \quad (2.36)$$

das Lorentz-Profil genannt wird. $g_c(\nu)$ ist also so definiert, daß das Integral über alle Frequenzen Eins ergibt. Druckverbreiterung wird manchmal auch als homogene Verbreiterung bezeichnet, weil durch die schnelle „Kommunikation“ aufgrund vieler Stöße der Moleküle untereinander die Linienform selbst bei Anwesenheit intensiver monochromatischer Strahlung erhalten bleibt.

Bei 300 K dominiert üblicherweise die Druckverbreiterung die Doppler-Verbreiterung um eine Größenordnung, wohingegen bei 2.000 K die Doppler-Verbreiterung mit der aufgrund von Stößen verbreiterten Linienbreite vergleichbar ist.

2.4 Bisherige Arbeiten

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden sind wohletabliert, und an den untersuchten Spezies besteht schon allein im Bereich der Verbrennungsdiagnostik großes Interesse. Deshalb ist es leider nicht möglich, mit einer vollständigen Beschreibung allen bislang durchgeführten Arbeiten gerecht zu werden; die Aufzählung soll hier nur auszugsweise erfolgen.

2.4.1 CN-Radikale

CN-Radikale werden in Kohlenwasserstoff/Luft-Flammen nur in sehr geringem Maße gebildet, z. B. liegen in vorgemischten, brennstoffreichen ($\Phi = 1,07$) 3,3 kPa-CH₄/Luft-Flammen nur ca. 10 ppb vor [LUQUE 01a]. Deswegen werden zum laserspektroskopischen Nachweis des CN-Radikals in Flammen meist stickstoffhaltige und somit CN-fördernde Gase wie NO, N₂O, NH₃ zudosiert bzw. als Oxidationsmittel eingesetzt. So wurden 1979

in einer $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ -Flamme absolute Konzentrationen mit Hilfe gesättigter LIF gemessen und mit Absorptionsmessungen verglichen [BONCZYK 79]. In den folgenden Jahren wurden im Zuge ähnlicher Messungen Temperaturen und CN-Konzentrationsprofile in $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ -Flammen über LIF-Spektren [ANDERSON 82, BEYER 84, VANDERHOFF 83a & 83b, VERDIECK 81], in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ -Flammen über Absorptionsspektren [DARIAN 87] und in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NO}$ -Flammen über Emissionsspektren [QUANG 83] bestimmt. 1988 wurde über Picosekundenanregung die Fluoreszenzlebensdauer des $\text{B}^2\Sigma^+-(v'=0)$ -Zustands von CN in laminaren, vorgemischten $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ - bzw. $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ -Flammen bei Atmosphärendruck ermittelt [SCHWARZWALD 88]. In laminaren, vorgemischten, stöchiometrischen, NO-dotierten 13 hPa- CH_4/O_2 -Flammen wurden mit Hilfe einer Kombination aus LIF-, REMPI- (*resonance-enhanced multiphoton ionization*) und Absorptionsmessungen [ETZKORN 92 & 93] bzw. mit Hilfe von linearer, ungesättigter, rayleighstreuungkalibrierter LIF [JUCHMANN 98] absolute CN-Konzentrationen bestimmt und mit Modellierungen verglichen. Aber auch relative CN-Konzentrationsprofile wurden theoretischen Berechnungen gegenübergestellt [Williams 94, 95 & 97]. Andere theoretische Arbeiten untersuchten Linienspositionen, Absorptions- und Emissionskoeffizienten des CN-Radikals [LUCHT 78, LUQUE 96].

In neuerer Zeit konnten auch in undotierten Flammen CN-Radikale nachgewiesen werden. Zum Beispiel wurden mit Hilfe von LIF in vorgemischten CH_4/Luft -Flammen bei Atmosphärendruck [HIRANO 94] bzw. in einer Diffusionsflamme [BOMBACH 99] 2 D-Konzentrationsverteilungen gemessen.

In den letzten Jahren wurden häufig moderne Absorptionsspektroskopiemethoden zur Bestimmung absoluter CN-Konzentrationsprofile in vorgemischten, laminaren Niederdruckflammen eingesetzt. So wurden Profile mit Hilfe einer Kombination aus CRDS und LIF sowohl in NO-dotierten [MERCIER 01a] als auch in undotierten CH_4/Luft -Flammen [LUQUE 01a] ermittelt. Absolute CN-Konzentrationen konnten mittels CRDS auch während der CVD (*chemical vapor deposition*)-Diamantsynthese in einer $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme gemessen werden [STOLK 02]. In NO-dotierten Niederdruck-Kohlenwasserstoffflammen wurden mit Hilfe von ICLAS simultan CN, NH_2 , HNO und CH_2 nachgewiesen [RAHINOV 02].

Mit der ungesättigten, linearen, ramanstreuungkalibrierten LIF-Spektroskopie wurden während der Verbrennung von Graphit u. a. in einer fetten sowie stöchiometrischen NO-dotierten 4 kPa- H_2/O_2 -Flamme absolute CN-Konzentrationsprofile bestimmt [PEITER 01].

Um bei den Graphitverbrennungsexperimenten sichergehen zu können, daß der Kohlenstoff der CN-Radikale aus der Graphitverbrennung und nicht etwa aus dem gasförmigen Brennstoff stammt, wurden – wie auch in der vorliegenden Arbeit – keine Kohlenwasserstoff-, sondern NO-dotierte Knallgasflammen verwendet. Die Ergebnisse dieser und der vorliegenden Arbeit werden in der Diskussion miteinander verglichen.

2.4.2 NH₂-Radikale

Das Emissionsspektrum des NH₂-Radikals wurde schon vor über einem Jahrhundert entdeckt [DIBBITS 1864]. Erste elektronische Absorptionsspektren wurden bei der Blitzlichtphotolyse von Ammoniak [HERZBERG 52] bzw. Hydrazin [RAMSAY 53] beobachtet. In den frühen Arbeiten, in denen diese Spektren detailliert analysiert wurden, findet man wichtige Daten und Informationen über die elektronische Struktur des NH₂-Radikals [DRESSLER 59, DIXON 65].

Genauso wie die CN-Radikale stellen NH₂-Radikale wichtige Intermediate im Brennstoff-NO-Bildungsmechanismus dar [GREEN 81]. Dementsprechend besteht ebenfalls großes Interesse am Nachweis dieses Moleküls in Flammen. Deswegen wurden schon 1981 in vorgemischten 13 hPa-NH₃/O₂-Flammen für unterschiedliche Stöchiometrien mit Hilfe konventioneller Laserabsorptions-Spektroskopietechniken relative NH₂-Konzentrations- und Translationstemperaturprofile erstellt [GREEN 81]. Zur etwa gleichen Zeit wurde in NH₃/O₂-Flammen bei Atmosphärendruck mittels Laserabsorptionsspektroskopie die Oszillatorstärke von NH₂ bestimmt [CHOU 82]. Bereits bei diesen beiden Arbeiten wurde die ^PQ_{1,N}(7)-Linie der $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ (0,9,0) \leftarrow (0,0,0)-Bande bei 16.739,90 cm⁻¹ zum Nachweis des NH₂-Radikals angeregt.

Seitdem wurden etliche quantitative Messungen in verschiedensten Flammen stickstoffhaltiger Verbindungen mit Hilfe der LIF-Spektroskopie [BRANCH 91, COPELAND 84, WILLIAMS 97, WONG 87] sowie bei hohen Temperaturen in Schockröhren mittels Laserabsorptionsspektroskopie und FMS (Frequenzmodulations Spektroskopie) durchgeführt [DEPPE 99, KOHSE-HÖINGHAUS 89, SONG 02, VOTSMEIER 99]. Allerdings ist die Sensitivität herkömmlicher Laserabsorptionsmethoden nicht ausreichend, um NH₂-Spuren nachzuweisen. Selbst die Sensitivität der LIF-Spektroskopie, die als eine der empfindlichsten Nachweistechiken gilt, ist im Falle der NH₂-Diagnostik wegen der sehr effektiven Stoßlö-

schung des oberen elektronischen Zustands des NH_2 -Radikals durch Kollisionen mit anderen Molekülen wesentlich schlechter als für andere Radikale.

Bei der Erstellung von NH_2 -Konzentrationsprofilen in vorgemischten, laminaren, NO- oder N_2O -dotierten 4 kPa- CH_4 /Luft-Flammen hat sich ICLAS auch wieder als geeignetes Werkzeug für diese Aufgabe erwiesen [DERZY 00, LOZOVSKY 01, RAHINOV 02]. Neueste ICLAS-Messungen zeigen, daß in vorgemischten, laminaren 4 kPa- $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ -Flammen mit einem sehr guten Signal/Rausch-Verhältnis NH_2 -Radikale detektiert werden können, wenn nur 0,14 % NH_3 oder 0,34 % NO zudotiert werden [RAHINOV 04].

2.4.3 OH-LIF-Thermometrie

Diese Methode zur Bestimmung der Gasphasentemperatur wird sehr häufig bei Untersuchungen von Verbrennungsvorgängen eingesetzt. Eine Beschreibung dieser Diagnosetechnik findet man z. B. in dem Buch von A. C. Eckbreth [ECKBRETH 96] und sehr ausführlich in den Übersichtsbeiträgen von N. M. Laurendeau [LAURENDEAU 88] und K. Kohse-Höinghaus [KOHSE-HÖINGHAUS 94]. Eine detaillierte Diskussion der Temperaturbestimmung in Niederdruckflammen über die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus von OH, NH, CH und CN und der dabei auftretenden systematischen Fehler wurde von Rensberger *et al.* erstellt [RENSBERGER 89].

3 Theorie der experimentellen Methoden

Laserspektroskopische Methoden haben sich bei der Diagnose von Verbrennungsprozessen als sehr nützliche Werkzeuge erwiesen. Diese Nachweisverfahren haben den entscheidenden Vorteil, daß sie das zu untersuchende Reaktionssystem nicht störend beeinflussen, wie es z. B. bei der Probeentnahme mit einer Sonde oder bei der Temperaturmessung mit Hilfe eines Thermoelements der Fall ist. Zudem sind auch Messungen unter sehr materialbelastenden Bedingungen (hohe Temperaturen, korrosive Atmosphären etc.) möglich.

Die theoretischen Grundlagen der Methoden, die in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, sollen in diesem Kapitel kurz beschrieben werden.

3.1 *Cavity Ring-down Spectroscopy*

3.1.1 Prinzip der CRD-Spektroskopie

In der klassischen Absorptionsspektroskopie wird eine Probe mit einer Teilchendichte n und einer Länge l von Licht mit der Ausgangsintensität I_0 durchstrahlt. Die nach dem Durchlaufen der Probe exponentiell abgeschwächte Intensität I des Lichts kann mit dem Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben werden:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon n l} \quad (3.1)$$

Dabei ist der Absorptionskoeffizient ε (früher auch Extinktionskoeffizient genannt) ein stoffspezifischer und von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts abhängiger Parameter. Bei dieser Form der Absorptionsspektroskopie hat man bei geringen Konzentrationen das Problem, daß ein kleines Signal auf einem großen Offsetsignal liegt. Zudem muß I_0 genau bekannt und sehr konstant sein. Die Probe wird nur einmal durchlaufen, und so liegt die maximal erreichbare Auflösung ohne Einsatz besonderer Frequenzmodulationstechniken bei $I/I_0 = 10^{-4}$.

Diese Probleme werden bei der *cavity ring-down spectroscopy* (CRDS) zum einen durch Einsatz von zwei hochreflektierenden Spiegeln und der dadurch erreichten vielfachen Durchstrahlung der Probe und zum andern durch Messung der Abklingzeit des optischen

Resonators statt der Intensität des austretenden Laserstrahls umgangen. Die CRD-Spektroskopie ist ein relativ neues Laserabsorptionsverfahren, mit dem sich, vergleichbar mit der photoakustischen Spektroskopie (PAS), atomare und molekulare Spezies quantitativ nachweisen lassen. CRDS wurde erstmals von O'Keefe und Deacon vorgestellt [O'KEEFE 88]. Diese Methode wird seitdem für diagnostische, reaktionskinetische und molekulare Spektroskopie angewandt. Mehrere Veröffentlichungen geben einen umfassenden Überblick über die allgemeine und moderne, praktische Anwendung der CRDS [BERDEN 20, SCHERER 97a, WHEELER 98]. Für die Flammendiagnose ist CRDS zur quantitativen Kalibrierung laserinduzierter Fluoreszenz sowie auch für den speziesspezifischen Nachweis von Verbrennungsprodukten, die nur in Spuren vorliegen, geeignet. Moleküle wie CH [DERZY 99, LUQUE 01a, MERCIER 99, 01a & 01b, THOMAN 00], $^1\text{CH}_2$ [McILROY 98], CH_3 [SCHERER 97b], CH_2O [LUQUE 01b], CN [LUQUE 01a, MERCIER 01a], HCO [SCHERER 97c], NH [DERZY 00], und OH [LOZOVSKY 98] sind mit CRDS nachgewiesen worden. LIF ist die am häufigsten angewandte Methode zur Messung von kleinen, reaktiven Teilchen, wie z. B. freien Radikalen, in Verbrennungssystemen. Allerdings sind Kalibration und Stoßlöschung für quantitative LIF-Messungen in dieser Umgebung sehr problematisch. Für quantitative, nichtlineare, laserbasierte Diagnosen ist das Verständnis elastischer Stöße, die die Schwingungsphase ändern, (*dephasing collisions*) erforderlich. Mit absorptionsbasierten Methoden wie die CRDS kann die über die effektive Wegstrecke integrierte Teilchendichte des Absorbers direkt quantitativ bestimmt werden; daher ist die moderne Absorptionsspektroskopie für quantitative Messungen besonders interessant.

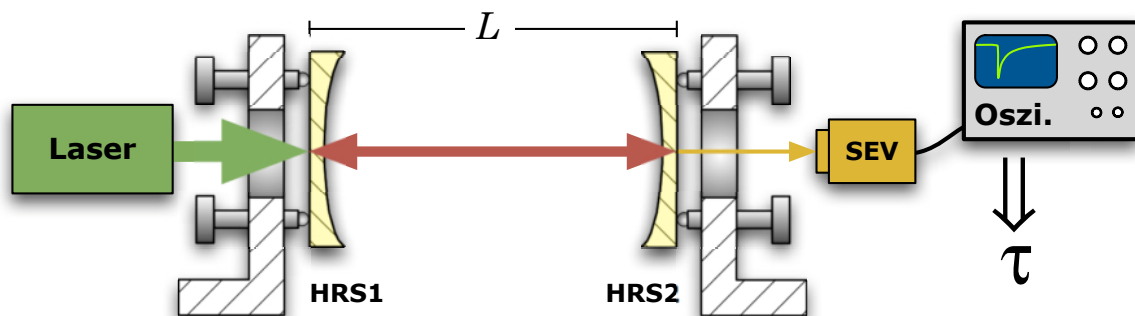


Abbildung 3.1. Das Prinzip der CRDS. Laserstrahlung wird in einen optischen Resonator eingekoppelt, dort vielfach hin- und herreflektiert, das dabei abklingende Signal von einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) detektiert und an ein Speicheroszilloskop weitergeleitet.

Die CRDS hat gegenüber den traditionellen Absorptionstechniken zahlreiche Vorteile: CRDS ist weitgehend immun gegen Puls-zu-Puls-Schwankungen der Laserintensität und profitiert von einer großen effektiven Weglänge (bis zu vielen Kilometern). Das Prinzip ist in Abb. 3.1 dargestellt. Ein Laserpuls wird in einen von zwei justierbaren, hochreflektierenden Spiegeln HRS1 und HRS2 (Reflektivität $R > 99,9\%$) gebildeten Resonator (*cavity*) eingekoppelt. Die Spiegel sind in einem Abstand L angebracht, so daß der Resonator optisch stabil (und nicht konfokal) ist, d. h. $0 < L < r$ oder $r < L < 2r$, wobei r den Krümmungsradius der hochreflektierenden Spiegel bezeichnet. Der größte Anteil des Laserlichts wird vom Einkoppelspiegel des Resonators direkt reflektiert, ein kleiner Anteil aber (typischerweise 0,1 %, abhängig von der Reflektivität der Spiegel) tritt über Transmission durch die Spiegel in den Resonator ein. Durch vorsichtiges Ausrichten der Spiegel kann das Laserlicht im Resonator eingefangen werden, indem man sicherstellt, daß es zwischen den Spiegeln im Resonator exakt hin- und herreflektiert. Ein Puls kann so im Resonator einige Mikrosekunden lang erhalten werden, was tausenden von Umläufen entspricht, bevor er infolge von Verlusten abgeklungen ist. Die Verluste reduzieren die Intensität des

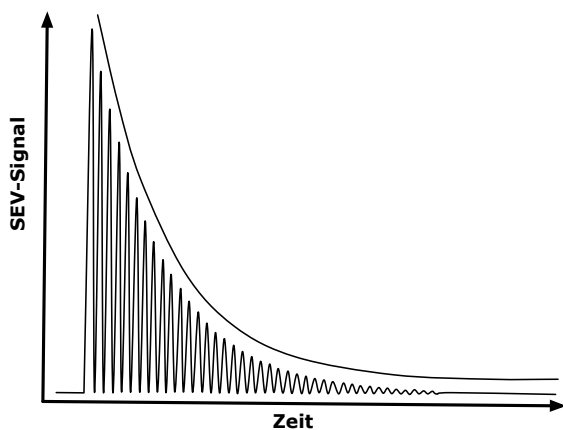


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung des erwarteten SEV-Signals bei einer Folge von abklingenden Laserpulsen, die nach aufeinanderfolgenden Umläufen im Resonator durch den Auskoppelspiegel austreten. Zusätzlich ist die exponentielle Hüllkurve dargestellt, die durch Glätten der Pulsfolge aufgrund der Trägheit der Detektionselektronik entsteht.

eingefangenen Lichtpulses bei jedem Umlauf um einen bestimmten Prozentsatz (*ring-down*). Die Zeitspanne, die der Laserpuls benötigt, um von seiner ursprünglichen Intensität auf $1/e$ der ursprünglichen Intensität abzuklingen, bezeichnet man als Abklingzeit τ . Ein Photodetektor hinter dem Auskoppelspiegel registriert den Lichtpuls bei jedem Umlauf. Abbildung 3.2 zeigt das erwartete Signal eines Sekundärelektronenvervielfachers, der den aus dem Resonator austretenden Laserstrahl detektiert [WHEELER 98]. Die Hüllkurve der Intensitätssignale ist ein exponentielles Abklingen, da an jeder Spiegeloberfläche ständig Licht verlorengeht. Aufgrund der Trägheit der Detektionselektronik erhält man normalerweise eine geglättete

Abklingkurve. Das Detektorsignal wird dann verstärkt und an einen Computer gesendet, um die Abklingkurve mit einer Exponentialfunktion erster Ordnung anzufitten und so τ oder die inverse Abklingzeit k zu bestimmen.

Für die Abklingzeit im leeren Resonator gilt:

$$\tau_0 = \frac{L}{c(T + \Lambda)} \quad (3.2)$$

wobei $T + \Lambda$ die Verluste im Resonator aufgrund der Transmission (T), der Absorption und Streuung (Λ) der Spiegel sind; c ist die Lichtgeschwindigkeit und L die Länge des Resonators. Befindet sich ein Absorber mit der Konzentration n und der Länge l im Resonator, wird das Licht im Resonator zusätzlich abgeschwächt. Folgt die Absorption dem Beer'schen Gesetz, klingt die Lichtintensität im Resonator exponentiell ab, und es addieren sich die dadurch verursachten Verluste gemäß

$$\tau = \frac{L}{c(T + \Lambda)} + \frac{L}{\sigma_\nu n l c} \quad (3.3)$$

hinzu (s. Abb. 3.3). σ_ν ist der Absorptionsquerschnitt bei der spezifischen Wellenzahl ν einer Probe.

In der CRDS wird das Absorptionssignal üblicherweise als inverse Abklingzeit k angegeben:

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{c(T + \Lambda + \sigma_\nu n l)}{L} \quad (3.4)$$

Die effektive Absorptionsstrecke l muß bei der Flammendiagnose experimentell ermittelt

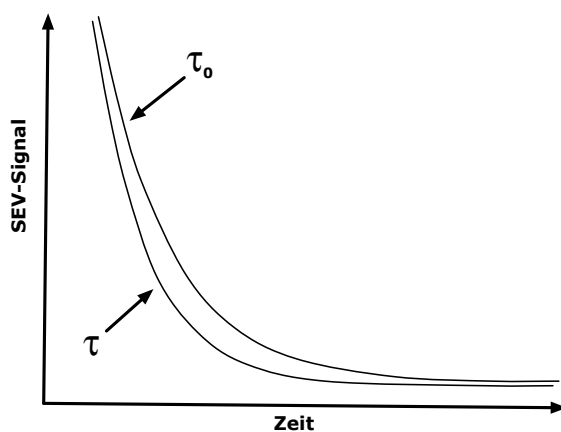


Abbildung 3.3. CRDS-Abklingkurven mit (τ) und ohne (τ_0) Absorber im Resonator. Die Gegenwart eines Absorbers führt wegen der zusätzlichen Verluste zu einem schnelleren Abklingen des eingefangenen Laserpulses.

werden. Meist wird für diese Aufgabe die LIF-Spektroskopie eingesetzt. Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Graphitverbrennungssystem wurden u. a. tomographische CH-Radialprofile mit Hilfe der LIF-Spektroskopie erstellt [PEITER 01]. CH-Radikale bieten in laminaren Flammen eine gute Möglichkeit zur Lokalisierung der Flammenfront [ALLEN 86] und können deswegen auch zur Charakterisierung der Reaktionszone bei der Graphitverbrennung herangezogen werden. Die oben erwähnten LIF-Messungen zeigten, daß die Dimensionen der Reaktionszone in der oberflächennahen Grenzschicht, in welcher CN-Radikale nachgewiesen werden können, den Abmessungen des Graphitsubstrats (s. Abb. 4.1 auf Seite 56) entsprechen, und demzufolge beträgt die effektive Absorptionsstrecke l für die Messungen dieser Arbeit 32 mm.

Der Absorptionskoeffizient (das Produkt aus Absorptionsquerschnitt σ_ν und der Teilchendichte n) wird aus dem CRD-Spektrum durch Subtraktion der im leeren Resonator gemessenen Verluste erhalten. Allerdings werden in der Praxis die absorberlosen Resonatorverluste über die Grundlinie des Spektrums ermittelt [VAN ZEE 99]:

$$\frac{\sigma_\nu n_{min} l}{L} = \frac{1}{c \tau} - \frac{1}{c \tau_0} = \frac{\tau_0 - \tau}{c \tau_0 \tau} \quad (3.5)$$

Anhand dieser Gleichung ist ersichtlich, daß die Messung des Absorptionskoeffizienten einfach auf der Bestimmung von zwei Zeitkonstanten beruht. Deshalb hängt die Empfindlichkeitsgrenze der quantitativen Bestimmung in CRDS-Experimenten von der Genauigkeit ab, mit der die Abklingzeiten bestimmt werden können.

Die Nachweisgrenze in der CRD-Spektroskopie hängt von der Reflektivität R der Spiegel und der Genauigkeit ab, mit der die Abklingzeit τ bestimmt werden kann,

$$n_{min} = \frac{(T + A)}{l \sigma_\nu} \frac{\delta\tau}{\tau_0} \quad (3.6)$$

wobei $\delta\tau$ die niedrigste meßbare Absorption ist. In Gl. (3.6) wird eine interessante Eigenschaft der CRD-Spektroskopie ersichtlich: Um eine hohe Sensitivität in den Absorptionsmessungen zu erreichen, ist nur eine relativ geringe Genauigkeit bei der Zeitbestimmung erforderlich. So führt, zum Beispiel, eine Genauigkeit von lediglich 1 % bei der Bestimmung von τ in einem 10 cm langen Resonator mit Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,999 % zu einer kleinsten nachweisbaren Absorption von 10^{-8} cm^{-1} .

Bei den meisten Systemen liegt $\delta\tau/\tau$ im Bereich von 0,1 bis 1 %. Die erreichbare Genauig-

keit von τ wird durch viele Faktoren bestimmt, wie z. B. den Eigenschaften des Lasersystems (Bandenbreite und Moden), des Resonators (Spiegelreflektivität und Moden), des Detektors sowie von der Art und Weise der Datenerfassung und -analyse. Bei den meisten CRDS-Experimenten liegt die Genauigkeit von τ aufgrund der Multimodenanregung des Abklingresonators in der Größenordnung von 1 %.

Die CRD-Spektroskopie bietet also trotz eines relativ simplen experimentellen Aufbaus aufgrund a) der durch den Einsatz von zwei hochreflektierenden Spiegeln verlängerten Absorptionswegstrecke und b) der Transformation von einer Absorptions- in eine Zeitmessung eine Sensitivität von 10^{-6} – 10^{-9} cm^{-1} . Die Sensitivität kann durch Anregen einer einzelnen Longitudinalmode erhöht werden.

3.1.2 Modenanpassung

Das CRDS-Signal ist jedoch nur eine monoexponentiell abklingende Kurve, wenn die Bandenbreite der Laserstrahlung, die in den Resonator eingekoppelt wird, viel schmaler ist als die Breite der Absorptionsmerkmale. Zalicki und Zare [ZALICKI 95a] haben gezeigt, daß bei geringer Absorption die gemessene integrierte Absorption nur leicht von der eigentlichen integrierten Absorption abweicht. Durch Ermittlung der Abklingzeit aus dem frühen Teil der Abklingkurve ist das Messen im Bereich der geringen Absorption sichergestellt.

Da statt der aus dem Resonator austretenden totalen Lichtintensität die Abklingzeit τ gemessen wird, ist das Endspektrum frei von Puls-zu-Puls-Schwankungen der Laserintensität, weil die Abklingzeit unabhängig von der Laserintensität ist.

Die Sensitivität der meisten gepulsten CRDS-Experimente wird oft durch unzureichende Modenanpassung des gepulsten Laserstrahls mit der fundamentalen transversalen (TEM_{00}) Resonatormode herabgesetzt, d. h. durch die Anregung von unerwünschten multiplen transversalen Resonatormoden. Normalerweise ändert sich die Modenschwebung (*mode beat*) willkürlich von Puls zu Puls als Folge der transversalen Energieverteilungsfluktuationen in den gepulsten Lasern. Jeder Laserpuls regt eine unterschiedliche lineare Kombination transversaler Resonatormoden an. Die Modenschwebungen würden nicht beobachtet, wenn entweder eine einzelne Transversalmode oder die gesamte aus dem Resonator austretende Energie detektiert wird. Das Profil des austretenden Strahls und

der räumlichen Uneinheitlichkeit der Ansprechfunktion des Detektors, die einen dem Vignettieren ähnlichen Effekt hat, gestattet es nicht, das gesamte Licht zu detektieren. Durch Anregen mehrerer Moden entstehen multiexponentielle Abklingsignale, da jede einzelne transversale Resonatormode im leeren Resonator infolge z. B. ungleichförmiger Spiegelbeschichtung einen unterschiedlichen Verlust erleiden kann; dies führt zu einer schlechten Grundlinie. Das elektromagnetische Feld in einem stabilen optischen Resonator, wie er bei CRDS verwendet wird, kann als eine Überlagerung der Gauß-Hermite-Eigenmoden beschrieben werden, die mit TEM_{qmn} benannt werden, wobei der Index q die Knotenzahl der Longitudinalmode und die Indices m und n die Knotenzahl der Transversalmode angeben. Das Anregen der Eigenmoden hängt ab von der spektralen und räumlichen Überlagerung von Inzidenzfeld und Resonatoreigenmoden, d. h. von der Modenanpassung. Für einen symmetrischen Resonator, bestehend aus zwei identischen Spiegeln mit der Reflektivität R und einem Krümmungsradius r mit einer Resonatorlänge L , sind die Frequenzen ν_{qmn} der TEM_{qmn} -Eigenmoden in einem leeren Resonator gegeben durch [LEE 02]:

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{2}{\pi} \arctan \left(\frac{L}{\sqrt{L(2r-L)}} \right) (m+n+1) \right] \quad (3.7)$$

Der Frequenzabstand zwischen zwei benachbarten Longitudinalmoden mit einem identischen Satz Transversalmodenindices ist durch den freien spektralen Bereich (FSR) des Resonators, $c/(2L)$, gegeben, während der Abstand der Transversalmoden durch die relativen Werte r und L bestimmt wird. Dabei ist zu beachten, daß die Frequenzen der transversalen Eigenmoden der Ordnung $(m+n)$ $(m+n+l)$ fach entartet sind; so haben, zum Beispiel, TEM_{q10} und TEM_{q01} die gleiche Frequenz. Die Tatsache, daß Frequenzen der Transversalmoden mit der gleichen Indexsumme $(m+n)$ entartet sind, ist in der Symmetrie des Resonators begründet. TEM_{q10} - und TEM_{q01} -Moden weisen Frequenzentartung auf, weil die die Frequenz der Eigenmoden bestimmenden Parameter, wie z. B. Weglänge des Laserstrahls und Spiegelkrümmung, in beiden Achsen der kartesischen Koordinaten gleich sind. Kommt es im Resonator zu einer Störung, entweder durch Inhomogenität der Spiegeloberfläche oder durch irgendeine Fehlausrichtung der Spiegel, wird die Entartung aufgehoben, und die Transversalmoden mit der gleichen Indexsumme $(m+n)$ durchlaufen eine Frequenzaufspaltung, wie in Abb. 3.4 dargestellt.

Die transversale räumliche Auflösung eines Abklingresonators wird durch die TEM_{00} -

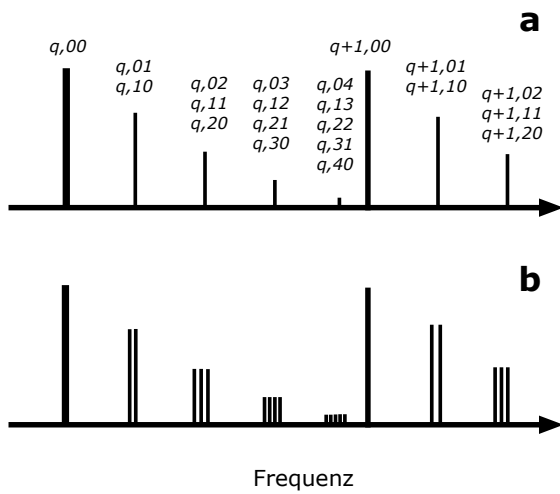


Abbildung 3.4. Spektrale Struktur der Resonatoreigenmoden wie durch Gl. 3.7 für einen stabilen, symmetrischen Resonator mit $L = 1$ mm und $r = 4$ m gegeben, **a)** wenn die Transversalmoden entartet sind und **b)** wenn sie nicht entartet sind. Die Resonatoreigenmoden werden mit einem Indexsatz (q, mn) angegeben, wobei q die Modenzahl der Longitudinalmode und $(m + n)$ die Gesamtknotenanzahl der Transversalmode repräsentiert [LEE 02].

Modeneigenschaften des Resonators limitiert. Bezüglich der TEM_{00} -Moden gilt für den Strahlentailenradius des Resonators w_0 und die Laserstrahldurchmesser (*spot size*) auf den Spiegeln $2w_1$ und $2w_2$:

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda L}{\pi} \sqrt{\frac{g_1 g_2 (1 - g_1 g_2)}{(g_1 + g_2 - 2 g_1 g_2)^2}}} \quad (3.8)$$

$$w_1 = \sqrt{\frac{\lambda L}{\pi} \sqrt{\frac{g_2}{g_1(1 - g_1 g_2)}}}; \quad w_2 = \sqrt{\frac{\lambda L}{\pi} \sqrt{\frac{g_1}{g_2(1 - g_1 g_2)}}} \quad (3.9)$$

wobei $g_1 = (1 - L/r_1)$ und $g_2 = (1 - L/r_2)$ und r_1 und r_2 die Krümmungsradien der Resonatorspiegel sind. Um die bestmögliche transversale räumliche Auflösung herzustellen, muß das Licht ausschließlich in TEM_{00} -Moden eingekoppelt werden. Das kann man dadurch erreichen, daß man zum Einkoppeln des Laserlichts in den Resonator entweder Optiken zur Modenanpassung oder Spiegel mit kleinen Durchmessern verwendet [ROMANINI 93], oder Lochblenden im Resonator platziert [ZALICKI 95b, HODGES 96]. Ist der eingekoppelte Strahl kein näherungsweise brechungslimitierter Gauß-Strahl, was für die meisten gepulsten Lasersysteme zutrifft, ist eine räumliche Filterung erforderlich. Oft ist es am praktischsten, dafür ein Teleskop zu verwenden.

Allerdings muß erwähnt werden, daß eine vollständige Anpassung an die TEM_{00} -Mode nicht einfach zu erreichen ist. Die Beobachtung eines monoexponentiellen Abfalls der Abklingkurve muß nicht bedeuten, daß im Resonator eine Einzelmodenanpassung ange-regt wird, da dies auch durch die Anregung von (einigen) Transversalmoden und/oder

durch die Trägheit des Detektors hervorgerufen werden kann. Eine CCD-Kamera (*charge-coupled device*) kann dazu benutzt werden, die räumliche Struktur des Modenmusters des den Abklingresonator verlassenden Lichts zu visualisieren. Auf diese Weise kann man das Einkoppeln der TEM_{00} -Mode optimieren.

3.1.3 Berechnung der Modenanpassung

Im Gegensatz zu Standardvielfachabsorptionsmethoden ist bei der CRDS das Probevolumen innerhalb der fundamentalen Resonatormode begrenzt. Dies liefert eine räumliche Auflösung von einem Bruchteil eines Millimeters und ist somit ausreichend für Messungen in einer Niederdruck-Flachflamme. Um eine gute räumliche Auflösung zu erreichen, ist es notwendig, die Mode des Anregungslaserstrahls an den Resonator anzupassen, so daß das eingekoppelte Licht größtenteils zur TEM_{00} -Mode gehört. Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde zu diesem Zweck ein Teleskop, bestehend aus zwei Linsen und einer Lochblende, eingesetzt (s. Abb. 3.5). Die Abstände d_1 und d_2 können mit Hilfe analytischer Ausdrücke für Gauß-Strahlenoptiken berechnet werden. Allerdings ist das Profil eines Farbstofflaserstrahls üblicherweise weit davon entfernt, gaußförmig zu sein. Deswegen wurden eine Linse $L1$ und eine Lochblende LB mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ verwendet, um einen wenigstens näherungsweise gaußförmigen Laserstrahl zu erhalten.

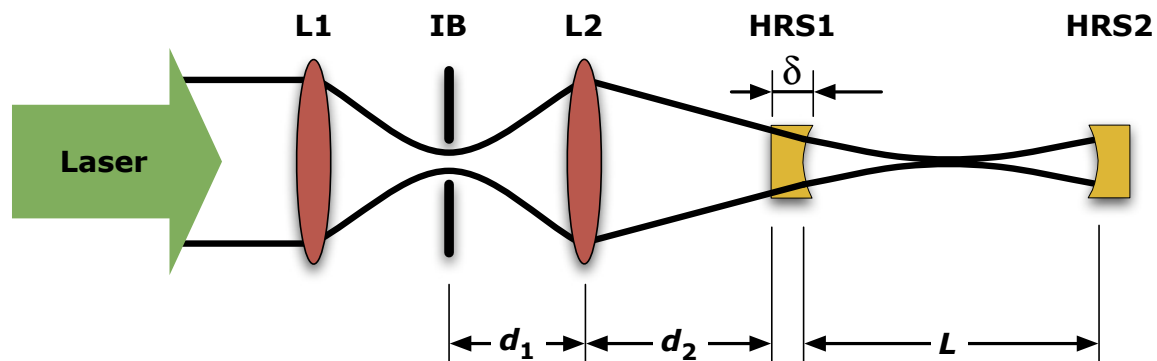


Abbildung 3.5. Schematische Darstellung des Aufbaus zur Modenanpassung.

L: Linse, LB: Lochblende, HRS: hochreflektierender Spiegel, L: Resonatorlänge, δ : Spiegeldicke. Die Abstände d_1 und d_2 sind die, die es zu berechnen gilt.

Die Messungen wurden in einem symmetrischen Resonator mit der Länge $L = 84$ cm, bestehend aus zwei hochreflektierenden Spiegeln HRS1 und HRS2 mit dem Krümmungsradius $r_m = 500$ mm durchgeführt. In einem optischen Resonator bleibt ein Gauß-Strahl erhalten, wenn die folgenden drei Bedingungen erfüllt sind:

$$r(z_2) = -r_m \quad (3.10)$$

$$r(-z_1) = r_m \quad (3.11)$$

$$z_1 + z_2 = L \quad (3.12)$$

wobei z_1 und z_2 die Abstände zwischen der Strahlentaille innerhalb des Resonators und den Spiegeln HRS1 und HRS2 sind. $r(-z_1)$ und $r(z_2)$ sind die Krümmungsradien des Gauß-Strahls auf den beiden Spiegeln des Resonators. Die Gln. 3.10 und 3.11 können auch geschrieben werden als

$$z_2 \left[1 + \left(\frac{z_0}{z_2} \right)^2 \right] = -r_m \quad (3.13)$$

$$-z_1 \left[1 + \left(\frac{z_0}{z_1} \right)^2 \right] = r_m \quad (3.14)$$

z_0 ist die Rayleigh-Länge des Gauß-Strahls innerhalb des Resonators. Löst man das System von 3.12, 3.13 und 3.14 für $L = 840$ mm, $r_m = 500$ mm, $\lambda = 388 \times 10^{-6}$ mm und den Brechungsindex von Luft $n_a = 1$, erhält man die Rayleigh-Länge

$$z_0 = \sqrt{\frac{L}{4} (2 r_m - L)} = 183,30 \text{ mm}, \quad (3.15)$$

für die Strahlentaille

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_0}{\pi n_a}} = 0,15 \text{ mm} \quad (3.16)$$

und den Strahlenradius des Gauß-Strahls auf den Spiegeln

$$w_m = \sqrt{\frac{\lambda L}{2 \pi n_a}} \sqrt[4]{\frac{2 r_m^2}{L (r_m - \frac{L}{2})}} = 0,376 \text{ mm}. \quad (3.17)$$

Demnach ist der komplexe Gauß-Strahlparameter auf den Resonatorspiegeln definiert als

$$q_m = \frac{1}{-\frac{1}{r_m} - i \frac{a}{w_m^2}} \quad (3.18)$$

mit $a = \frac{\lambda}{\pi n_a}$. Als nächstes wird das ABCD-Gesetz für die optische Kette entwickelt, die den Abklingresonator an die Lochblende anpassen soll. Der Resonatorspiegel wirkt wie eine Streulinse:

$$(J)_m = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_m}{n_a} \end{pmatrix}}_a \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & \delta \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_b \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{n_a - n_m}{-n_m r_m} & \frac{n_a}{n_m} \end{pmatrix}}_c = \begin{pmatrix} 1 + \frac{\delta(n_m - n_a)}{n_m r_m} & \frac{\delta n_a}{n_m} \\ \frac{n_m - n_a}{n_a r_m} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

wobei a für die Strahlenbrechung beim Übergang von Glas zu Luft an der planaren Grenzfläche, b für die Ausbreitung im freien Raum und c für die Strahlenbrechung beim Übergang von Luft zu Glas an der sphärischen Grenzfläche steht. Die Resonatorspiegel haben die Dicke $\delta = 6,35$ mm und den Brechungsindex $n_m = 1,511$.

Unter der Annahme, daß $\delta \ll r_m$ und $n_a = 1$, erhält man eine vereinfachte Matrix für die Resonatorspiegel:

$$(J)_m = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\delta}{n_m} \\ \frac{n_m - 1}{r_m} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

Der aus dem Resonatorspiegel austretende Strahl kann mit dem komplexen Parameter q_a charakterisiert werden, der gemäß dem ABCD-Gesetz für einen Gauß-Strahl folgendermaßen berechnet werden kann:

$$q_a = \frac{A q_m + B}{C q_m + D} = \frac{R_m (q_m n_m + \delta)}{n_m (q_m n_m - q_m + r_m)} \quad (3.21)$$

Auf der anderen Seite hat eine Lochblende mit einem Durchmesser von $D_{LB} = 50$ μm ein weites Feld, das gut von einer Gauß-Mode mit einem endlichen Krümmungsradius (in der Lochblendenebene $z = 0$) und einer Strahlentaille $w_p = \frac{D_{LB}}{2,6}$ beschrieben wird, was zu dem komplexen Parameter in der Ebene der Lochblende führt:

$$q_p = \frac{1}{\frac{1}{r_p} - i \frac{\lambda}{\pi n_a w_p^2}} \xrightarrow[r_p = \infty]{a = \frac{\lambda}{n_a \pi}} = \frac{i}{a} w_p^2 \quad (3.22)$$

Schließlich stellt man über ein einfaches Linsensystem eine Beziehung zwischen q_p und q_a her. Die Matrix für dieses System ist gegeben durch

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_a \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix}}_b \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}}_c = \frac{1}{f} \begin{pmatrix} f - d_2 & d_1 f - d_1 d_2 + d_2 f \\ -1 & f - d_1 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

wobei a für die Ausbreitung im freien Raum über die Distanz d_2 , b für die Transmission durch eine dünne Linse mit dem Fokus f und c für die Ausbreitung im freien Raum über die Distanz d_1 steht. Bei dem verwendeten System betrug der Fokus der Linse $L2$ $f = 100$ mm. Die Distanzen d_1 und d_2 sind die gesuchten Abstände für die Modenanpassung, wie sie in Abb. 3.5 eingezeichnet ist. Die Transformationsmatrix 3.23 stellt die Verbindung zwischen q_p und q_a her:

$$q_a = \frac{A q_p + B}{C q_p + D} = \frac{(f - d_2) q_p + d_1 f - d_1 d_2 + d_2 f}{(-1) q_p + f - d_1} \quad (3.24)$$

Mit Hilfe von Gl. 3.24 kann d_2 als Funktion von d_1 ausgedrückt werden:

$$d_2(d_1) = \frac{q_a q_p - q_a f + q_a d_1 + q_p f + d_1 f}{q_p + d_1 - f} \quad (3.25)$$

Diese Funktion besteht aus einem realen und aus einem imaginären Teil, da es sich dabei um eine Funktion komplexer Gauß-Strahlenparameter handelt. Beide Teile von $d_2(d_1)$ sind in Abb. 3.6 graphisch dargestellt.

Die beiden Distanzen d_1 und d_2 müssen sowohl real als auch positiv sein, da sie die gesuchten Abstände darstellen. Es gibt nur einen einzigen Punkt in Abb. 3.6, an dem der imaginäre Teil von d_2 null und gleichzeitig der reale Teil von d_2 positiv ist. Dieser Punkt liefert die gesuchten Werte für die Abstände, die eine korrekte Modenanpassung gewährleisten. Für das in dieser Arbeit verwendete System erhält man $d_1 = 10,8$ cm und $d_2 = 73,2$ cm.

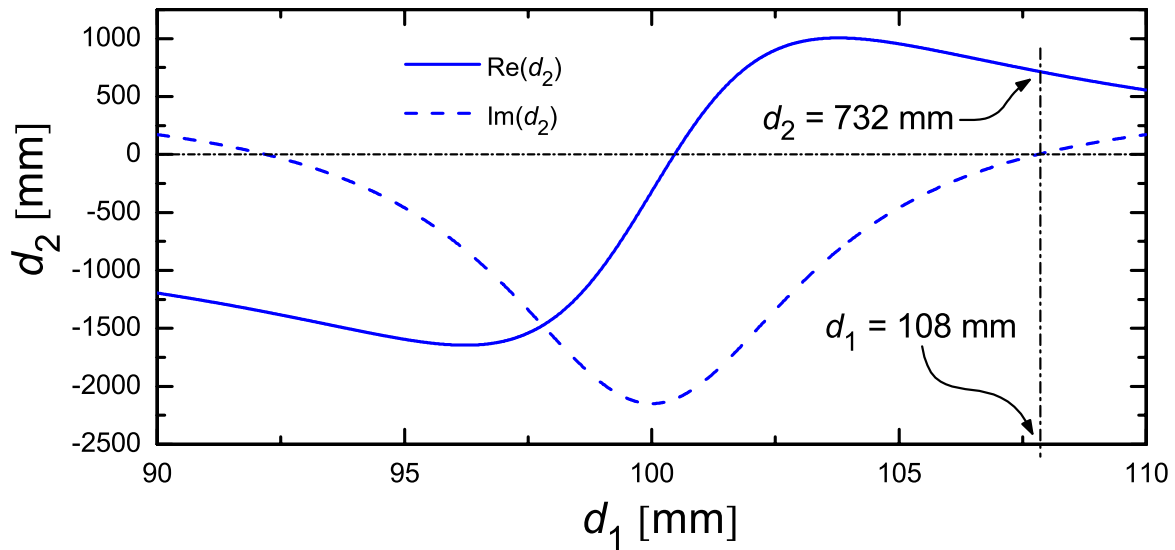


Abbildung 3.6. Graphische Darstellung des realen und imaginären Teils von d_2 als Funktion von d_1 . Die gesuchten Abstände ergeben sich aus dem Punkt, an dem die Bedingung $\text{Im}(d_2) = 0 \wedge \text{Re}(d_2) > 0$ erfüllt ist.

3.2 Intracavity Laser Absorption Spectroscopy

3.2.1 Prinzip der ICLA-Spektroskopie

Genauso wie die CRDS gehört die *intracavity laser absorption spectroscopy* (ICLAS) zu den modernen und hochempfindlichen Laserabsorptionsnachweismethoden, die es erlauben, direkt, d. h. ohne Kalibration, quantitative Messungen durchzuführen. Emissionsspektren von Multimodenlasern sind sehr empfindlich bezüglich spektral selektiver Extinktion in ihrem Resonator, wobei die Empfindlichkeit von Absorptionsmessungen innerhalb eines Resonators mit der Dauer des Laserpulses wächst. Die höchste Empfindlichkeit wurde bislang bei einer Rekordmessung mit einem cw (*continuous wave*)-Laser erreicht, bei dem die effektive Weglänge des Absorptionswegs 70.000 km betrug. Die maximale spektrale Auflösung wird durch die spektrale Breite der Modenemission bestimmt. Die Absorption innerhalb eines Resonators eines Einzelmodenlasers zeigt ebenfalls eine verbesserte Empfindlichkeit, aber nicht in einem solchen Ausmaß wie bei Multimodenlasern.

Wegen der hohen Nachweisempfindlichkeit und der hohen zeitlichen und spektralen Auflösung dieser Methode wird sie für die atomare und molekulare Spektroskopie, für die Prozeßkontrolle, zur Isotopentrennung sowie zur Untersuchung freier Radikale, chemischer Reaktionen, angeregter Zustände und nichtlinearer Prozesse eingesetzt. In etlichen Veröffentlichungen werden sowohl die theoretischen als auch die praktischen Aspekte der ICLA-Spektroskopie ausführlich beschrieben [ATMANSPACHER 85, BAEV 78 & 99, CAMPARGUE 90, CHESKIS 99, HARRIS 84, KACHANOV 94].

Auch die ICLA-Spektroskopie wurde für den Nachweis freier Radikale in Flammen, wie z. B. $^1\text{CH}_2$ [RAHINOV 02], CN [RAHINOV 02], HCO [CHESKIS 95, LOZOVSKY 97], HNO [LOZOVSKY 01, RAHINOV 02] und NH_2 [LOZOVSKY 01, RAHINOV 02 & 04], eingesetzt.

Bei der ICLA-Spektroskopie befindet sich ein Absorber mit einem schmalbandigen Absorptionsspektrum $\kappa(\nu)$ in einem Resonator, der im einfachsten Fall aus zwei Spiegeln M1 und M2 besteht und ein Medium zur Breitbandverstärkung (*gain*) $G(\nu)$ beinhaltet (s. Abb. 3.7). Der Absorber kann sich dabei entweder in einer Zelle oder in einem offenen Bereich des Resonators befinden. Die wichtigste Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Multimoden-ICLA-Spektroskopie ist, daß die Linienbreite des Absorbers schmaler ist, als die homogene spektrale Verbreiterung des Verstärkungsmediums. Obwohl die Laserverstärkung breitbandige Resonatorverluste, wie z. B. die Transmission der Spiegel, kompensiert, wird sie von schmalbandiger Absorption nicht beeinflusst. Das Laserlicht durchläuft den Absorber viele Male, wobei die Absorption im Resonator mehr und mehr zunimmt. Zusätzliche inhomogene Verbreiterung der Verstärkung wirkt sich dabei

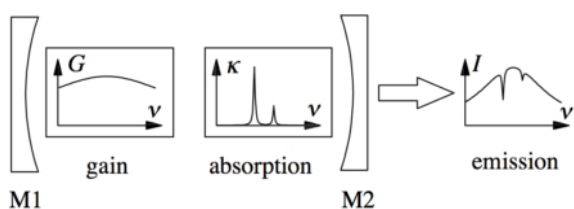


Abbildung 3.7. Das Prinzip der ICLAS. Ein schmalbandiger Absorber, der sich in einem Resonator einer breitbandigen Laserquelle befindet, wird vielfach vom Laserlicht durchstrahlt. Dabei nehmen die Absorptionsmerkmale im Hüllspektrum mit der Zeit zu.

M: Spiegel (*mirror*), G: Verstärkung (*gain*), κ : schmalbandiges Absorptionsspektrum ($\kappa(\nu) = n \sigma(\nu)$) und I: Intensität der Emission [BAEV 99].

günstig aus, da der Spektralbereich für Absorptionsmessungen mit einem bestimmten Laser verbreitert wird. Wenn allerdings die Linienbreite des Absorbers gleich oder sogar größer als die homogene Verbreiterung der Verstärkung ist, ist die spektrale Empfindlichkeit der ICLAS-Messungen wesentlich niedriger. Dieser Fall entspricht der ICLAS mit einem Einzelmodenlaser.

Für gasförmige Proben, deren Linienbreite typischerweise unter $0,3 \text{ cm}^{-1}$ liegt, gibt es viele passende Verstärkungsmedien. So wurden erfolgreich z. B. Nd^{3+} -Glass-, Farbstoff-, Farbzentren-, Ti:Saphir-, Dioden- und dotierte Fiberlaser für die ICLA-Spektroskopie eingesetzt (siehe z. B. [BAEV 99] und Referenzen darin). Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde ein selbstgebauter Farbstofflaser benutzt.

Der Wellenlängenbereich der für die ICLAS verwendeten Farbstofflaser wird im allgemeinen von der Pumpquelle, dem verwendeten Laserfarbstoff und den Resonatorspiegeln vorgegeben. Die Feinabstimmung der zentralen Wellenlänge des breitbandigen Farbstofflasers kann über die Farbstoffkonzentration, die Justage des Resonators und mit Hilfe einer Irisblende innerhalb des Resonators, die durch Verursachen von breitbandigen Verlusten das Laserprofil zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, vorgenommen werden.

Der Laserresonator muß so konstruiert sein, daß der spektral periodische Verlust aufgrund von Lichtreflexion oder -streuung aller optischen Komponenten im Resonator gering genug ist. Besonders muß vermieden werden, daß es innerhalb des Lasers optische Komponenten gibt, die parallele oder nahezu parallele Oberflächen aufweisen. Da die Laseremission gegenüber Extinktion innerhalb des Resonators so empfindlich ist, kann es sein, daß selbst Streuung an Staubpartikeln oder an Unebenheiten auf den optischen Oberflächen des Resonators groß genug sind, parasitische Etalonringe im Laserausgangsspektrum zu verursachen [ATONOV 82, BAEV 78]. Wenn die Periode der Interferenzringe mit der Breite der Absorptionsmerkmale im Resonator vergleichbar ist, kann die spektrale Modulation entweder die spektralen Daten komplett verdecken oder eine quantitative Analyse erschweren. Interferenzringe mit einer Periode, die erheblich von der Linienbreite abweichen, sind harmlos. Optische Fenster innerhalb des Resonators müssen dick und verkeilt angebracht sein. Es sollte erwähnt werden, daß selbst Licht, das von Etalons außerhalb des Resonators reflektiert oder gestreut wurde, erneut durch den Ausgangsspiegel M2 in den Resonator eingekoppelt wird und so Etalonringe im Ausgangsspektrum des Lasers hervorrufen kann.

Die Änderung im Spektrum einer breitbandigen Laserquelle, die durch einen schmalbandigen Absorber innerhalb des Resonators hervorgerufen wird, wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$I(\nu, t_g) = I_e(\nu, t_g) e^{-n \sigma(\nu) L_{eq}(t_g)} \quad (3.11)$$

dabei ist $I_e(\nu, t_g)$ die „spektrale Hüllkurve“, eine sich nur relativ langsam ändernde Funktion der Wellenzahl ν und der Generierungszeit t_g , n ist die Konzentration der absorbierenden Spezies und $\sigma(\nu)$ der Absorptionsquerschnitt der schmalbandigen Absorption. Die „Hüllkurve“ $I_e(\nu, t_g)$ entspricht dem ohne den Absorber aufgenommenen Referenzspektrum in der klassischen Absorptionsspektroskopie.

Genau wie bei der CRDS wird das Absorptionsmedium vielfach vom Anregungslaser mit der Lichtgeschwindigkeit c durchlaufen, wobei es jeweils über die effektive Weglänge l , d. h. nur über einen Bruchteil der Resonatorlänge L , absorbiert:

$$L_{eq}(t_g) = \frac{l}{L} c t_g \quad (3.12)$$

Demnach nimmt die äquivalente Weglänge L_{eq} , und damit die Absorption, mit der Generierungszeit t_g aufgrund der wachsenden Anzahl der Umläufe innerhalb des Resonators zu. In der aus der Literatur [CAMPARGUE 90] entnommenen Abb. 3.8 ist die zeitliche Entwicklung des (niedrigaufgelösten) Ausgangsspektrums eines breitbandigen Farbstofflasers mit interner Absorptionszelle zu sehen. Die Absorptionslinien, die von atmosphärischem Wasser stammen und mit wachsendem t_g immer stärker werden, erscheinen mit der näherungsweise gaußförmigen Grundlinie überlagert. Außerdem sieht man die zunehmende spektrale Einengung der Intensitätsverteilung.

Das Emissionsspektrum des Lasers wird üblicherweise mit einem Gitterspektrographen

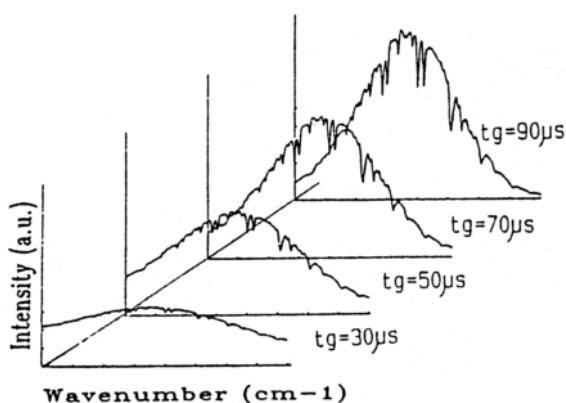


Abbildung 3.8. Zeitliche Entwicklung des Ausgangsspektrums eines breitbandigen Farbstofflasers mit interner Absorptionszelle [CAMPARGUE 90].

und einem Vielkanaldetektor, z. B. einer Photodiodenmatrix oder einer photographische Platte, verwendet. Normalerweise löst das Detektionssystem individuelle Lasermoden nicht auf, so daß das diskrete Spektrum der Laseremission $I(\nu)$ kontinuierlich erscheint, wie es in Abb. 3.7 schematisch dargestellt ist. Zeitliche Auflösung wird normalerweise durch Pulsmodulation der Pumpleistung erreicht, z. B. mit Hilfe eines akusto-optischen Deflektors oder eines akusto-optischen Modulators, mit dem der breitbandige Farbstofflaser abwechselnd

über und unter die Laserschwelle geschaltet wird. Nach einem vorgewählten Zeitintervall, gemessen ab dem Beginn der Breitbandlaseroszillation, wird der Ausgang des Lasers mit einem zweiten akusto-optischen Deflektor zur Detektion für eine kurze Zeit auf den Öffnungsschlitz des Spektrographen abgelenkt [STOECKEL 82].

3.2.2 Vergleich zwischen ICLAS und CRDS

Obwohl beide Methoden auf dem Konzept der Laserabsorptionsspektroskopie beruhen und sich somit relativ ähnlich sind, können sie als sich gegenseitig ergänzende Verfahren angesehen werden [CHESKIS 99]. Die Empfindlichkeit der ICLA-Spektroskopie ist aufgrund der längeren effektiven Weglänge üblicherweise wesentlich höher als die der CRD-Spektroskopie. Die bislang maximal erreichte optische Weglänge eines gepulsten ICLAS-Systems liegt bei 24.000 km (entspricht einer Generierungszeit von 80 ms) [VINOGRADOV 92]. Bei der Untersuchung von Flammen wurden effektive optische Weglängen von mehr als 8 km erreicht [CHESKIS 94]. Im Gegensatz dazu erhält man bei der CRDS bei Verwendung von Spiegeln mit einer Reflektivität von 99,99 % und einem Standard-McKenna-Brenner (Sintermatrixdurchmesser = Flammendurchmesser = 6 cm) lediglich eine effektive optische Weglänge von etwa 300 m. Andererseits liefert die Messung der Gesamtabsorption im Falle der CRDS eine etwas höhere Genauigkeit, und deswegen unterscheidet sich die tatsächliche Empfindlichkeit von ICLAS und CRDS weniger als deren effektive optische Weglängen. Scherer und Rakestraw konnten anhand eines HCO-Spektrums in einer 9,3 kPa-CH₄/O₂/N₂-Flamme zeigen, daß das Signal/Rausch-Verhältnis bei ICLAS etwa fünfmal besser ist als bei CRDS, wenn der gleiche Übergang angeregt wird [SCHERER 97c]. Ein weiterer entscheidender Vorteil der ICLA-Spektroskopie ist die Möglichkeit, ein relativ breites Spektrum während eines einzelnen Laserpulses aufnehmen zu können. Dies kann die Dauer eines Experiments dramatisch verkürzen, besonders, wenn es sich z. B. um die Bestimmung der Rotationstemperatur handelt. Der Hauptvorteil der CRD-Spektroskopie besteht darin, daß sie für einen größeren Spektralbereich zugänglich und deswegen für die Untersuchung einer wesentlich größeren Anzahl von Molekülen verfügbar ist. In der CRDS können nichtlineare optische Konversionen wie etwa Frequenzverdopplung oder -mischung verwendet werden, weshalb auch problemlos im UV- oder IR-Bereich gemessen werden kann.

ICLAS detektiert nur schmalbandige Linien im Spektrum und funktioniert deswegen selbst dann noch, wenn relativ hohe Breitbandverluste auftreten. Zum Beispiel kann bei der ICLA-Spektroskopie der Absorber in einer mit optischen Fenstern abgeschlossenen Zelle vom Resonator isoliert werden. Im Gegensatz dazu ist in der CRDS der Einsatz von Fenstern innerhalb des optischen Resonators absolut unmöglich. Aus diesem Grund können z. B. Untersuchungen in rußenden Flammen einfacher mit der ICLA- als mit der CRD-Spektroskopie durchgeführt werden. Jedoch kann CRDS zur Messung von breitbandiger Absorption von nichtaufgelösten Spektren benutzt werden; so ist es z. B. möglich, CH_3 -Radikale nachzuweisen, die ein sehr diffuses Spektrum im UV-Bereich aufweisen [WAHL 96].

3.3 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) gehört zu den am weitesten verbreiteten Laserspektroskopiemethoden. Wegen der sehr hohen Empfindlichkeit und der sehr guten räumlichen und zeitlichen Auflösung wird LIF zum Nachweis vieler Spezies in den unterschiedlichsten Umgebungen eingesetzt [z. B. CROSLY 82a, ECKBRETH 96]. In dieser Arbeit wurden mit dieser Methode jedoch keine quantitativen Messungen vorgenommen, sondern nur über die Ermittlung der Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus von OH-Radikalen die Temperatur der Gasphase zwischen Graphitsubstrat und Brenner bestimmt. Aus diesen Gründen wird die LIF-Spektroskopie hier nur ganz kurz besprochen.

LIF-Spektroskopie beruht prinzipiell darauf, daß ein abstimmbarer Laser so eingestellt wird, daß seine Frequenz mit der einer Absorptionslinie eines Atoms oder Moleküls übereinstimmt. Durch die Absorption des Laserphotons wird ein Elektron in einen energetisch höheren Zustand angeregt (induzierte Absorption B_{12}), der dann Fluoreszenz emittiert. Das emittierte Licht wird rechtwinklig zum Anregungslaserstrahl entweder mit einer Kombination aus Filter oder Monochromator und einem Sekundärelektronenvervielfacher oder, wie in der vorliegenden Arbeit, nur mit einer signalverstärkten CCD (*intensified charge-coupled device*, ICCD)-Kamera detektiert.

Bei der LIF-Spektroskopie wird grundsätzlich zwischen zwei Spektrentypen unterschieden. In Abb. 3.9 wird dies anhand einer schematischen Darstellung der elektronischen Potentialkurven (Grund- und erster angeregter Zustand) und einiger dabei involvierten

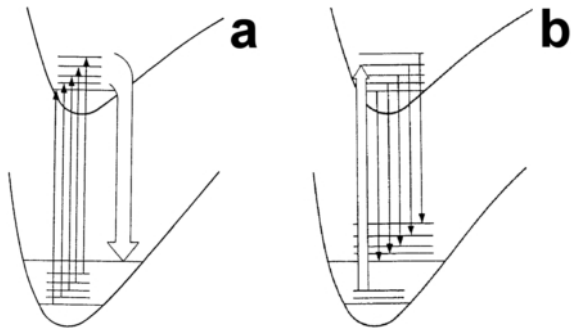


Abbildung 3.9. Schematische Darstellung **(a)** eines Anregungsscans bzw. **(b)** eines Fluoreszenzscans [CROSLY 82a].

Rotationsniveaus verdeutlicht. Um ein Anregungsspektrum zu erhalten, wird der Anregungslaser über die verschiedenen Absorptionsübergänge gescannt (dünne Pfeile in Abb. 3.9a) und die gesamte Fluoreszenz (dicker Pfeil in Abb. 3.9a) von einem Breitbanddetektor aufgezeichnet. Man erhält also Informationen über die Besetzung der Rotationsniveaus des elektronischen Grundzustands; das Anregungsspektrum spiegelt das Absorptionsspektrum

wider. Bei einem Fluoreszenzspektrum werden mit dem Laser die Absorption eines bestimmten Übergangs angeregt (dicker Pfeil in Abb. 3.9b) und dann die verschiedenen Emissionsübergänge mit einem Spektrometer abgescannt (dünne Pfeile in Abb. 3.9b). In diesem Fall erhält man Informationen über den elektronisch angeregten Zustand.

Der Hauptunterschied zwischen einem Anregungs- und einem Absorptionsspektrum besteht darin, daß bei der LIF-Spektroskopie anstatt einer kleinen Absorption in einem großen Transmissionssignal ein positives Signal auf einem Null-Hintergrund gemessen wird. Zusätzlich kann eine höhere Selektivität erreicht werden als in Absorptionmessungen: Für den Fall, daß zwei oder mehr Spezies vorhanden sind, die bei der gleichen Wellenlänge absorbieren, aber bei unterschiedlichen Wellenlängen Fluoreszenz emittieren, erlaubt eine entsprechende Wahl der Detektionswellenlänge ausschließlich das Spektrum einer Spezies, d. h. ohne störenden Einfluß der anderen Molekülarten, aufzunehmen.

Der Hauptnachteil der LIF-Spektroskopie besteht darin, daß die Lebensdauer eines angeregten Zustands von Stoßprozessen abhängig ist, die Intensität und spektrale Form des beobachteten Fluoreszenzsignals beeinflussen [CROSLY 81]. Die verschiedenen Stoßprozesse lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Eine Kategorie stellen Prozesse dar, bei denen Energietransferstöße das angeregte Molekül in andere Niveaus des angeregten Zustands bewegen und dadurch das Fluoreszenzspektrum modifizieren. Zu dieser Gruppe gehören Rotations- (RET) und Vibrationsenergietransfer (VET). Beim RET relaxiert das Molekül vom ursprünglich angeregten Rotationsniveau entweder in ein anderes des elektronisch angeregten Zustands oder in eines des elektronischen Grundzustands, wodurch das Fluoreszenzsignal frequenzverschoben wird. Analog relaxiert das Molekül beim VET vom

ursprünglich angeregten Vibrationsniveau entweder in ein anderes des elektronisch angeregten Zustandes oder in eines des elektronischen Grundzustands. Das Fluoreszenzsignal wird dadurch stark frequenzverschoben.

Diese Einflüsse können relativ einfach berücksichtigt werden, wenn man sich dessen bewußt ist. Anderenfalls können diese Effekte z. B. bei Anregungsscans zur Temperaturbestimmung zu systematischen Fehlern von mehreren hundert Grad führen [CROSLEY 82b].

Größeren Einfluß haben und zugleich schwieriger zu berücksichtigen sind die Prozesse der anderen Kategorie, bei denen durch Stoßlöschung Q_{21} (*quenching*) der angeregte Zustand strahlungslos entvölkert wird, d. h., angeregte Moleküle werden durch Stöße mit anderen Teilchen in den Grundzustand überführt, ohne dabei Licht zu emittieren, und gehen so bei der Detektion verloren.

Abgesehen davon können die angeregten Zustände auch noch auf anderen Wegen ihre Energie wieder abgeben. Bei der spontanen Emission A_{21} relaxiert das angeregte Molekül oder Atom unter Emission eines Photons gleicher Energie spontan, d. h. unabhängig von äußeren Einflüssen. Die Relaxation unter Photonenemission gleicher Energie kann aber auch durch ein weiteres Photon stimuliert werden (induzierte Emission B_{21}). Wird der elektronisch angeregte Zustand von abstoßenden Potentiallinien gekreuzt, besteht nach erfolgter Absorption eine Übergangswahrscheinlichkeit auf repulsive Potentialniveaus und macht somit einen Zerfall des Moleküls im angeregten Zustand möglich (Prädissoziation P). Die Prädissoziationsrate ist im Gegensatz zum Stoßlöschen eine Eigenschaft des Moleküls und unabhängig von seinen Umgebungsbedingungen (Temperatur, Druck etc.).

Das beobachtete Fluoreszenzsignal ist proportional zur Besetzung des angeregten Zustands N_e , die mit der gesuchten Besetzung des Grundzustands N_g über eine einfache Bilanzgleichung in Beziehung gesetzt werden kann [CROSLEY 82a]:

$$N_e = \frac{\alpha N_g}{A_{21} + Q_{21}} \quad (3.13)$$

wobei α die Anregungsrate aufgrund der Absorption von Laserphotonen in der Einheit $[\text{s}^{-1}]$ ist.

4 Meßsysteme

Im folgenden wird der experimentelle Aufbau des Graphit-Verbrennungsreaktors und der verschiedenen Lasersysteme beschrieben wie sie für die quantitative Bestimmung der Radikalkonzentrationen und für die Temperaturmessungen verwendet wurden. Die absoluten CN-Konzentrationen wurden mit Hilfe der CRDS, absolute NH_2 -Konzentrationen mit Hilfe der ICLAS und die Temperaturen mit Hilfe der LIF-Spektroskopie bestimmt.

4.1 Verbrennungsreaktor

Der Graphit-Verbrennungsreaktor basiert auf einem modifizierten McKenna-Brenner, bei dem im Gegensatz zu einem handelsüblichen Modell (s. Abb. 2.5 auf Seite 13) die effektive Sintermatrixoberfläche aus Bronze (Siperm B20) von den üblichen 60 mm Durchmesser auf einen Durchmesser von 20 mm reduziert ist. Zudem gibt es bei dem modifizierten Brenner auch keinen N_2 -Stabilisierungsfluß, der bei einem größeren Flammendurchmesser erforderlich ist.

Der Brenner selbst befindet sich auf einer Halterung in einer Vakuumkammer mit einem Innendurchmesser von 400 mm und einer Höhe von 680 mm, die mit einer automatischen Druckregulierung dank eines geregelten Rückkoppelventils (Modell 252/253, MKS Instruments) und einem Abgasdrosselventil ausgestattet ist. Die Lage des Brenners kann bezüglich der fixen optischen Achse mit Hilfe einer Mikroschrittsteuerung (PCI-SM32, Owis) vertikal mit einer Genauigkeit von 1/64 mm variiert werden.

Über dem Brenner befindet sich die 7 mm starke Substrathalterung aus rostfreiem Stahl (V4 A) mit einem Durchmesser von 50 mm. Diese wird wiederum von einem rostfreien Stahlrohr gehalten, das außerhalb des Reaktors mit einer skalierten Z-Verstellkonstruktion versehen ist, die eine definierte Höhenverstellung gegenüber dem Brenner ermöglicht. An der Substrathalterung ist ein quadratisches Graphitsubstrat (Typ R 8340, SGL Carbon) mit einer Kantenlänge von 32 mm und einer Stärke von 2 mm mit Hilfe zweier Titanschrauben und -haltern zentriert befestigt. Der Abstand zwischen Brenner und Graphitoberfläche beträgt je nach Experiment entweder 15, 20 oder 25 mm.

In Abb. 4.1 ist dieser Aufbau mit den wichtigsten Abmessungen und dem Brenner in Querschnittsansicht maßstabsgetreu dargestellt.

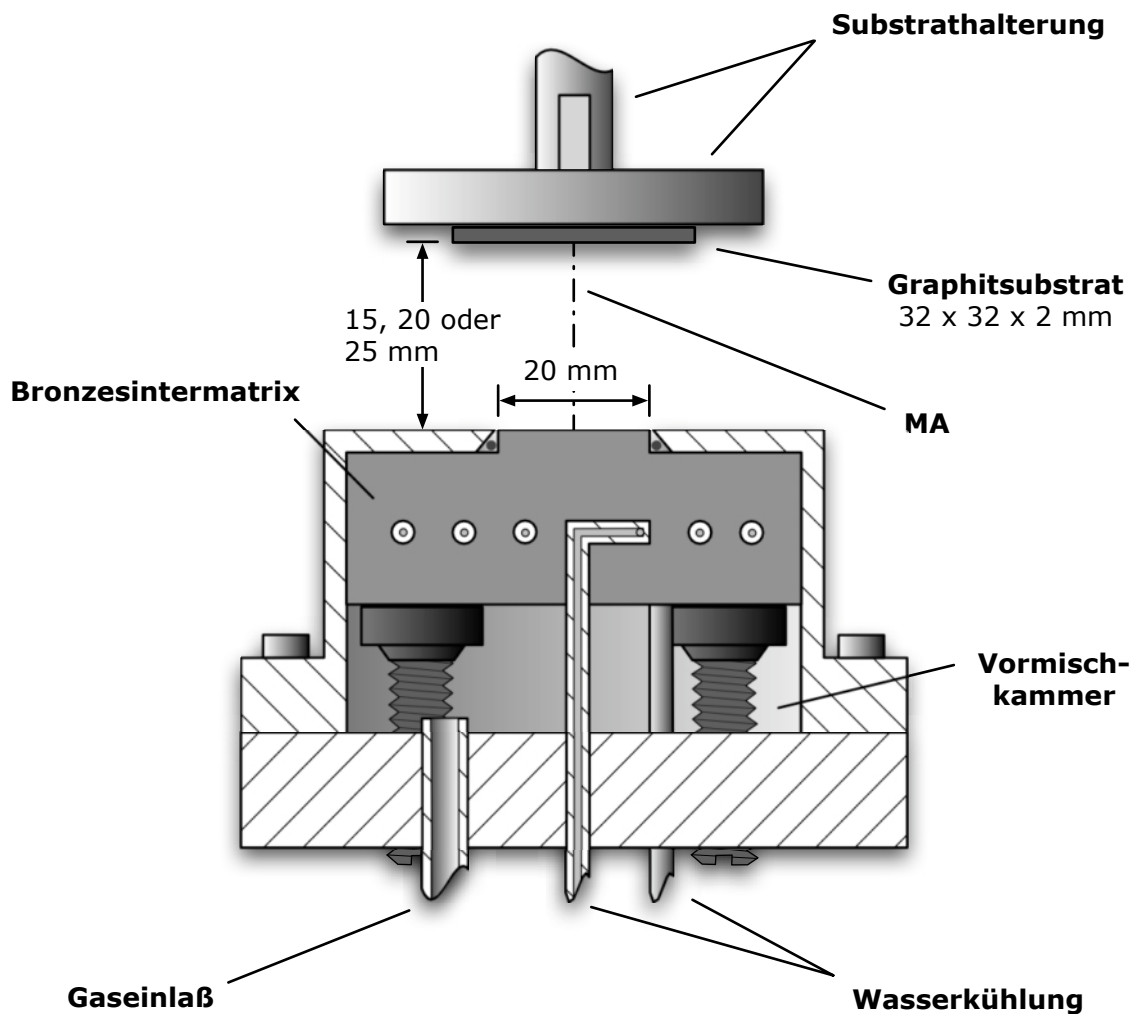


Abbildung 4.1. Relevante Abmessungen und maßstabsgetreue Darstellung des modifizierten McKenna-Brenners (in Querschnittsansicht), des Graphitsubstrats und dessen Halterung. MA stellt die Mittelachse des Brenners dar, entlang der die Messungen durchgeführt wurden.

Die Gasflüsse der Brenn- (H_2 und O_2) und Dotierungsgase (NO) werden jeweils von kalibrierten Massenflußreglern (MFC 1259 bzw. 1179, MKS Instruments) gesteuert. Das Stickstoffmonoxid wurde mit zwei Aceton/Trockeneis-Kühlfallen ($\sim 213 \text{ K}$) und einem dazwischengeschalteten Kupferrohr, das durch einen Röhrenofen (773 K) verläuft, von NO_2 -Spuren gereinigt, weil schon geringste Mengen an NO_2 -Verunreinigungen starke Absorptionssignale verursachen.

Gezündet wird der Brenner mit Hilfe einer CH_4 -Pilotflamme, die selbst wiederum mit einem elektrisch erzeugten Funken entzündet wird. Der Zündmechanismus ist aus- und

einfahrbar an der Vakuumkammerwand angebracht. Zusätzlich sind an der Vakuumkammer die verschiedenen optischen Zugänge, die je nach Lasersystem variieren und deswegen weiter unten näher beschrieben werden, in einer Ebene angeordnet.

Die gesamte Apparatur wird von einem Stahlgestell getragen, so daß der Kammerboden, auf dem die Brennerhalterung befestigt ist und an dem sich die Gasdurchführungen befinden, über einen Gewindemechanismus abgesenkt werden kann, um z. B. den Brenner zu warten oder das Graphitsubstrat auszutauschen.

Auf der großen Kammer sind noch drei weitere Flanschteile angebracht, deren Durchmesser und Höhen sich schrittweise verringern, bis der letzte Aufsatz sich schließlich konisch auf den Durchmesser der Vakuumleitung verjüngt hat, an der auf der anderen Seite die Öldrehschieberpumpe (2060, Alcatel) angeschlossen ist. Die Vakuumpumpe wird von einer vorgeschalteten Kühlfalle (~ 220 K) vor kondensierbaren Abgasen geschützt.

4.2 CRDS-Lasersystem

Für die *cavity ring-down spectroscopy* wird ein Farbstofflaser (ND 60, Continuum) mit dem Farbstoff LD 390 (Exciton) in 1,4-Dioxan von der dritten Harmonischen (355 nm) eines gepulsten Nd:YAG Lasers (Surelite I-10, Continuum) mit installiertem SHG (*second harmonic generator*) und THG (*third harmonic generator*) mit einer Wiederholungsrate von 10 Hz gepumpt. Die Fundamentale und die zweite Harmonische des Nd:YAG Lasers wird mit Hilfe des SSP (*Surelite separation package*) vor Eintritt des Laserstrahls in den Farbstofflaser abgetrennt. Der aus dem Farbstofflaser austretende Laserstrahl (verwendeter Abstimmbereich: 388–390 nm; mit Burleigh wavemeter WA-4500 gemessene Bandbreite: $0,08 \text{ cm}^{-1}$) wird von den beiden Spiegeln S1 und S2 auf die optische Achse des Teleskops für die Modenanpassung umgelenkt (s. Abb. 4.2). Die beiden vorgeschalteten Irisblenden IB1 und IB2 dienen zum einen als Justagehilfe und zum anderen zusammen mit dem Filter F (U-340, Edmund Optics) als Abschwächer, mit denen sich die Intensität des Laserstrahls stufenlos variieren läßt. Das Teleskop für die Modenanpassung besteht aus zwei Sammellinsen L1 und L2 ($f = 100$ mm, LA 4380 Quarzglas, Thorlabs) und einer Lochblende LB mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$. Mittels der beiden Spiegel S3 und S4 wird der Laserstrahl in den Graphit-Verbrennungsreaktor eingekoppelt.

Der 84 cm lange Resonator wird von den beiden hochreflektierenden Spiegeln HRS1 und

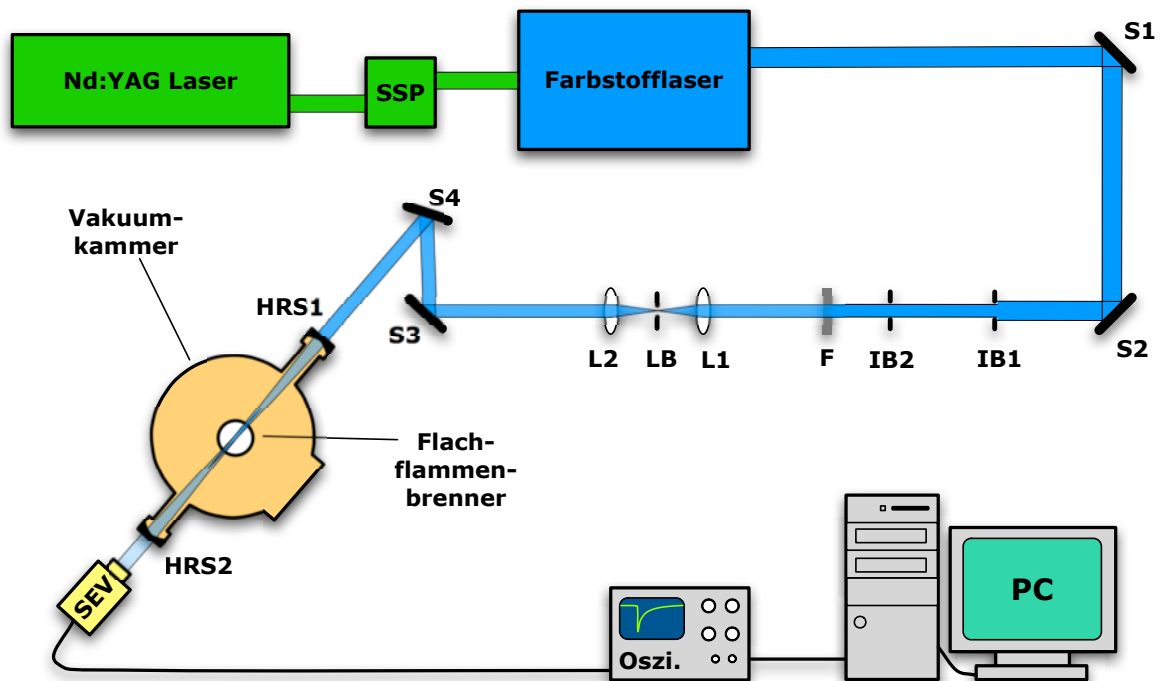


Abbildung 4.2. Schematische Darstellung des Aufbaus für die CN-Konzentrationsmessungen mit Hilfe der CRDS. S: Spiegel, IB: Irisblende, F: Filter, L: Linse, LB: Lochblende, HRS: hochreflektierender Spiegel, SEV: Sekundärelektronenvervielfacher.

HRS2 (plan/konkav, $\varnothing = 12,7$ mm, Dicke = 6,35 mm, Oberfläche1: $\lambda/10$, Oberfläche2: $\lambda/4$, Krümmungsradius = 500 mm, Reflektivität (0° , 387 nm) > 99,94 %, Quarzglas, Layer-tec) gebildet. Der Strahlendurchmesser beträgt gemäß den Berechnungen (s. Seite 44) in der Mitte des Resonators 0,15 mm und auf den hochreflektierenden Spiegeln 0,38 mm. Die für die Modenanpassung berechneten Abstände (s. Kapitel 3.1.3, Seite 43) sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Komponenten	Abstand [cm]	Bedeutung
L1-LB	10,0	$= f(L1)$
LB-L2	10,8	$= d_1$
L2-S3	44,1	$= 73,2 = d_2$
S3-S4	8,1	
S4-HRS1	21,0	
HRS1-HRS2	84,0	$= L$

Tabelle 4.1. Abstände (manche davon berechnet) zwischen einigen optischen Komponenten.

Über die Zuleitungen (6×1 mm) nahe der hochreflektierenden Spiegel (s. Abb. 4.3) wurde während der Messungen mit einem schwachen Stickstofffluß (100 sccm) gespült, um die Kontamination der Spiegel durch Verbrennungsprodukte möglichst gering zu halten.

Die Spiegelhalterungen sind über kantenverschweißte Membranbälge flexibel mit der Vakuumkammer verbunden (s. Abb. 4.4), so daß eine exakt parallele Ausrichtung der beiden hochreflektierenden Spiegel zu jeder Zeit möglich ist. Die Lücke zwischen der abgeschrägten Fläche des Halterungsverchlusses (s. Abb. 4.5) und dem Spiegel wird mit einem O-Ring abgedichtet.

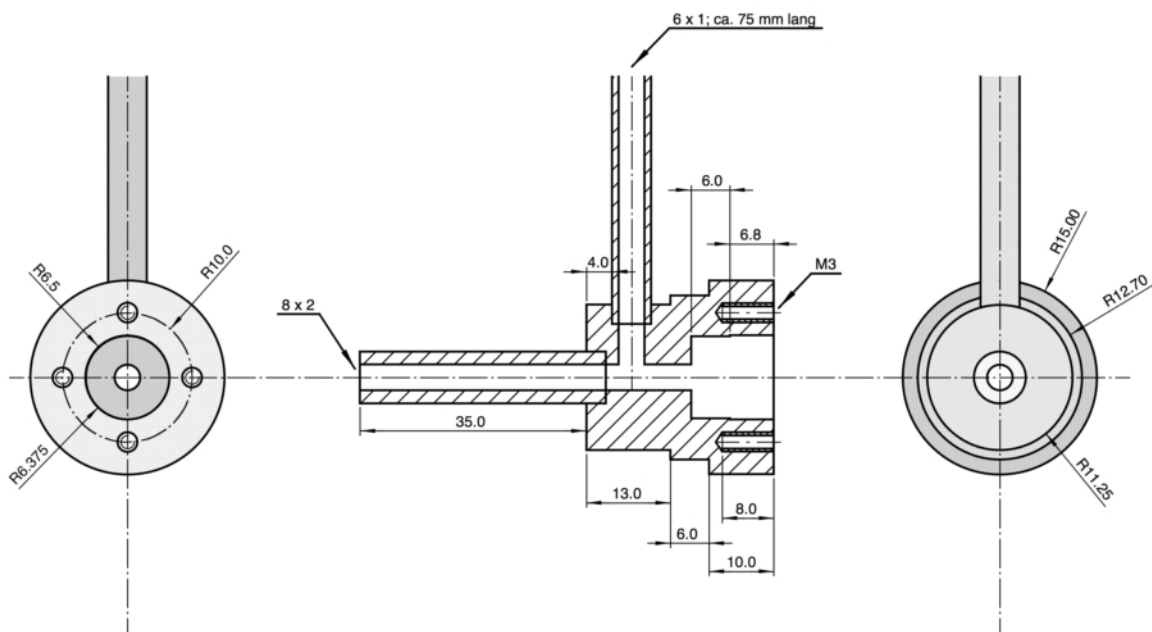


Abbildung 4.3. Konstruktionszeichnung der Halterungen für die hochreflektierenden Spiegel (alle Maßangaben in [mm]).

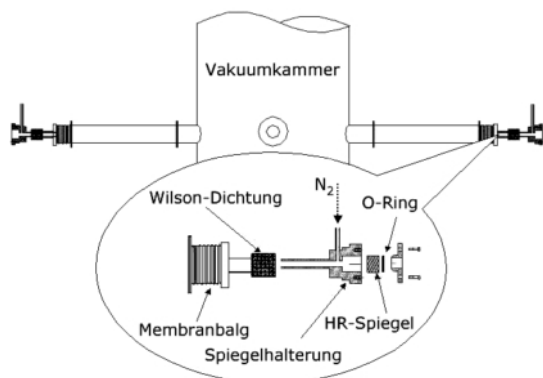


Abbildung 4.4. Schematische Darstellung des Gesamtaufbaus der Spiegelhalterungen.

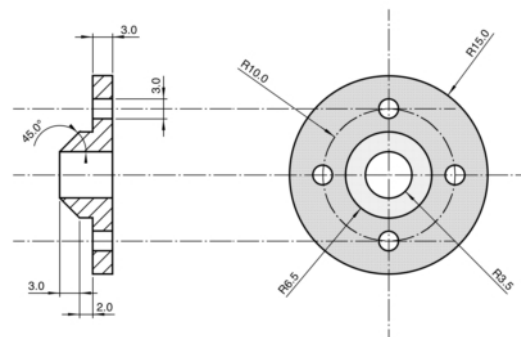


Abbildung 4.5. Konstruktionszeichnung der Halterungsverchlüsse.

Durch Spiegel HRS2 wird das Abklingsignal mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (R 2693, Hamamatsu) mit vorgeschaltetem UV-Filter (U-340, Edmund Optics) detektiert. Das Signal wird auf einem Oszilloskop (350 MHz, 1 GS/s, Waverunner LT262, LeCroy) visualisiert und nach 80 bis 100 aufeinanderfolgenden Laserpulsen an einen PC mit Datenaufnahmekarte (PCI-6023E, National Instruments) zur weiteren Datenverarbeitung übergeben.

Für die Ansteuerung des Farbstofflasergitters und das Auslesen des Oszilloskops und deren zeitliche Koordination sowie die Steuerung der Motoren der Brennerhalterung werden mit der Software LabView (Version 6.1, National Instruments) geschriebene Programme verwendet. Die Bedienungsoberfläche des Programmmoduls zur Eingabe der CRDS-Meßparameter ist in Abb. 4.6 abgebildet.

Die Pumpenergie der dritten Harmonischen des Nd:YAG Lasers Surelite I-10 liegt bei etwa 60 mJ bei einer Pulsdauer von 4 bis 6 ns und einer Linienbreite von 1 cm^{-1} .

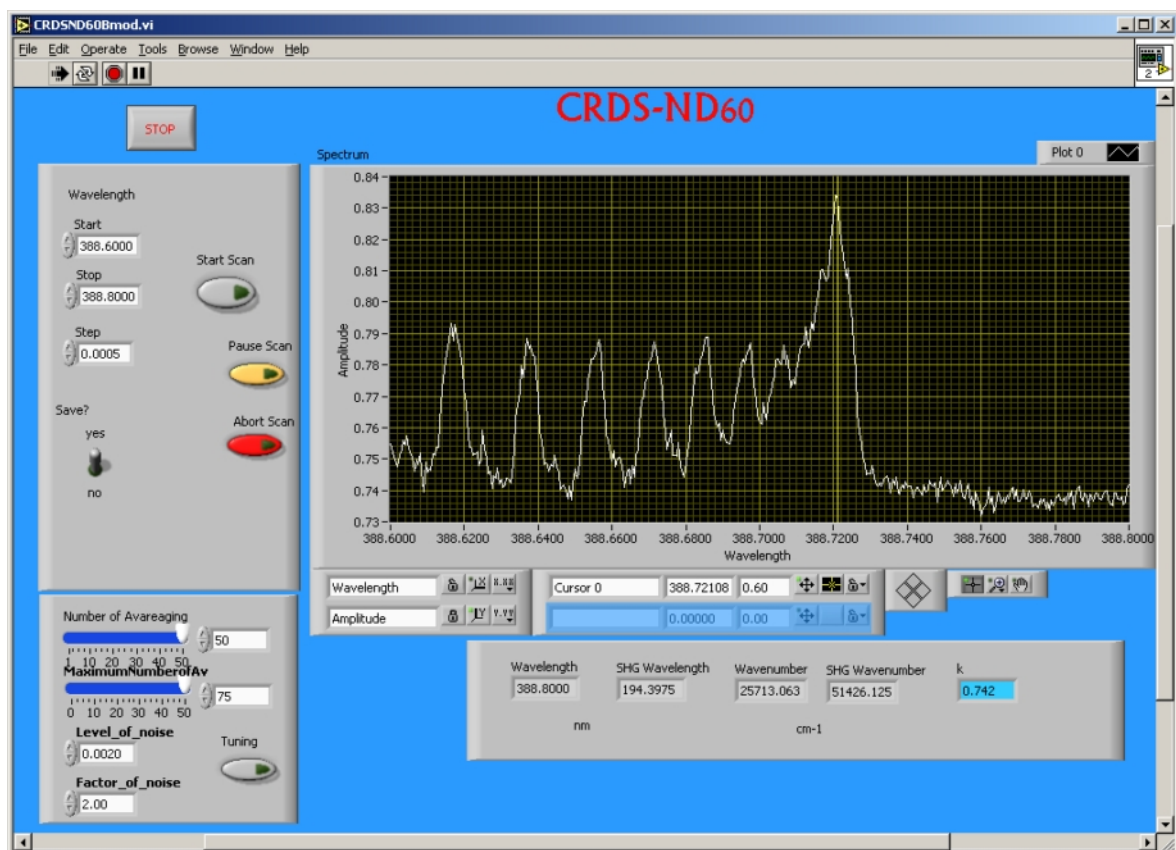


Abbildung 4.6. Bedienungsoberfläche des auf LabView basierenden Steuerungs- und Datenaufnahmeprogramms für die CRDS-Messungen mit den Einstellungen der ersten Experimente. Zu sehen ist ein Spektrum des CN (B-X)-Übergangs nahe des Bandenkopfs.

Die unmittelbar nach dem Austritt des Laserstrahls aus dem Farbstofflaser ND 60 gemessene Leistung betrug maximal 6 mW, wurde aber für die Messungen immer mit Hilfe der Güteschaltung (*Q-switch*) des Pumplasers auf 3 mW eingestellt. Nach Abschwächung durch die beiden Irisblenden und den Filter lag die Leistung im μW - und innerhalb des Resonators somit im nW-Bereich.

4.3 ICLAS-Lasersystem

Für den Nachweis der NH_2 -Radikale wurde die *intracavity laser absorption spectroscopy* eingesetzt. Bei dieser Spektroskopiemethode befindet sich das zu untersuchende Medium – in diesem Fall also das Graphitverbrennungssystem – innerhalb des aus einer Dreispiegelkonstruktion bestehenden Resonators eines selbstgebauten quasi-cw (*continuous wave*) Farbstofflasers (s. Abb. 4.7).

Ein Argonionenlaser (Innova 90-6, Coherent) pumpt bei einer Wellenlänge von 514,5 nm

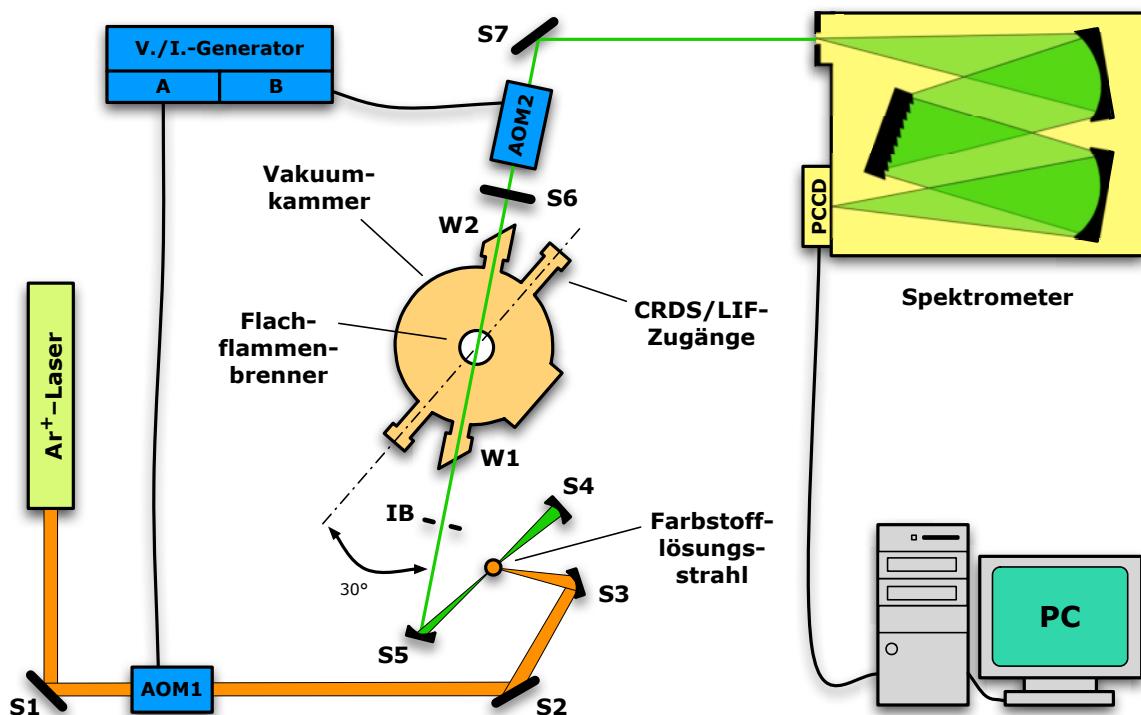


Abbildung 4.7. Schematische Darstellung des Aufbaus für die NH_2 -Konzentrationsmessungen mit Hilfe der ICLAS. S: Spiegel, AOM: akusto-optischer Modulator, IB: Irisblende, W: Fenster, PCCD: Photodiodenmatrix.

den selbstgebauten Farbstofflaser, der mit dem Laserfarbstoff Rhodamin 6G in Ethylenglykol betrieben wird. Die Pumpleistung wurde üblicherweise auf einen Wert von 0,9–1,2 W eingestellt, d. h. 200–300 mW über der Betriebsschwelle des Farbstofflasers. Der Durchmesser (FWHM, *full width half maximum*) des Farbstofflaserstrahls, der die räumliche Auflösung der ICLAS diktiert, wurde mit einer 2D-CCD (*charge-coupled device*)-Kamera (Sensicam SVGA, PCO CCD Imaging) gemessen, die entlang des Strahlengangs des Laserstrahls ausgerichtet war, der den Resonator durch den Spiegel S6 verläßt. Anhand der bekannten Bildpunktgröße der CCD-Kamera wurde ein Strahldurchmesser von $\leq 600 \mu\text{m}$ bestimmt (s. Abb. 4.8).

Der Strahl des Argonionenlasers wird mit Spiegel S1 durch den ersten akusto-optischen Modulator AOM1 (AFM-402, IntraAction) gelenkt, der den Laserstrahl mit einer Frequenz

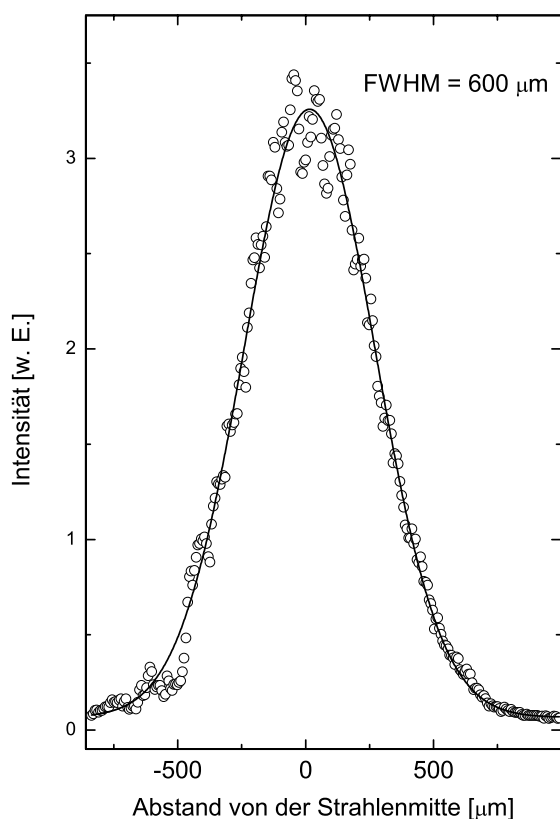


Abbildung 4.8. Ein typisches, räumliches Profil des ICLAS-Farbstofflaserstrahls. Die durchgezogene Linie stellt den besten Gauß-Fit durch die experimentell ermittelten Punkte dar.

von 33,3 bzw. 50 kHz unterbricht. Dieser periodisch gepulste Laserstrahl pumpt über Spiegel S3 den Farbstofflösungsstrahl, der aus einer feinen Düse austritt und als laserndes Medium innerhalb des astigmatisch kompensierten, gefalteten Resonators (S4–S6) dient. Die Konkavspiegel S4 und S5 haben einen Krümmungsradius von 75 mm, wohingegen der Auskoppelspiegel S6 planar ist. Die Gesamtlänge des Farbstofflaserresonators beträgt 156 cm. Die optischen Zugänge für die ICLAS sind in einem Winkel von 30° zu denen für die CRDS bzw. LIF-Spektroskopie angebracht. Der Graphitverbrennungsreaktor befindet sich innerhalb dieses Resonators und ist durch die beiden je 12,6 mm dicken Quarzfenster W1 und W2, die im Brewsterwinkel angeordnet und, um Interferenzstörungen zu minimieren, mit einem Keilwinkel von 1° versehen sind, von der übrigen Apparatur isoliert. Die Irisblende IB dient zur Feinab-

stimmung der Wellenlänge (s. Erläuterung Kapitel 3.2.1, Seite 49).

Der zweite akusto-optische Modulator AOM2 (AFM-40, IntraAction) gibt nach der Generierungszeit t_g (*generation time*) – gemessen ab dem Zeitpunkt, zu dem AOM1 den Pumpstrahl „abschaltet“ – den Ausgang des Farbstofflasers für das Zeitintervall Δt frei. Durch die Wahl von t_g definiert man also die mittlere Modenlebensdauer, die angibt, wie lange eine Mode im Mittel in dem Multimode-Laser oszilliert. Über die je nach Meßbedingungen verwendeten Einstellungen informiert Tab. 4.2.

Die Synchronisation der beiden akusto-optischen Modulatoren wird mit Hilfe eines digitalen Verzögerungs/Impuls-Generators (Modell 9650, Princeton Applied Research bzw. Modell 555, Berkeley Nucleonics) bewerkstelligt.

Die Spektren werden mit einem hochauflösenden 1 m-Spektrometer (mit einem He-Ne-Laser gemessene spektrale Auflösung = 0,003 nm; 1000 M, SPEX) analysiert. In diesem Gerät wird der Laserstrahl durch ein Echelette-Gitter mit 100 Linien pro mm, das entweder in der 28ten oder 29ten Ordnung benutzt wird, dispergiert und von einer aus 2048 Elementen bestehenden Photodiodenmatrix (PCCD, *photodiode charge-coupled device*; LS-2000, Alton) detektiert. Die Belichtungszeit liegt bei 300 ms, was eine Mittelung über 2.000 bzw. 5.000 Spektren erlaubt. Die Daten werden von der Photodiodenmatrix zur weiteren Verarbeitung und Sicherung an einen PC mit Datenaufnahmekarte (PMC-GPIB, National Instruments) gesendet, wo noch einmal 50 dieser Signale gemittelt werden.

Das Hintergrundsignal der Photodiodenmatrix (weniger als 1–2 % des Gesamtsignals) wird während der Übertragung für jede Belichtungsperiode von dem eigentlichen Signal subtrahiert. Das ICLAS-Intensitätsspektrum beinhaltet dann allerdings neben den NH₂-Linien immer noch einige spektrale Merkmale der atmosphärischen Absorption (hauptsächlich die Obertonspektren von Wasser), die spektrale Modulation der Laserverluste sowie die Interferenzen, die durch das planare Fenster der Photodiodenmatrix verursacht werden. Deswegen wird das Rohspektrum durch ein Referenzspektrum, das ohne die

Flammen- stöchiometrie	Frequenz(AOM1) [kHz]	t_g [μ s]	Δt [μ s]	Belichtungsdauer [ms]	PCCD-Signal- mittelung
$\Phi = 1,0$	33,3	20	5	300	50
$\Phi = 1,5$	50,0	10	5	300	50

Tabelle 4.2. Einige essentielle Einstellungsparameter der ICLAS-Messungen.

Zudotierung von NO zur Flamme aufgenommen wurde, dividiert, um ein Spektrum zu erhalten, das frei von den obengenannten Störungen und Fremdsignalen ist.

Das Auslesen der Meßdaten und das Anpassen der verschiedenen Meßparameter wird wieder mit einem mit der Software LabView (Version 5.1.1, National Instruments) geschriebenen Programm realisiert. Die Bedienungsoberfläche dieses Programms ist in Abb. 4.9 abgebildet. Die Motoren der Brennerhalterung werden mit einem separaten Programmmodul gesteuert.

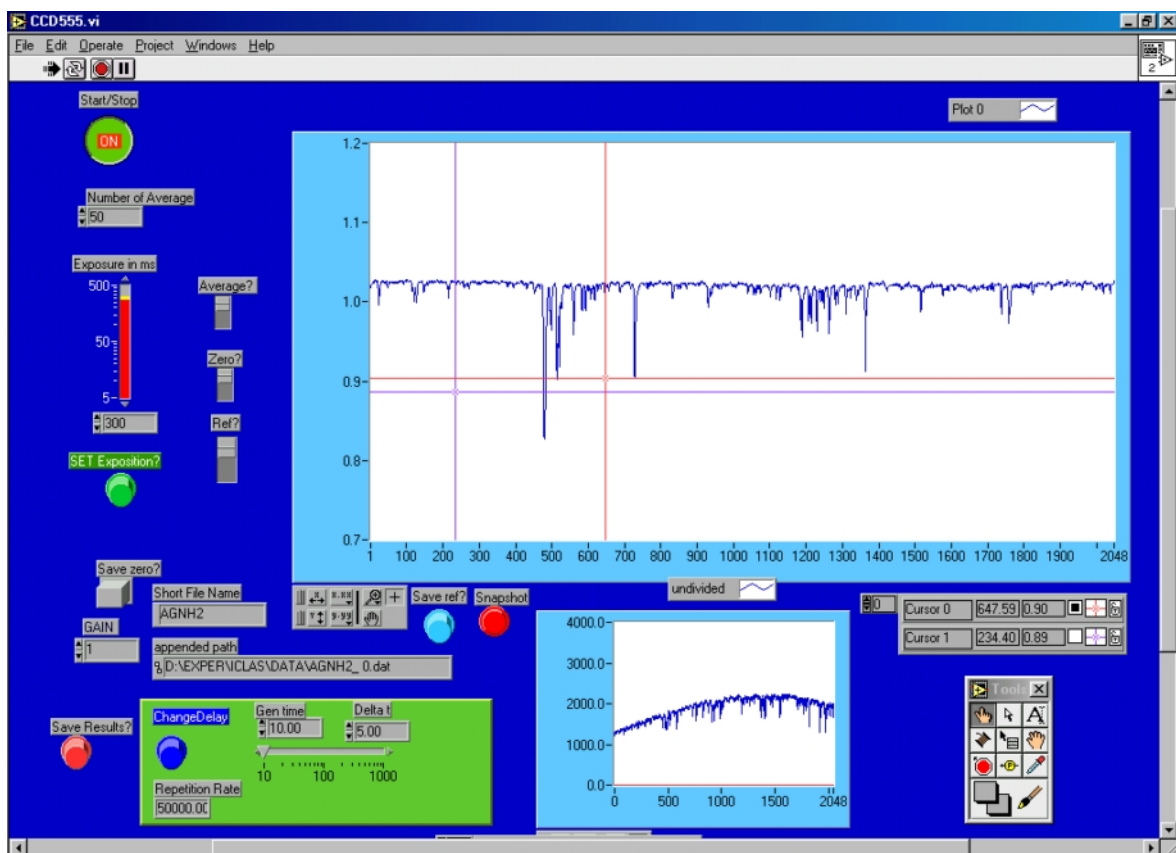


Abbildung 4.9. Bedienungsoberfläche des auf LabView basierenden Steuerungs- und Datenaufnahmeprogramms für die ICLAS-Messungen mit den typischen Einstellungen für die fette ($\Phi = 1,5$) 4 kPa- $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{NO}$ -Flamme.

Zu sehen ist ein Spektrum um die $^{\text{P}}\text{Q}_{1,\text{N}}(7)$ -Linie des NH_2 -Radikals.

4.4 LIF-Lasersystem

Die Rotationstemperatur der OH-Radikale wurde mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie bestimmt. Dazu wird – analog zu den CRDS-Messungen – ein Farbstofflaser (ND 60, Continuum) von der zweiten Harmonischen (532 nm) eines gepulsten Nd:YAG Lasers (Surelite I-10, Continuum) mit installiertem SHG (*second harmonic generator*) mit einer Wiederholungsrate von 10 Hz gepumpt. Die Pumpenergie der zweiten Harmonischen des Nd:YAG Lasers Surelite I-10 liegt bei etwa 200 mJ bei einer Pulsdauer von 4 bis 6 ns und einer Linienbreite von 1 cm^{-1} .

In diesem Fall wird der ND 60 allerdings mit dem Laserfarbstoff DCM in Methanol in einem Abstimmbereich um 614 nm betrieben. Der von dem Farbstofflaser emittierte Strahl wird von dem KDP-Kristall SHG (s. Abb. 4.10) frequenzverdoppelt und nach dem Durchlaufen eines Filters F (U-340, Edmund Optics), zweier Irisblenden und zweier Linsen ($f = 100 \text{ mm}$, LA 4380 Quarzglas, Thorlabs) durch Spiegel S4 in die Vakuumkammer eingekoppelt. Die Energie des Farbstofflaserstrahls wurde auf 150–200 nJ eingestellt und lag

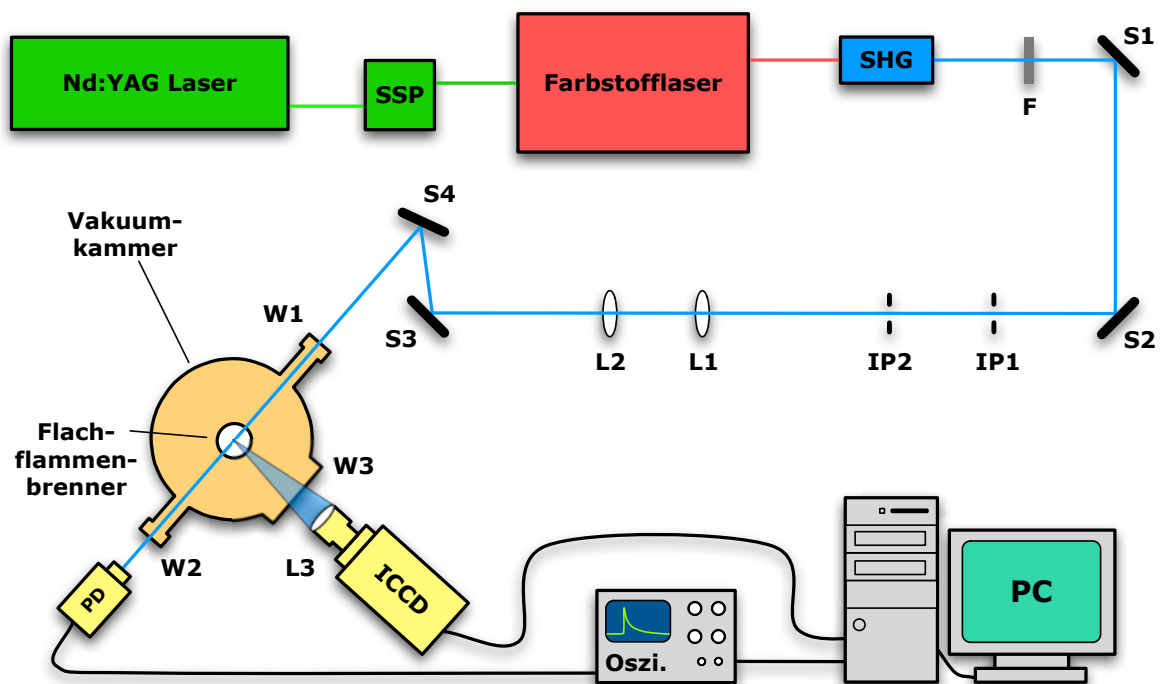


Abbildung 4.10. Schematische Darstellung des Aufbaus für die OH-Thermometriemessungen mit Hilfe der LIF-Spektroskopie. SHG: Frequenzverdopplungskristall (*second harmonic generator*), F: Filter, S: Spiegel, IB: Irisblende, L: Linse, W: Fenster, PD: Photodiode, ICCD: signalverstärkte CCD-Kamera (*intensified charge-coupled device*).

somit im linearen Bereich, wie eine Signallinearitätsmessung, die mit einer Photodiode (PD10, Ophir) durchgeführt wurde, belegt (s. Abb. 5.13 auf Seite 86).

Die optischen Zugänge des Graphitverbrennungsreaktors sind mit zwei Quarzfenstern W1 und W2 verschlossen. Zur Visualisierung und Aufzeichnung der Intensität des Anregungslasers wird eine Photodiode (Thorlabs) verwendet, deren Signal von einem Oszilloskop (350 MHz, 1 GS/s, Waverunner LT262, LeCroy) digitalisiert wird, um die Spektren später Meßpunkt für Meßpunkt bezüglich der Energiefluktuationen korrigieren zu können.

Das OH-LIF-Signal wird orthogonal zum Anregungslaserstrahl durch Fenster W3 (VP-300QZ, MDC Vacuum products) von der UV-Linse L3 ($f = 50$ mm, Hamamatsu) gesammelt und von einer signalverstärkten CCD-Kamera (*intensified charge-coupled device*, ICCD; PI-MAX, Princeton Instruments) detektiert.

Bei der Detektion mit Hilfe einer ICCD-Kamera trifft ein Fluoreszenzphoton auf die Verstärkerphotokathode und erzeugt dadurch ein Photoelektron, das aufgrund seiner negativen Ladung über eine Lücke zu der Oberfläche der Mikrokanalplatte beschleunigt wird. Das Elektron tritt in einen der Mikrokanäle ein und wird dort sukzessive bei Stößen mit der Wand durch Herausschlagen weiterer Elektronen verstärkt. Wenn das Elektronenpaket den Mikrokanal verläßt, wird es über eine weitere Lücke beschleunigt und trifft auf einen Phosphorschirm. Die kinetische Energie des Elektronenpakets wird durch den Phosphor in sichtbare Photonen konvertiert, die dann durch eine Glasfaserleitung zum ladungsgekoppelten Bauelement (*charge-coupled device*, CCD) weitergeleitet werden.

Da der Verstärker wie ein sehr schneller Verschuß wirkt, ist es durch die Wahl eines schmalen Detektionsfensters (üblicherweise 20 ns), das unmittelbar nach dem Laserpuls beginnt, möglich, das Fluoreszenzsignal ohne Streulicht aufzunehmen. Deswegen ist es bei der Verwendung einer ICCD-Kamera nicht notwendig, die Fluoreszenz spektral zu filtern. Ein weiterer Vorteil dieser Art der Detektion ist, daß das LIF-Signal in der radialen Richtung räumlich aufgelöst werden kann.

Für die Ansteuerung des Farbstofflasers, das Auslesen der ICCD-Kamera und des Oszilloskops, deren zeitliche Koordination sowie die Steuerung der Motoren der Brennerhalterung werden mit der Software LabView (Version 6.1, National Instruments) geschriebene Programme verwendet. Die Bedienungsoberfläche des Programmoduls zur Eingabe der LIF-Meßparameter ist in Abb. 4.11 abgebildet.

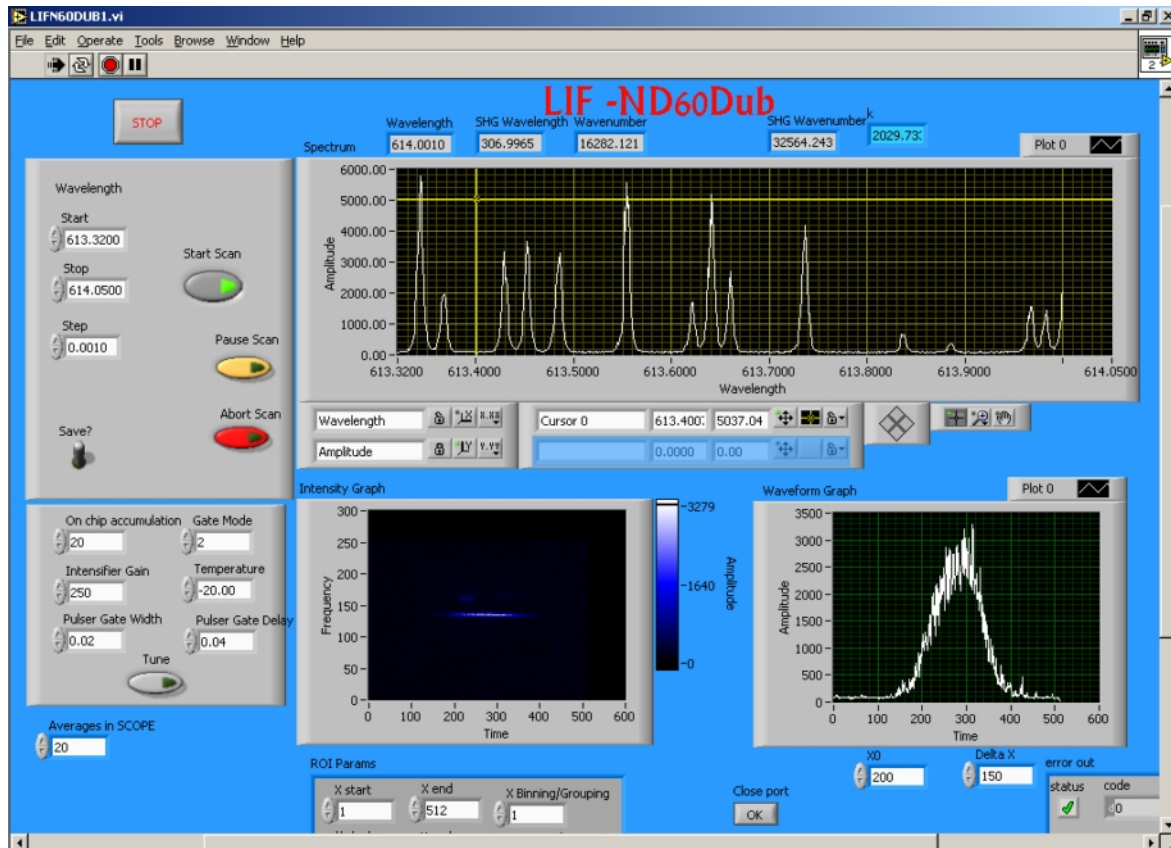


Abbildung 4.11. Bedienungs­oberfläche des auf LabView basierenden Steuerungs- und Daten­aufnahmeprogramms für die LIF-Thermometriemessungen mit den typischen Einstellungen. Zu sehen ist ein OH-Spektrum in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-H₂/O₂/NO-Flamme. In dem Intensitätsgraphen links unten ist der Laserstrahl als helle Linie zu erkennen.

5 Experimente und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Experimente und die dafür notwendigen Vorbereitungen sowie die dadurch erhaltenen Ergebnisse detailliert geschildert.

Zuerst wurden relative CN-Konzentrationsprofile mit Hilfe der *cavity ring-down spectroscopy* (CRDS), dann relative NH₂-Konzentrationsprofile mittels der *intracavity laser absorption spectroscopy* (ICLAS) gemessen. Nach der Erstellung von Temperaturprofilen mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)-Thermometrie an OH-Radikalen konnten aus den experimentell ermittelten Werten absolute Radikalkonzentrationsprofile berechnet werden.

Alle Messungen wurden jeweils für zwei Stöchiometrien, $\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$, sowie für drei verschiedene Abstände zwischen Graphitsubstrat und Brenner, 15, 20 und 25 mm, durchgeführt. Die Konzentrationen wurden als Funktion des Abstandes zur Graphitsubstratoberfläche entlang der Mittelachse des Brenners (s. Abb. 4.1, S. 56) vom Graphitsubstrat ausgehend in Richtung des Brenners, d. h. von oben nach unten, aufgenommen.

5.1 Materialien

5.1.1 Gase

Über die bei den Experimenten verwendeten Gase und deren Reinheiten gibt Tab. 5.1 Auskunft. Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoffmonoxid wurden als Brenn- und Dotierungsgase eingesetzt. Methan wurde für die Pilotflamme zum Zünden des Brenners und Stickstoff zum Spülen der hochreflektierenden Spiegel bzw. der Fenster benutzt, um zu verhindern, daß diese während der Experimente durch Verbrennungsprodukten verunreinigt werden.

Gas	Typ	Reinheit	Bezugsquelle
H ₂	5.0	> 99,999 Vol.-%	Maxima
O ₂	2.5	> 99,5 Vol.-%	Maxima
NO	2.9	> 99,9 Vol.-%	Maxima
CH ₄	2.5	> 99,5 Vol.-%	Maxima
N ₂	3.5	> 99,95 Vol.-%	Maxima

Tabelle 5.1. Auflistung der bei den Experimenten eingesetzten Gase.

5.1.2 Graphit

Die quadratischen Graphitsubstrate mit den Maßen $32 \times 32 \times 2$ mm wurden aus einem Block Graphit des Typs R 8340 (im industriellen Einsatz als „wirtschaftliche Schruppmarke“ bezeichnet) der Firma SGL Carbon GmbH zurechtgeschnitten. In Tab. 5.2 sind die technischen Daten des Materials aufgeführt.

Dichte	Porosität	Korngröße	Porengröße	Permeabilität	Härte Rockwell B
[g cm ⁻³]	[%]	[μm]	[μm]	[cm ² sec ⁻¹]	
1,72	15	15	2	15×10^{-2}	80 HR 10/100
Biegefestigkeit	Elastizitätsmodul	Widerstand	Wärmeleitfähigkeit	Wärmeausdehnung	Aschewert
[N mm ⁻²]	[kN mm ⁻²]	[μΩ m ⁻¹]	[W m ⁻¹ K ⁻¹]	(20–200 °C) [K ⁻¹]	[%]
45	10,5	12	90	$2,9 \times 10^{-6}$	0,2

Tabelle 5.2. Technische Daten des für die Experimente verwendeten Graphits.

5.2 Vorbereitungen

5.2.1 Gashandhabung

Die Gasflüsse der Brenn- (H₂ und O₂) und Dotierungsgase (NO) wurden jeweils von kalibrierten Massenflußreglern (MFC 1259 bzw. 1179, MKS Instruments) gesteuert. Der Gesamtfluß der Gase betrug 3054 sccm und die Gasaustrittsgeschwindigkeit 4,03 m s⁻¹. Es wurden zwei unterschiedliche Stöchiometrien verwendet, über deren genaue Zusammensetzung Tab. 5.3 informiert.

Stöchiometrie	H ₂	O ₂	NO	Gesamtfluß	Gasaustrittsgeschwindigkeit	Druck
Φ	[SLM]	[SLM]	[SLM]	[SLM]	[m/s]	[Torr]
1,0	2,0 (65,5 %)	1,0 (32,7 %)	0,054 (1,8 %)	3,054	4,03	30
1,5	2,25 (73,7 %)	0,75 (24,6 %)				(= 4 kPa)

Tabelle 5.3. Gasflüsse der stöchiometrischen und fetten Flamme.

Das Stickstoffmonoxid muß vor Einleitung in den Massenflußregler von NO_2 -Spuren gereinigt werden, weil schon geringe Mengen an NO_2 -Verunreinigungen starke Absorption verursachen, die alle anderen Signale überdecken kann. Deswegen wurde das Gas in einer Kupferrohrleitung durch zwei Spiralen, die sich jeweils in einer Aceton/Trockeneis-Kühlfalle ($\sim 213 \text{ K}$) befanden, und durch einen dazwischengeschalteten Röhrenofen (773 K) geleitet (s. Abb. 5.1). Um zu verhindern, daß der bei der Reduktion des NO_2 entstehende Kupferoxidstaub die Gasleitungen verunreinigt und die Massenflußregler verstopft, wurde ein Filter zwischen Röhrenofen und zweiter Kühlfalle eingebaut.

Die freie (d. h., ohne die Gegenwart des Graphitsubstrats mit einzubeziehen) und undotierte Knallgasflamme wurde von O. Deutschmann *et al.* mit dem eindimensionalen Mix-Fla-Code [WARNATZ 97] simuliert [PEITER 04]. Die Temperatur- und Konzentrationsprofile der Spezies, die von dem Simulationscode berücksichtigt werden können, sind in Abb. 5.2 dargestellt. Neben der eindimensionalen Flammengeometrie wurden folgende Ausgangsparameter festgelegt:

- Druck = 30 Torr (= 4 kPa);
- Gaseinlaßtemperatur = 293 K;
- Gaseinströmungsgeschwindigkeit = $4,03 \text{ m s}^{-1}$;
- Sintermatrixdurchmesser = 2 cm.

Für die H_2 - und O_2 -Flüsse wurden die in Tab. 5.3 aufgeführten Werte angegeben. Bei den Berechnungen wurde zusätzlich der Einfluß der Thermodiffusion mit einbezogen.

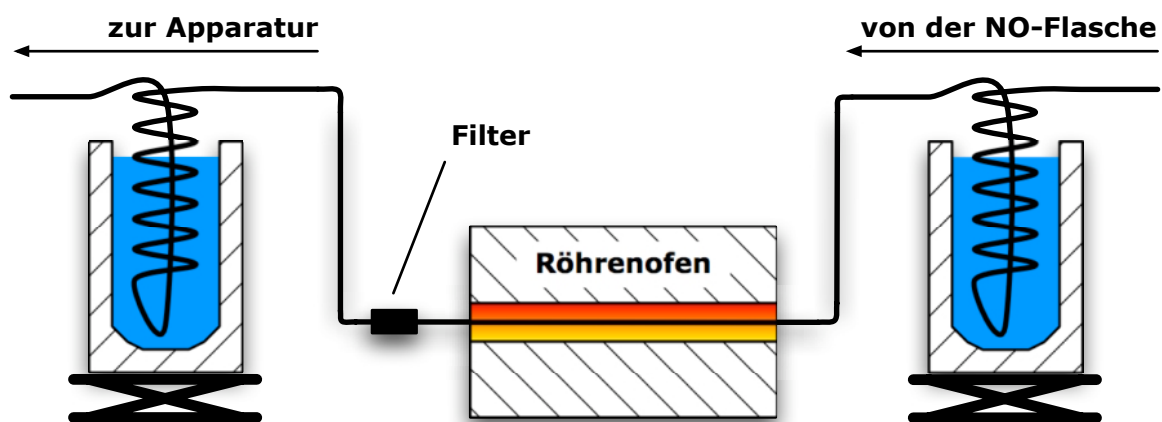


Abbildung 5.1. Aufbau zur Reinigung des eingesetzten Stickstoffmonoxids.

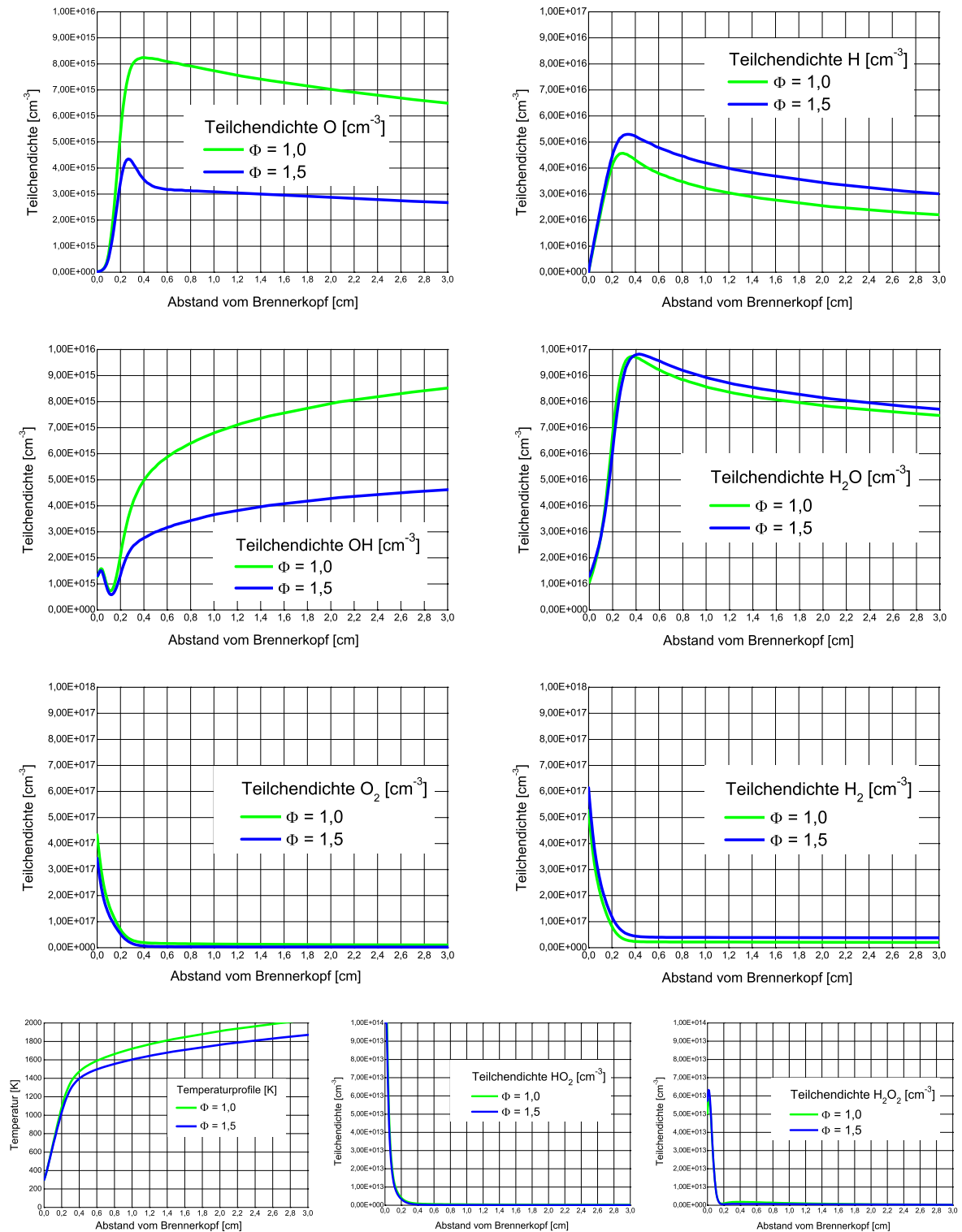


Abbildung 5.2. Mit Hilfe des MixFla-Codes berechnete Konzentrations- und Temperaturprofile der freien und undotierten Knallgasflammen bei einem Druck von 30 Torr (= 4 kPa).

5.2.2 Ausrichten des Graphitsubstrats und des Brenners

Aufgrund der Änderungen, die durch Justage und/oder die täglich erforderliche Optimierung der verwendeten Lasersysteme hervorgerufen werden, kann die Lage der während des Experiments ansonsten fixen optischen Achse von Tag zu Tag um 1–2 mm variieren. Außerdem mußte zum Austauschen der Graphitsubstrate jeweils die Vakuumkammer geöffnet, ein Teil des Halterungsmechanismus ausgebaut und dementsprechend im Anschluß Graphitsubstrat und Brenner bezüglich ihrer Position zur optischen Achse wieder neu kalibriert werden.

Zu diesem Zweck wurde vor jeder Messung in der geschlossenen Kammer das Graphitsubstrat über dem Brenner zentriert und zuerst auf der Höhe positioniert, auf der es gerade nicht mehr vom Laserstrahl gestreift, und dann auf der Höhe, auf der der Laserstrahl gerade vollständig durch das Substrat geblockt wurde. Die Mittelwerte der bei diesen beiden Positionen auf der Skala der Graphitsubstrathalterung abgelesenen Werte, quasi die „Mitte“ des Laserstrahls, wurden als Nullpunkt für das Graphitsubstrat definiert.

Analog wurde die Nullpunktposition des Brenners ermittelt, so daß die zur optischen Achse relativen Abstände zu jeder Zeit mit einer Genauigkeit von $\pm 1/64$ mm (Brenner) bzw. $\pm 0,25$ mm (Graphitsubstrat) reproduzierbar eingestellt werden konnten.

Das quadratische Graphitsubstrat wurde so angebracht, daß der Laserstrahl darunter von der einen Seitenmitte zu der Mitte der gegenüberliegenden Seite verlief, d. h., die Wegstrecke entlang des Graphitsubstrats betrug dementsprechend 32 mm.

5.2.3 Zünden des Brenners

Zum Zünden des Brenners wurde die Graphitsubstrathalterung zur Seite gedreht und der Zündmechanismus, der im wesentlichen aus einem Edelstahlrohr mit eingebautem Funken-generator besteht, soweit in die Vakuumkammer geschoben, bis sich die Öffnung in einer Entfernung von etwa 5 cm über der effektiven Sintermatrixoberfläche befand.

Die evakuierte Kammer wurde durch den Brenner mit reinem Sauerstoff geflutet, bis ein Druck von 80 Torr erreicht war (der Schwellwert der automatischen Druckregulierung liegt zu diesem Zeitpunkt bei 100 Torr). Dann wurde die Methan-Pilotflamme gezündet und der schwache Stickstoffstrom (100 sccm) zum Schutz der hochreflektierenden Spiegel

bzw. der Fenster eingestellt. Unmittelbar nach dem Öffnen der Wasserstoffleitung entzündete die Pilotflamme die Knallgasflamme, die durch das Zudotieren von Stickstoffmonoxid sichtbar wurde. Schließlich wurde der Zündmechanismus wieder aus der Mitte der Vakuumkammer herausgezogen, der Graphitsubstrathalter in die zuvor kalibrierte Position eingedreht, der Brenner auf Meßhöhe gefahren und der Druck im Innern des Reaktors langsam auf 30 Torr reduziert.

Nach etwa 15 Minuten, in denen sich das System temperierte, konnte mit den Experimenten begonnen werden.

5.3 CN-Radikale

Das CN-Radikal kann sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Bereich beobachtet werden, in dem es entweder im roten $A^2\Pi \leftarrow X^2\Sigma^+$ - oder im ultravioletten $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ -Spektralsystem angeregt wird. Die meisten Messungen in Flammen werden unter Verwendung des ultravioletten $B \leftarrow X$ -Systems durchgeführt, da die Intensitäten der $B \leftarrow X$ -Übergänge höher sind als die des $A \leftarrow X$ -Systems.

5.3.1 Nachweis mittels CRDS

Die Konzentrationsprofile der CN-Radikale wurden mit Hilfe der *cavity ring-down spectroscopy* (CRDS) erstellt. Bei der CRD-Spektroskopie handelt es sich um eine hochempfindliche Absorptionsmessung über die Abklingzeit eines schmalbandigen Laserpulses, der in einen optischen Resonator eingekoppelt wurde. Das Absorptionsmedium wird also vielfach von dem Laserpuls durchlaufen, so daß sich eine äquivalente Absorptionsstrecke ergibt, welche sich aus der Anzahl der Umläufe innerhalb des Resonators berechnet, die innerhalb der Zeit stattfinden, in der die Intensität des Laserpulses auf den e -ten Teil seiner ursprünglichen Intensität abgeklungen ist. Diese Zeitspanne wird als die Abklingzeit τ bezeichnet. Die CRD-Absorption k entspricht dem reziproken Wert der Abklingzeit.

Zum quantitativen Nachweis der CN-Radikale wurde die Absorption des $P_{1,2}(13)$ -Rotationsübergangs der $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Sigma^+$ (0,0)-Bande bei 388,1 nm angeregt. Dies ist im Potentialdiagramm in Abb. 5.3 schematisch dargestellt.

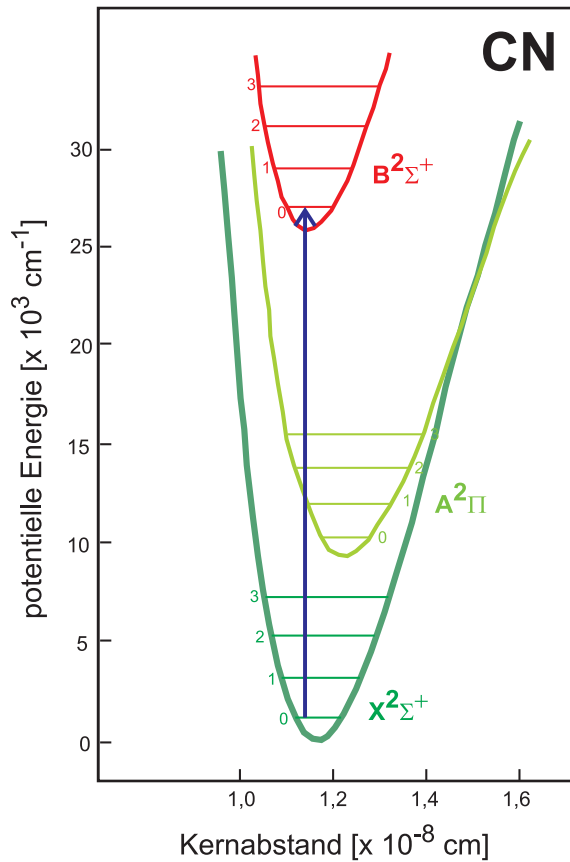


Abbildung 5.3. In dem Potentialdiagramm des CN-Radikals sind der elektronische Grundzustand und die beiden ersten elektronisch angeregten Zustände dargestellt. Der Pfeil verdeutlicht, welche Schwingungsniveaus bei der Anregung der Rotationsübergänge zum Nachweis der CN-Radikale beteiligt sind.

k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, g_I die Entartung des Kernspins, J'' die Rotationsquantenzahl des elektronischen Grundzustandes und e die Euler-Zahl:

$$n_{J''} = \frac{B_{rot} h c}{k_B T} g_I (2J'' + 1) e^{-\frac{B_{rot} h c J''(J''+1)}{k_B T}} \quad (5.1)$$

Aus der Nomenklatur der $P_{1,2}(13)$ -Linie ergibt sich: Die Übergänge gehören zu dem P-Zweig ($\Delta J = -1$, mit $\Delta J = J' - J''$) aus dem Rotationsniveau $K'' = 13$ des elektronischen

Die $P_{1,2}(13)$ -Linie wurde gewählt, weil sie eine geringe Temperaturabhängigkeit der Grundzustandsbesetzung besitzt (s. weiter unten) und somit der Fehler, der über die experimentell ermittelten Temperaturen mit einfließt, möglichst klein gehalten wird.

Zudem ist die $P_{1,2}(13)$ -Linie auch bei schlechteren Signal/Rausch-Verhältnissen noch gut von benachbarten Signalen zu unterscheiden und verfügt über eine noch genügend große Signalintensität, wenn Konzentrationen in größerer Entfernung vom Graphitsubstrat detektiert werden sollen.

Nachteilig ist, daß diese Linie, wie auch alle anderen Linien um 388 nm, nicht vollständig spektral aufgelöst werden kann; es handelt sich eigentlich um die beiden Übergänge $P_1(13)$ und $P_2(13)$.

Die Temperaturabhängigkeit einer Rotationsbesetzungsverteilung wird von Gl. 5.1 beschrieben [ECKBRETH 96]; darin ist $n_{J''}$ die Besetzung des jeweiligen Rotationsniveaus, h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, B_{rot} die Rotationskonstante des elektronischen Grundzustandes,

Grundzustandes mit der Rotationsquantenzahl des Grundzustands $J'' = N'' + 0,5$ (für Index = 1) bzw. $J'' = N'' - 0,5$ (für Index = 2). $(2J'' + 1)$ ist die Entartung des Rotationsniveaus N'' . Daraus ergibt sich für $P_1(13)$: $K = 13 \rightarrow J'' = N'' + 0,5 = 13,5$ und für $P_2(13)$: $K = 13 \rightarrow J'' = N'' - 0,5 = 12,5$. Multipliziert man die mittels Gl. 5.1 berechneten Besetzungszahlen mit Hundert, erhält man die prozentualen Besetzungsverteilungen der CN-Radikale im elektronischen Grundzustand, die sich im Schwingungsniveau $\nu = 0$ und im Rotationsniveau $J'' = 12,5$ bzw. $13,5$ befinden (s. Abb. 5.4).

In Abb. 5.5a ist ein typisches CRD-Absorptionsspektrum zu sehen, das den Bandenkopf und einen Großteil der Linien des P-Zweigs abdeckt. Es wurde in der fetten $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme ($\Phi = 1,5$) 2 mm unter der Graphitsubstratoberfläche bei einem Abstand von 15 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner mit einer Auflösung von 0,001 nm gemessen.

Die mit dem Stern markierte Linie ist der $P_{1,2}(13)$ -Rotationsübergang der $\text{B}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Sigma^+$ (0,0)-Bande, der bei 388,1 nm angeregt und zur Erstellung der Konzentrationsprofile verwendet wurde.

Darunter, in Abb. 5.5b, ist ein simuliertes Spektrum gezeigt, das mit Hilfe des Programms LIFBASE [LUQUE 96] für eine Gastemperatur von 1.500 K berechnet wurde. Das gemessene Spektrum stimmt hervorragend mit dem berechneten überein.

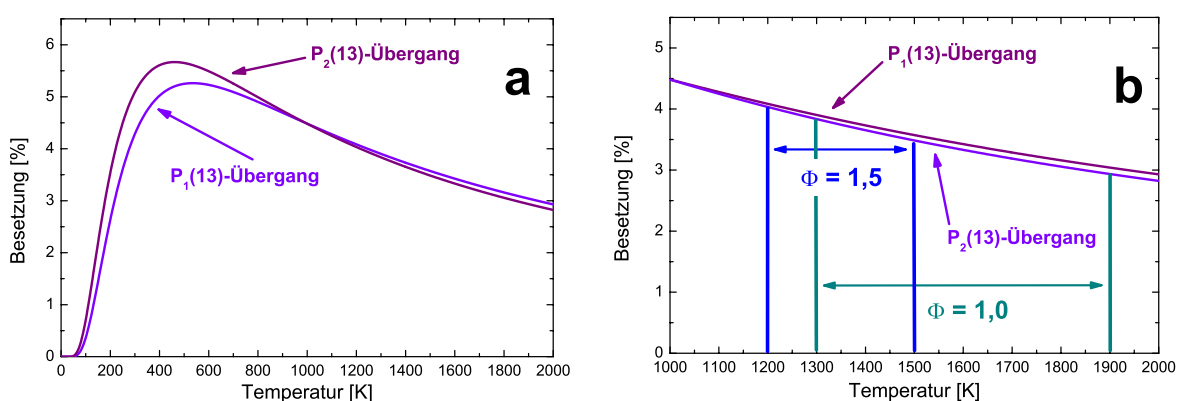


Abbildung 5.4. Prozentuale Besetzungsverteilung des $N = 13$ -Rotationszustandes im Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$) des elektronischen Grundzustandes ($\text{X}^2\Sigma^+$) der CN-Radikale als Funktion der Temperatur **(a)** über den gesamten Temperaturbereich der Knallgasflammenmodellierung (s. Abb. 5.2) bzw. **(b)** über den Temperaturbereich der oberflächennahen Gasphase, in der die CN-Radikale nachgewiesen werden konnten.

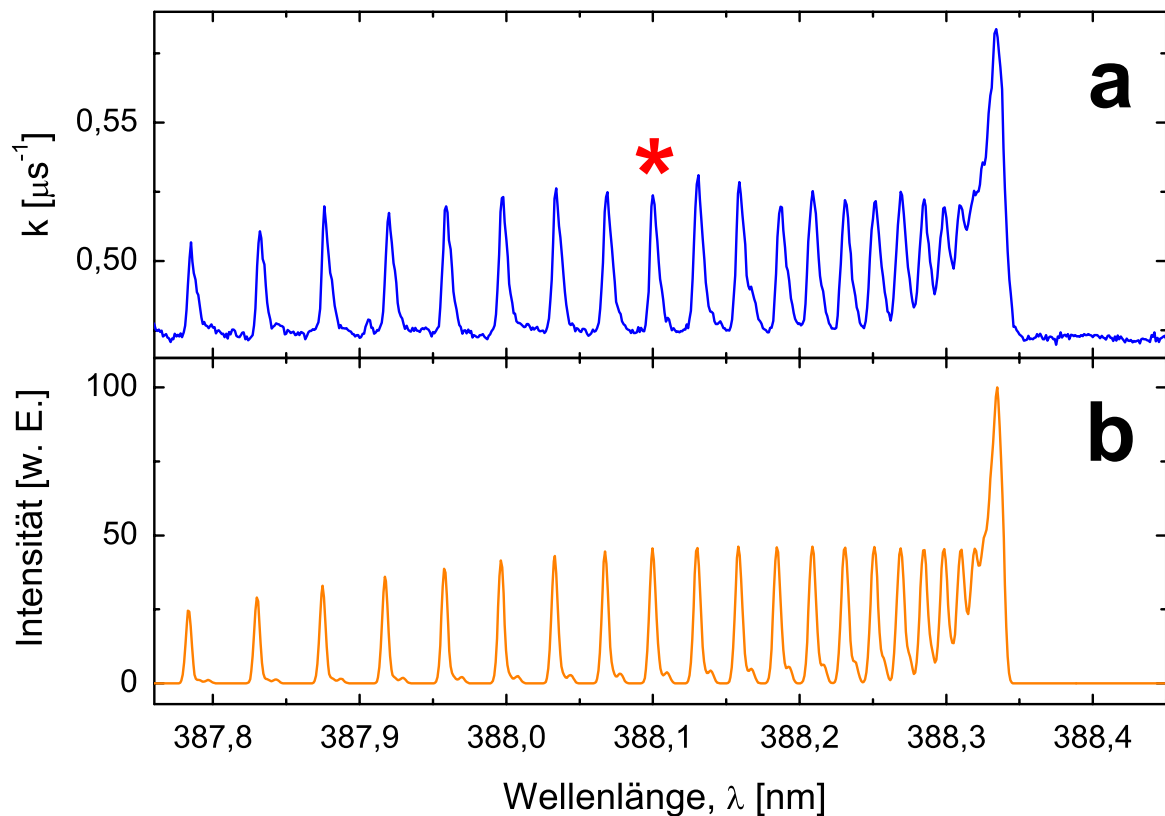


Abbildung 5.5. (a) Ein typisches *cavity ring-down*-Spektrum des CN-Radikals (Auflösung: 0,001 nm) um 388 nm, gemessen bei einem Abstand von 15 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner, 2 mm unter der Graphitoberfläche in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme im Vergleich zu (b) einer LIFBASE-Simulation für eine Gasphasentemperatur von 1.500 K. Die P_{1,2}(13)-Linie, die zur Erstellung der Konzentrationsprofile verwendet wurde, ist mit einem Stern markiert.

Aus den Spektren, die man mit Hilfe der CRDS erhält, kann man direkt absolute Konzentrationen berechnen. Kalibrationsverfahren, wie sie zum Beispiel bei der LIF-Spektroskopie zur Ermittlung absoluter Teilchendichten aufgrund von Stoßlöschungseffekten und/oder unbekanntem Quantenausbeuten notwendig sind, sind bei der CRDS nicht erforderlich. Indem man die Abklingzeit τ statt der Intensität des Lichts, das aus dem Resonator austritt, mißt, wird die Absorptionsmessung in eine Zeitmessung umgewandelt. Dadurch erhält man mit der CRDS ein Spektrum, das unbeeinflusst von Intensitätsschwankungen des Anregungslasers von Puls zu Puls ist, da die Abklingzeit nicht von der Intensität des in den Resonator eingekoppelten Pulses abhängt. Dies wurde experimentell überprüft.

In dem Diagramm in Abb. 5.6 ist das Netto-CRD-Signal Δk des CN-Bandenkopfs gegen die Leistung des Anregungslasers vor Einkopplung in den Resonator aufgetragen.

Wie man sehen kann, sind die Intensitäten der Netto-CRD-Signale innerhalb der Fehlergrenzen der Standardabweichung bei verschiedenen Leistungen des Anregungslasers konstant, d. h., auch im Experiment konnte gezeigt werden, daß die Signalintensität unabhängig von der Intensität des Anregungslasers ist.

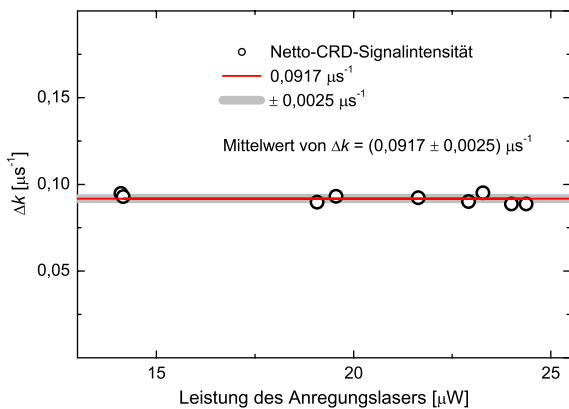


Abbildung 5.6. Das Netto-CRD-Signal Δk des CN-Bandenkopfs in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4kPa-NO/H₂/O₂-Flamme, gemessen 2 mm unter der Graphitoberfläche bei einem Abstand von 20 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner, als Funktion der Anregungslaserleistung vor dem Einkoppeln in den Resonator.

5.3.2 Erstellung relativer CN-Konzentrationsprofile

Zur Erstellung der Konzentrationsprofile für die beiden unterschiedlichen Stöchiometrien und die drei verschiedenen Abstände wurden jeweils Graphitsubstrathalterung und Brenner zusammen bei einem fixen Abstand zueinander (15, 20 oder 25 mm) bezüglich der vertikalen Position zum Anregungslaserstrahl verstellt. Bei diesen Höhenscans entlang der Mittelachse des Brenners wurde für jeden Meßpunkt immer ein Bereich aufgenommen, der sowohl das Signal als auch die Grundlinie enthielt. Es ist wichtig, die Grundlinie an jeder Position zu kennen, weil die Absorptionsverluste sehr gering sind und sich die Abklingzeit des Hintergrunds bei verschiedenen Positionen in der Flamme mit dem Abstand ändern kann.

Ein typisches Ergebnis eines Höhenscans ist in Abb. 5.7 gezeigt. Zu sehen ist, wie sich das CRD-Signal k der P_{1,2}(13)-Linie mit dem Abstand zum Graphitsubstrat ändert. Trägt man die Zahlenwerte der Netto-CRD-Signale Δk gegen den Abstand zum Graphitsubstrat in einem Diagramm auf, erhält man ein relatives Konzentrationsprofil (s. Abb. 5.8).

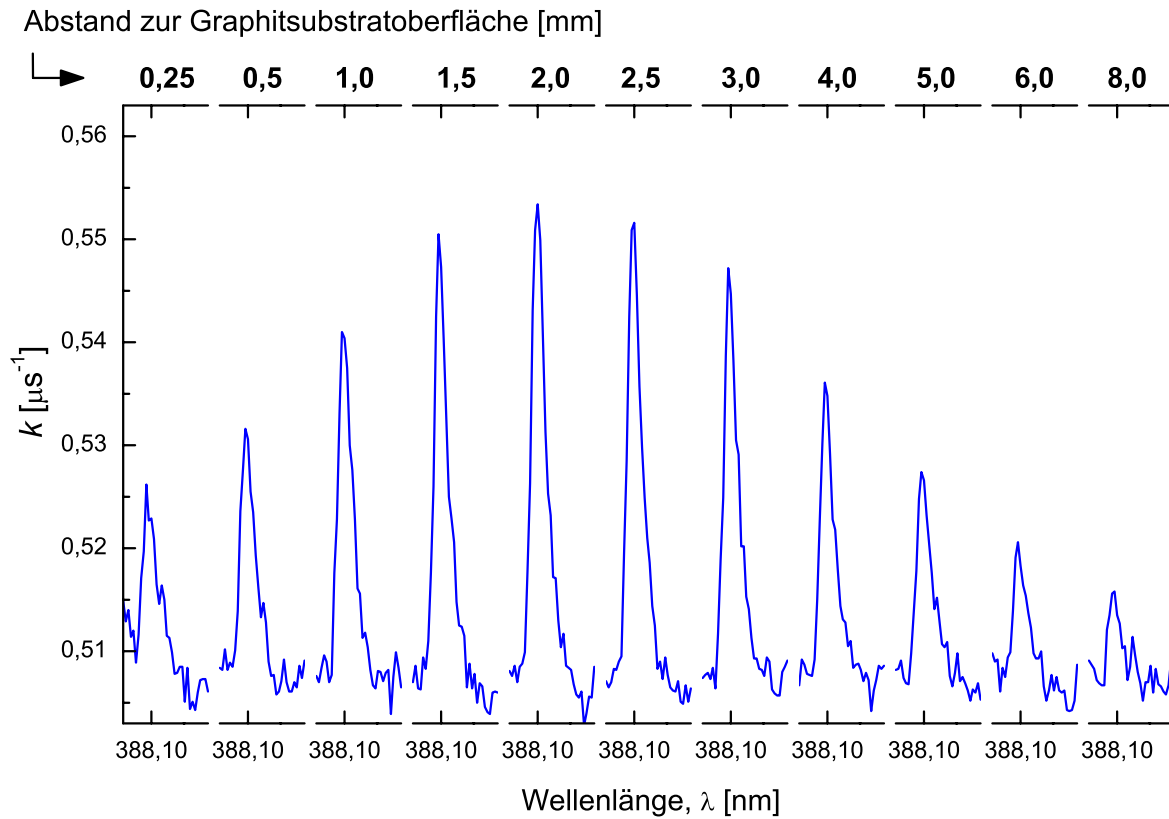


Abbildung 5.7. Das CRD-Signal k der $P_{1,2}(13)$ -Linie in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme, gemessen bei einem fixen Abstand von 20 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner, bei unterschiedlichen Abständen von der Graphitsubstratoberfläche.

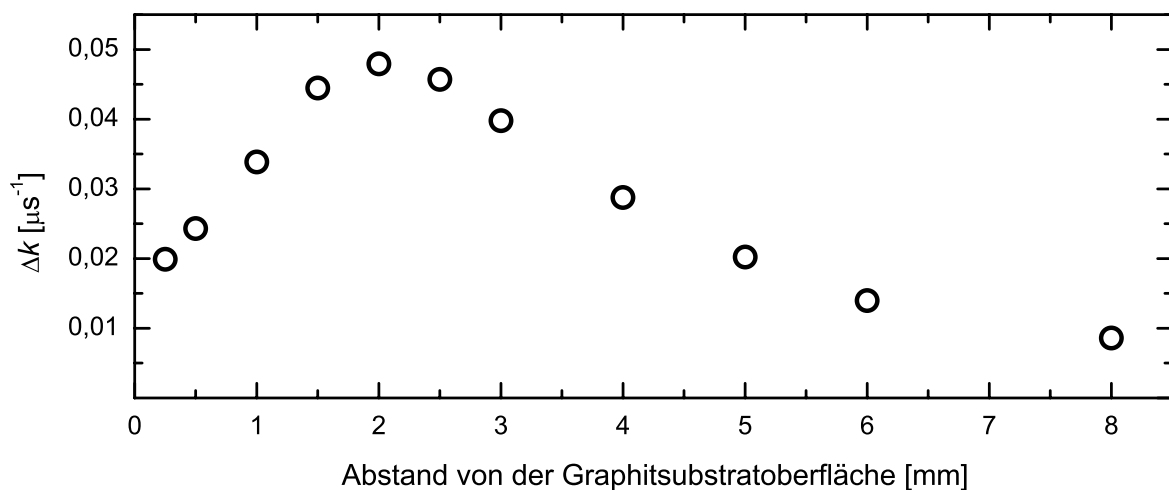


Abbildung 5.8. Das aus den Daten, die in Abb. 5.7 zu sehen sind, resultierende, relative CN-Konzentrationsprofil.

5.4 NH₂-Radikale

Zum Nachweis der NH₂-Radikale wurde die Absorption der ^PQ_{1,N}(7)-Linie in der (0,9,0)←(0,0,0)-Bande des elektronischen $\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ -Übergangs angeregt. Die beiden elektronischen Zustände \tilde{A}^2A_1 und \tilde{X}^2B_1 , die an dem Übergang im sichtbaren Bereich beteiligt sind, resultieren aus der Renner-Teller-Wechselwirkung [DRESSLER 59], d. h., die beiden elektronischen Zustände korrelieren mit dem doppelt entarteten ²Π Zustand des Moleküls in seiner linearen Konfiguration. Weil das Molekül gebogen ist, ist die Π-Entartung angehoben, was zu den weit getrennten Zuständen ²A₁ und ²B₁ mit der C_{2v}-Symmetrie führt. Der Grundzustand ²B₁ ist mit einem Gleichgewichtsbindungswinkel von ~103° gebogen, wohingegen der elektronisch angeregte Zustand ²A₁ quasilinear mit einem Bindungswinkel von ungefähr 145° vorliegt (s. Abb. 5.9) [Dixon 65].

Für die ^PQ_{1,N}(7)-Linie, die bei 16.739,90 cm⁻¹ liegt, wurden u. a. bereits mehrere Messungen des Absorptionskoeffizienten durchgeführt [CHOU 82, KOHSE-HÖINGHAUS 89, VOTSMIEIER 99].

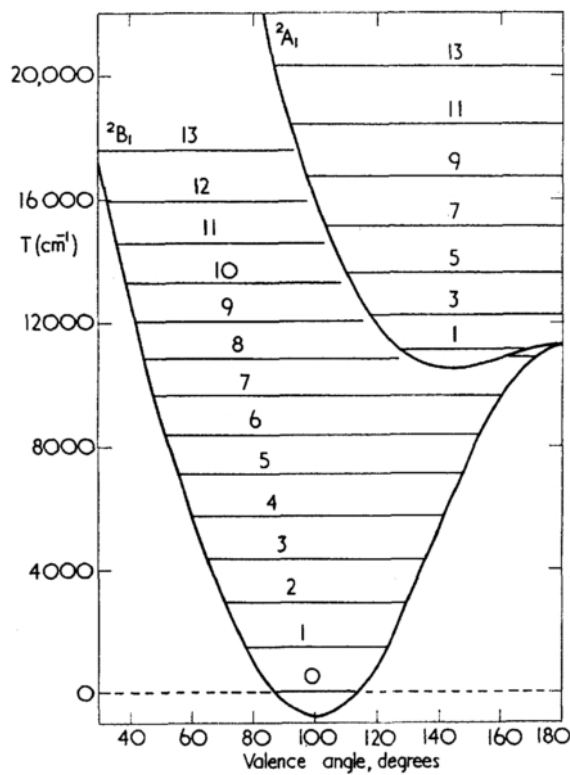


Abbildung 5.9. Berechnete Potentialenergiekurven und Schwingungsniveaus für den ²B₁- und ²A₁-Zustand des NH₂-Radikals.

Die Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands Σ⁻ sind gemäß eines gebogenen Zustands nummeriert, die des elektronisch angeregten Zustands Σ⁺ gemäß eines linearen Moleküls [DIXON 65].

5.4.1 Nachweis mittels ICLAS

Die Konzentrationsprofile der NH₂-Radikale wurden mit Hilfe der *intracavity laser absorption spectroscopy* (ICLAS) erstellt. Bei der ICLA-Spektroskopie handelt es sich ebenfalls um eine hochempfindliche Absorptionsmessung, bei der sich allerdings der Absorber innerhalb des Resonators eines selbstgebaute, breitbandigen Farbstofflasers befindet. Dabei enthält das Rohspektrum $I(\nu, t_g)$ die Änderung gegenüber dem Referenzspektrum $I_e(\nu, t_g)$, die durch einen schmalbandigen Absorber innerhalb des Resonators hervorgerufen wird. Das Absorptionsmedium wird vielfach von dem Anregungslaser durchlaufen, wodurch sich die äquivalente Weglänge L_{eq} ergibt. Diese äquivalente Weglänge, und damit auch die Absorption, nimmt mit der Generierungszeit t_g aufgrund der wachsenden Anzahl der Umläufe innerhalb des Resonators zu.

Die ^PQ_{1,N(7)}-Linie wurde für die Erstellung der NH₂-Konzentrationsprofile ausgewählt, weil sie zum einen ziemlich intensiv ist und zum anderen weder mit Linien anderer NH₂-Rotationsübergänge noch mit Signalen der Obertonspektren von Wasser überlappt.

5.4.2 Erstellung relativer NH₂-Konzentrationsprofile

Die Messungen entlang der Mittelachse des Brenners zur Erstellung der Konzentrationsprofile bei den unterschiedlichen Bedingungen wurden analog zu den CN-Messungen durchgeführt. Die ICLA-Spektroskopie hat allerdings den Vorteil, daß man nicht erst über einen gewissen Bereich scannen muß, um auswertbare Daten zu erhalten, sondern man verfügt aufgrund der breitbandigen Farbstofflaseremission über das gesamte Spektrum.

In Abb. 5.10 sind einige Nettospektren (I/I_e) bei verschiedenen Abständen des Anregungslaserstrahls vom Graphitsubstrat gezeigt. Die Anzahl der Bildpunkte entspricht denen der einzelnen Elemente der Photodiodenmatrix. Um diese Spektren zu kalibrieren, d. h., die Linien den entsprechenden Wellenzahlen zuordnen zu können, verwendet man die wohlbekannt Linien der Obertonspektren von atmosphärischem Wasser, wie sie z. B. in der Datenbank HITRAN [ROTHMAN 98] tabelliert sind. Dies und das Verfahren, wie man das Nettospektrum aus den Rohdaten erhält, ist in Abb. 5.11 demonstriert:

Wie in Abschnitt 4.3 auf Seite 63 bereits erwähnt, beinhaltet das experimentelle Rohspektrum $I(\nu, t_g)$ neben den NH₂-Absorptionslinien auch noch andere Fremd- bzw. Störsi-

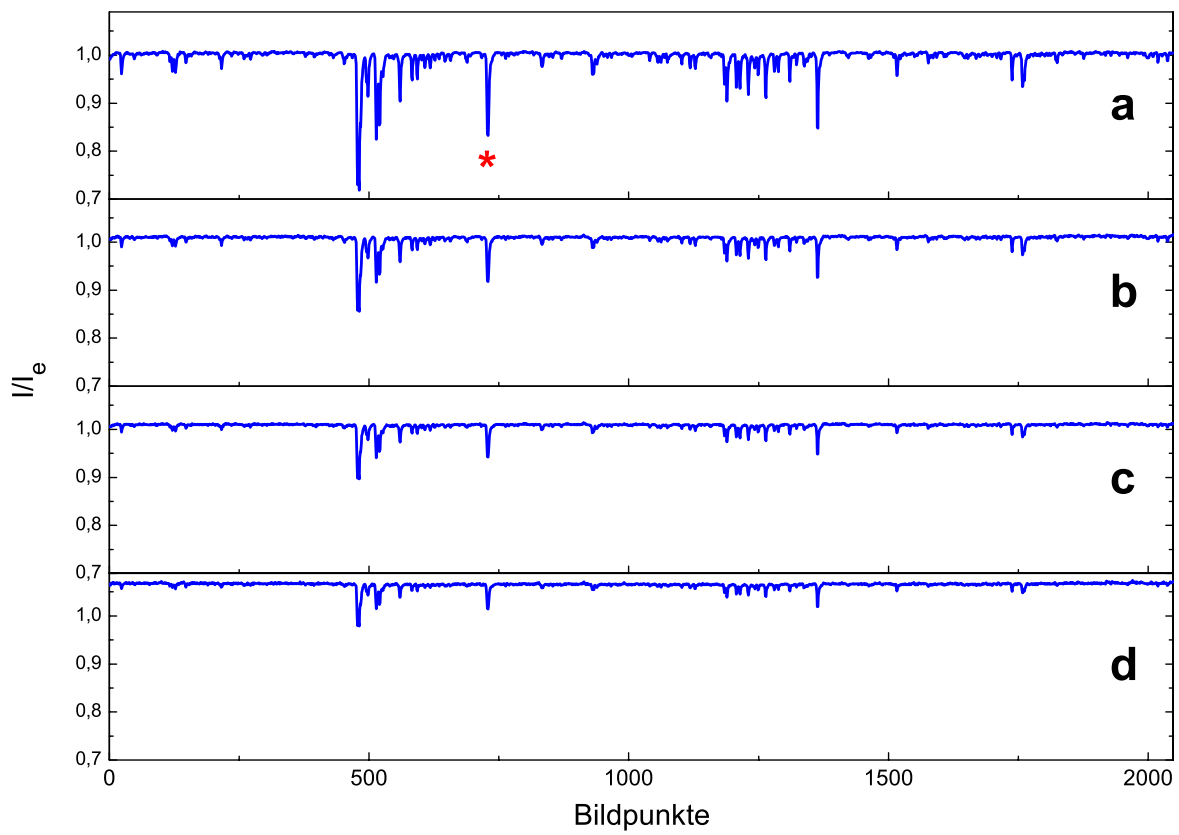


Abbildung 5.10. Bezüglich der Wellenzahl unkalibrierte Netto-ICLA-Spektren (I/I_e) in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme, gemessen bei einem fixen Abstand von 20 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner, bei einem Abstand d von **(a)** $d = 0,5$ mm, **(b)** $d = 2,5$ mm, **(c)** $d = 3,5$ mm und **(d)** $d = 4,5$ mm von der Graphitsubstratoberfläche.

Die ${}^PQ_{1,N}(7)$ -Linie, die zur Erstellung der Konzentrationsprofile verwendet wurde, ist in (a) mit einem Stern markiert.

gnale. Deswegen wird das Rohspektrum durch das Referenzspektrum $I_e(\nu, t_g)$, das unmittelbar zuvor ohne die Zudosierung von NO aufgenommen wurde, dividiert. Das daraus resultierende Nettospektrum $I(\nu, t_g) / I_e(\nu, t_g)$ enthält dann hauptsächlich nur noch Signale, die gemäß der Literatur [Ross 88] dem NH₂-Radikal zuzuordnen sind.

Trägt man – analog zu den CN-Messungen – den Zahlenwert der Signalintensität der ${}^PQ_{1,N}(7)$ -Linie in den Netto-ICLA-Spektren gegen den Abstand zum Graphitsubstrat in einem Diagramm auf, erhält man ein relatives Konzentrationsprofil.

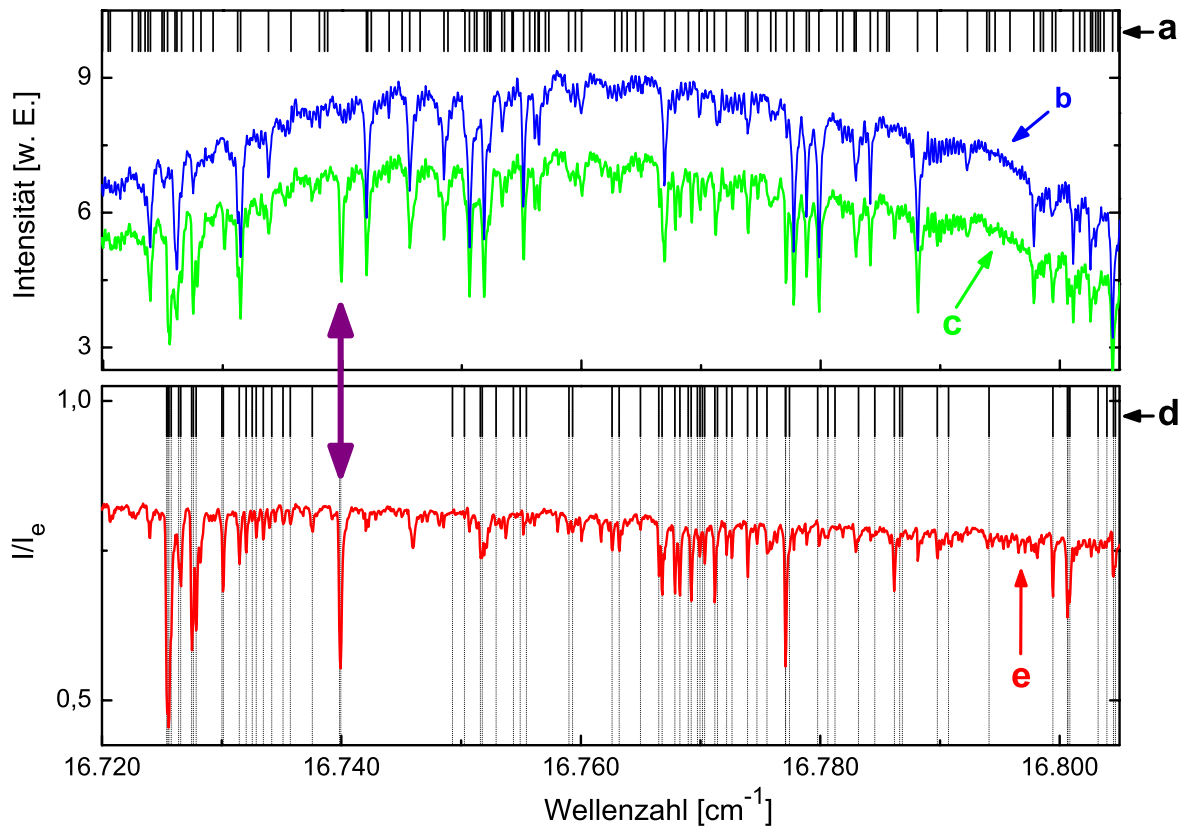


Abbildung 5.11. Kalibration und Berechnung der Netto-ICLA-Spektren. In dem oberen Diagramm sind **(a)** die Positionen der Obertonwasserlinien gemäß der Datenbank HITRAN, **(b)** das Referenzspektrum I_e und **(c)** das Rohspektrum I . Dividiert man das Roh- durch das Referenzspektrum, so erhält man **(e)** das Netto-ICLA-Spektrum I/I_e . Mit **(d)** sind die Positionen der NH_2 -Linien gemäß der Literatur markiert.

Der Doppelpfeil zeigt auf die ${}^P\text{Q}_{1,\text{N}(7)}$ -Linie bei $16.739,9 \text{ cm}^{-1}$, die zur Erstellung der Konzentrationsprofile verwendet wurde.

5.5 Temperaturprofile

Um aus den relativen Konzentrationen absolute berechnen zu können, ist es notwendig, den Temperaturverlauf über den gesamten Meßbereich zu kennen. Deswegen wurden mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz (LIF)-Thermometrie an OH-Radikalen jeweils für die sechs unterschiedlichen Bedingungen Temperaturprofile erstellt. Für diese Aufgabe

wurde das OH-Radikal gewählt, da es – im Gegensatz zu anderen Radikalen – in allen Bereichen der Flamme in relativ hohen Konzentrationen präsent und für die Ermittlung der Temperatur über die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus aufgrund der großen Rotationskonstante besonders gut geeignet ist [RENSBERGER 89]. Außerdem liegen über OH-Radikale wegen ihrer großen Bedeutung in der Verbrennungschemie und dem daraus resultierenden Interesse sehr viele spektroskopische Daten vor.

5.5.1 LIF-Thermometrie an OH-Radikalen

Für die LIF-Thermometrie an den OH-Radikalen können drei verschiedene Übergänge in dem $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$ -System angeregt werden: die (0,0)-Schwingungsbande mit Hilfe von Excimer- oder Farbstofflaserstrahlung, die (0,1)-Bande, für deren Anregung üblicherweise Farbstofflaser verwendet werden, oder die (0,3)-Bande, die mit KrF-Excimerlasern zugänglich ist.

In dieser Arbeit wurden Anregungsspektren aufgenommen, bei denen jeweils Rotationsübergänge des R-Zweigs in der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$ (0,0)-Bande der OH-Radikale in einem Bereich von 306,65–307,03 nm mit einem Nd:YAG-gepumpten Farbstofflaser angeregt wurden. Dies ist in dem Potentialdiagramm in Abb. 5.12 schematisch dargestellt.

Jedesmal, wenn die Frequenz des anregenden Farbstofflasers mit einer Absorptionslinie übereinstimmt, wird ein Fluoreszenzsignal detektiert. Deswegen entspricht das Anregungsspektrum dem Absorptionsspektrum; man erhält also Informationen über die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus des elektronischen Grundzustands. Diese Rotationsniveaus sind gemäß einer Boltzmann-Verteilung besetzt, und demnach ist die Besetzungsverteilung temperaturabhängig. Bei einem Anregungsscan werden die Besetzungen der Rotationsniveaus (typischerweise) im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands ermittelt, wobei die Intensität jeder Linie proportional zu der Besetzung des jeweiligen Rotationsniveaus ist, das bei der entsprechenden Absorption angeregt wurde. Daraus ergibt sich, daß aus dem Verhältnis der Intensitäten der Spektrallinien die Temperatur bestimmt werden kann. Im Gegensatz zu Konzentrationsmessungen mittels LIF, bei denen Informationen über die Besetzung eines Quantenzustandes ausreichend sind, benötigt man zur Bestimmung der Temperatur Kenntnis über die Besetzungsverteilungen in wenigstens zwei Niveaus.

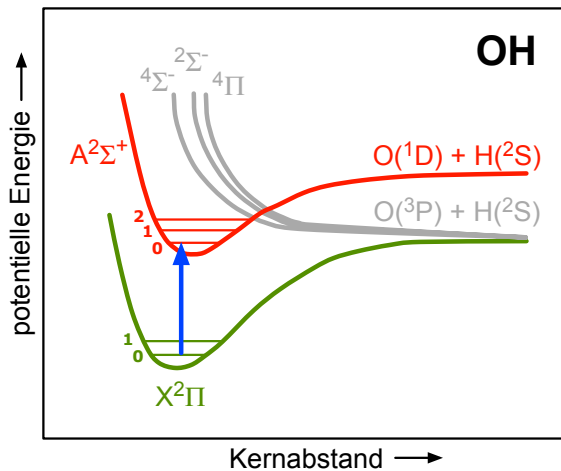


Abbildung 5.12. In dem Potentialdiagramm des OH-Radikals sind der elektronische Grundzustand und die ersten elektronisch angeregten Zustände dargestellt. Der Pfeil verdeutlicht, welche Schwingungsniveaus bei der Anregung der Rotationsübergänge der OH-Radikale beteiligt sind.

Andererseits müssen bei der Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der LIF-Spektroskopie gewisse Größen (wie z. B. Übergangswahrscheinlichkeiten, Probevolumen, Detektionsraumwinkel und -effizienz und die Fluoreszenzquantenausbeute) in absoluten Einheiten bekannt sein, wohingegen relative Werte für die Temperaturbestimmung ausreichend sind. Manche Größen, wie z. B. die geometrischen, sind nicht niveauabhängig und gehen deswegen nicht in die Auswertung der Daten mit ein. Kurz, die essentiellen Informationen sind die Änderungen der obenaufgeführten Parameter mit dem Rotationsquantenzustand. Änderungen in der Fluoreszenzquantenausbeute mit dem Rotationsniveau können sich auf die gemessene Temperatur auswirken.

In der Quantenausbeute gibt es drei vom Rotationsniveau abhängige Parameter: die Oszillatorstärke, die Stoßlöschrage und die Prädissociationsrate. Die Strahlungslebensdauer der OH-Radikale hängt ebenfalls vom Rotationsniveau ab. Bei Raumtemperatur nimmt die Stoßlöschrage von OH mit zunehmender Rotation der elektronisch angeregten Radikale ab. Demzufolge wird bei einer Verschiebung des Detektionsfensters zu langen Verzögerungszeiten der relative Beitrag von höheren Rotationsniveaus zur Fluoreszenz zunehmen und dementsprechend eine scheinbar höhere Temperatur gefunden werden.

Für OH-Radikale in Niederdruckflammen wurde zwar eine Rotationsabhängigkeit der LIF-Quantenausbeute beobachtet [KOHSE-HÖINGHAUS 88, JEFFRIES 88], aber bei der untersuchten Flamme ist das Nachweifenster mit 20 ns im Vergleich zu der Fluoreszenzlebensdauer von OH kurz. Aufgrund der Verwendung eines solch schmalen Fensters unmittelbar nach dem Anregungslaserpuls kann die Änderung der Quantenausbeute mit dem Rotationsniveau vernachlässigt werden, da innerhalb der 20 ns die Radikale nur geringfügig Stoßlöschung erfahren [RENSBERGER 89]. Die aufgeführten Probleme sind unter den verwendeten experimentellen Bedingungen also nicht relevant.

Die Genauigkeit der Temperaturmessungen hängt von der Temperatursensitivität der Übergänge ab, die eine Funktion des energetischen Abstandes zwischen zwei Niveaus und deren relativer Besetzung bei verschiedenen Temperaturen ist.

Um verlässliche Ergebnisse aus den LIF-Spektren zu erhalten, mußte sichergestellt werden, daß die LIF-Messungen im linearen Bereich aufgenommen werden. Deswegen wurde zu Beginn der Experimente eine Linearitätsmessung (s. Abb. 5.13) durchgeführt, bei der das LIF-Signal der $R_1(4)$ -Linie als Funktion der Anregungslaserenergie detektiert wurde. Dabei wurde die Energie des Farbstofflasers jeweils über einen Zeitraum von 30 Sekunden gemittelt. Bis zu einem Bereich von mindestens 600 nJ wurde eine lineare Abhängigkeit des LIF-Signals von der Anregungslaserenergie gefunden. Als Meßbedingung, die ganz sicher im linearen Bereich liegt, wurde für alle folgenden Messungen eine Anregungsenergie von 150–250 nJ gewählt. Für die Interpretation der Anregungsspektren gehen die Energien und Entartungen der unteren Zustandsniveaus in die Auswertung ein. Über die gemessenen Intensitäten und die Kenntnis der Einsteinkoeffizienten der induzierten Absorption B_{12} lassen sich die Besetzungen $n_{J''}$ der einzelnen Rotationsniveaus bestimmen. Die Temperatur kann aus der Steigung eines Boltzmann-Plots, bei dem $\ln(n_{J''}/g_{J''})$ gegen E_{rot} aufgetragen wird, erhalten werden. Dabei ist $g_{J''}$ die Entartung und E_{rot} die Rotationsenergie des Rotationsgrundzustands J'' .

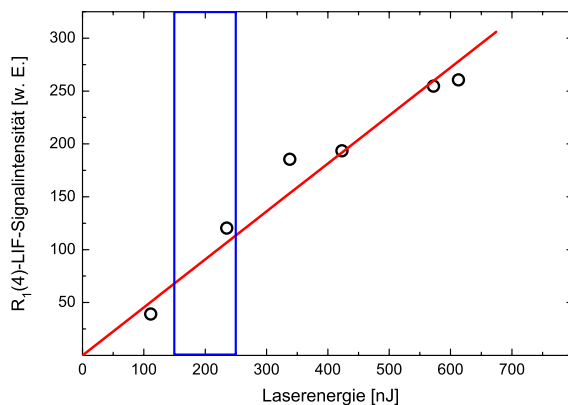


Abbildung 5.13. LIF-Signal des $R_1(4)$ -Übergangs von OH, gemessen bei einem Abstand von 20 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner, 8 mm unter der Graphitoberfläche in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme. Die vertikalen Linien markieren den für die Messungen gewählten Energiebereich.

5.5.2 Berechnung der Temperaturen

Ähnlich wie bei der Erstellung der relativen Konzentrationsprofile der CN- bzw. NH₂-Radikale wurden auch bei den Temperaturmessungen jeweils für jede der sechs verschiedenen Bedingungen einzelne Meßpunkte entlang der Mittelachse des Brenners aufgenom-

men. Pro Meßpunkt wurde jeweils ein Anregungsspektrum gemessen, indem die Übergänge der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$ (0,0)-Bande der OH-Radikale in einem Bereich von 306,65–307,03 nm ($\approx 32.610\text{--}32.570\text{ cm}^{-1}$) angeregt wurden.

Die Fluoreszenzsignalintensität jedes individuellen Übergangs ist ein Maß für die Besetzung in diesem bestimmten Rotationsniveau des elektronischen Grundzustands. Die Besetzungsverteilungen der Rotationsniveaus werden von der Temperatur beeinflusst. Für die Besetzung eines Rotationsniveaus gilt:

$$n_{J''} = N_{ges} \frac{g_{J''} e^{-\frac{E_{rot} h c}{k_B T}}}{Q} \quad (5.2)$$

wobei N_{ges} die Gesamtteilchendichte der absorbierenden Spezies, $g_{J''} = 2J'' + 1$ die Entartung (J'' ist die Rotationsquantenzahl des elektronischen Grundzustands), E_{rot} die Rotationsenergie des J'' -Niveaus, h die Planck-Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, k_B die Boltzmann-Konstante und Q die Zustandfunktion ist. Weil das Anregungsspektrum einem Absorptionsspektrum entspricht, ist es möglich, das Lambert-Beersche Gesetz bei der Auswertung zu verwenden, und man erhält damit die Beziehung

$$I \propto \frac{n_{J''} \sigma_0}{\Delta\nu} \quad ; \quad \sigma_0 = h \nu_0 B_{12} \quad (5.3)$$

Dabei ist $\Delta\nu$ das FWHM (*full width half maximum*, volle Halbwertsbreite) des Signals, I das Intensitätsmaximum der Linie, σ_0 der integrierte Absorptionsquerschnitt und ν_0 die Wellenzahl des Übergangs.

Die Beziehung zwischen dem Einstein-Koeffizienten der induzierten Absorption B_{12} und dem der spontanen Emission A_{21} kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$B_{12} = \left(\frac{A_{21}}{8 \pi h c \nu_0^3} \right) \left(\frac{2J' + 1}{2J'' + 1} \right) \quad (5.4)$$

J' ist die Rotationsquantenzahl des elektronisch angeregten Zustands.

Wenn man annimmt, daß sich $\Delta\nu$ nicht mit der Rotationsquantenzahl ändert (was bei den gemessenen Spektren zutreffend ist), erhält man unter Verwendung von Gl. 5.4

$$I \propto \frac{n_{J''} \nu_0 A_{21} (2J' + 1)}{(2J'' + 1) \nu_0^3} \quad (5.5)$$

und aus Gln. 5.2 und 5.5 ergibt sich

$$\frac{I \nu_0^2}{(2J' + 1) A_{21}} \propto e^{-\frac{E_{rot} h c}{k_B T}} \quad (5.6)$$

Logarithmieren der Gl. 5.6 führt zu

$$\ln \left(\frac{I \nu_0^2}{(2J' + 1) A_{21}} \right) \propto -\frac{E_{rot} h c}{k_B T} \quad (5.7)$$

Trägt man den Ausdruck der linken Seite von Gl. 5.7 gegen E_{rot} in einem Diagramm auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung $-\frac{h c}{k_B T}$, so daß aus diesem Boltzmann-Plot die Temperatur ermittelt werden kann.

Um die Temperatur auf diese Weise bestimmen zu können, muß die spektrale Zuordnung der Positionen der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$ (0,0)-Bandenlinien von OH bekannt sein. Die aus der Literatur erhaltenen Informationen [DIEKE 62] sind in Abb. 5.14 anhand eines experimentellen LIF-Rotationsanregungsspektrums veranschaulicht. Die sich überlappenden Linien (R_{28} & R_{2114} bzw. R_{211} & R_{114}) wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

In Abb. 5.15 ist die Abfolge der einzelnen Arbeitsschritte gezeigt, in denen die jeweilige Temperatur aus den Spektren erhalten wurde. Das experimentell gemessene Rohspektrum (Abb. 5.15a) wurde durch Subtraktion der Grundlinie normiert und auf die Intensitätsschwankungen des Anregungslasers (Abb. 5.15b), die von der Photodiode PD hinter dem

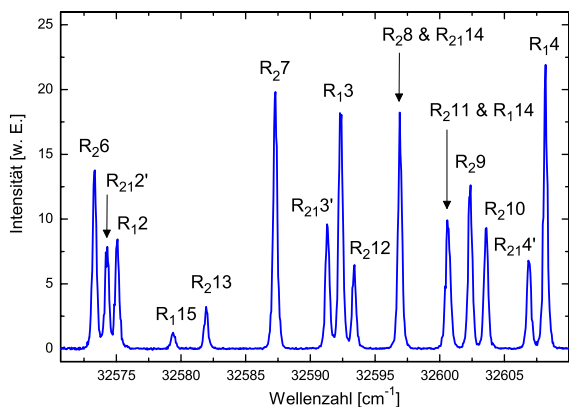


Abbildung 5.14. Spektrale Zuordnung der Linien im R-Zweig der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$ (0,0)-Bande von OH anhand eines experimentellen LIF-Rotationsanregungsspektrums.

Fenster W2 (s. Abb. 4.10 auf Seite 65) während der Messungen aufgezeichnet wurde, korrigiert. Aus dem daraus resultierenden Spektrum (Abb. 5.15c) wurden schließlich die Intensitäten der OH-Linien entnommen. Mit den gegebenen Rotationsenergien, den Einstein-Koeffizienten, den Rotationsquantenzahlen und den experimentell erhaltenen Linienintensitäten konnte dann der Boltzmann-Plot erstellt werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wurde die Temperatur für den jeweiligen Abstand zum Graphitsubstrat berechnet.

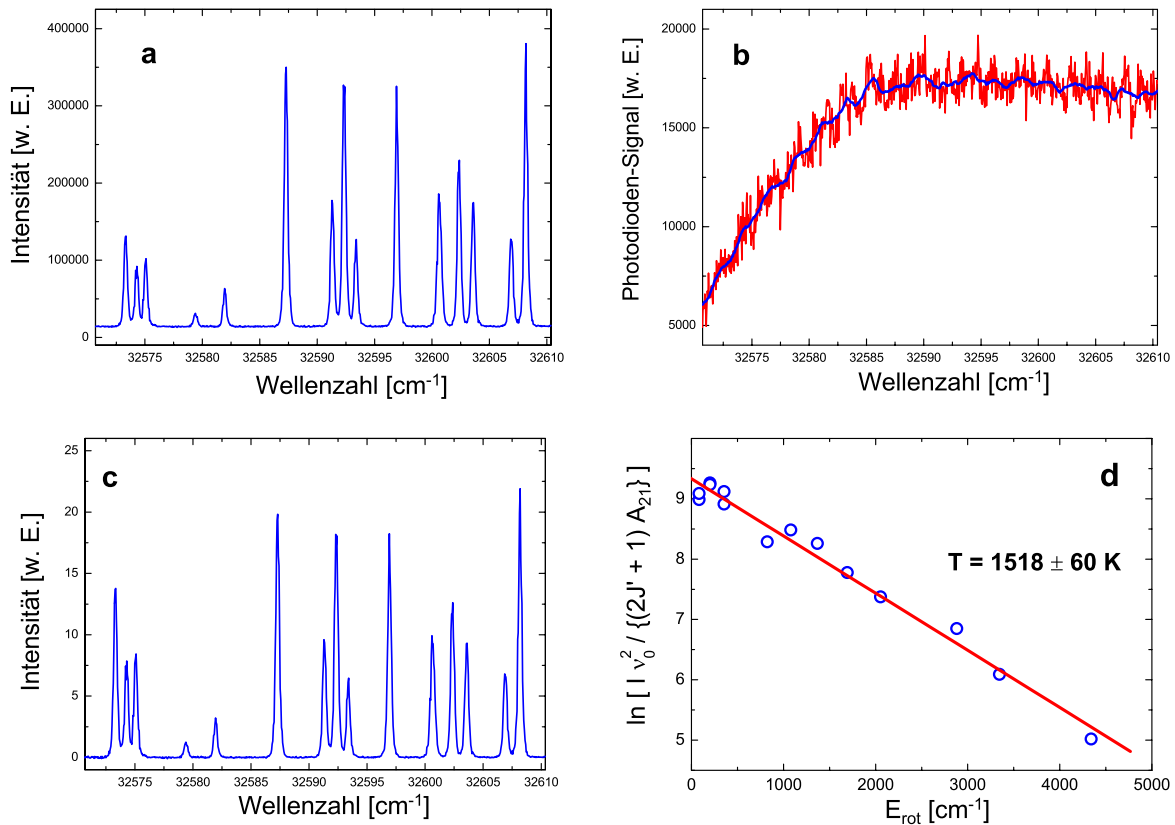


Abbildung 5.15. Die einzelnen Schritte zur Auswertung der Temperatur am Beispiel eines experimentellen LIF-Anregungsspektrums, gemessen in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme bei einem Abstand von 20 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner, 8 mm unter der Graphitoberfläche; **(a)** das Rohspektrum, **(b)** die Anregungslaserintensität, aufgenommen von der Photodiode, **(c)** das korrigierte und normierte Spektrum und **(d)** der daraus erhaltene Boltzmann-Plot.

Die Messungen entlang der Mittelachse des Brenners bei unterschiedlichem Abstand des Anregungslaserstrahls zum Graphitsubstrat ergaben jeweils verschiedene Temperaturen. In Abb. 5.16 sind beispielhaft drei dieser Anregungsspektren, die bei unterschiedlichen Abständen zum Graphitsubstrat aufgenommen wurden, zu sehen. Der Bereich der Rotationsquantenzahl des elektronischen Grundzustands J'' beträgt hier 2,5–16,5. Man kann gut erkennen, wie sich die Besetzung der verschiedenen Rotationsniveaus und damit die Intensitätsverteilung der verschiedenen Linien mit der Temperatur ändert.

Wie schon bei der Erstellung der Radikalkonzentrationsprofile wurden auch hier wieder alle Messungen jeweils für die drei fixen Abstände zwischen Graphitsubstrat und Brenner

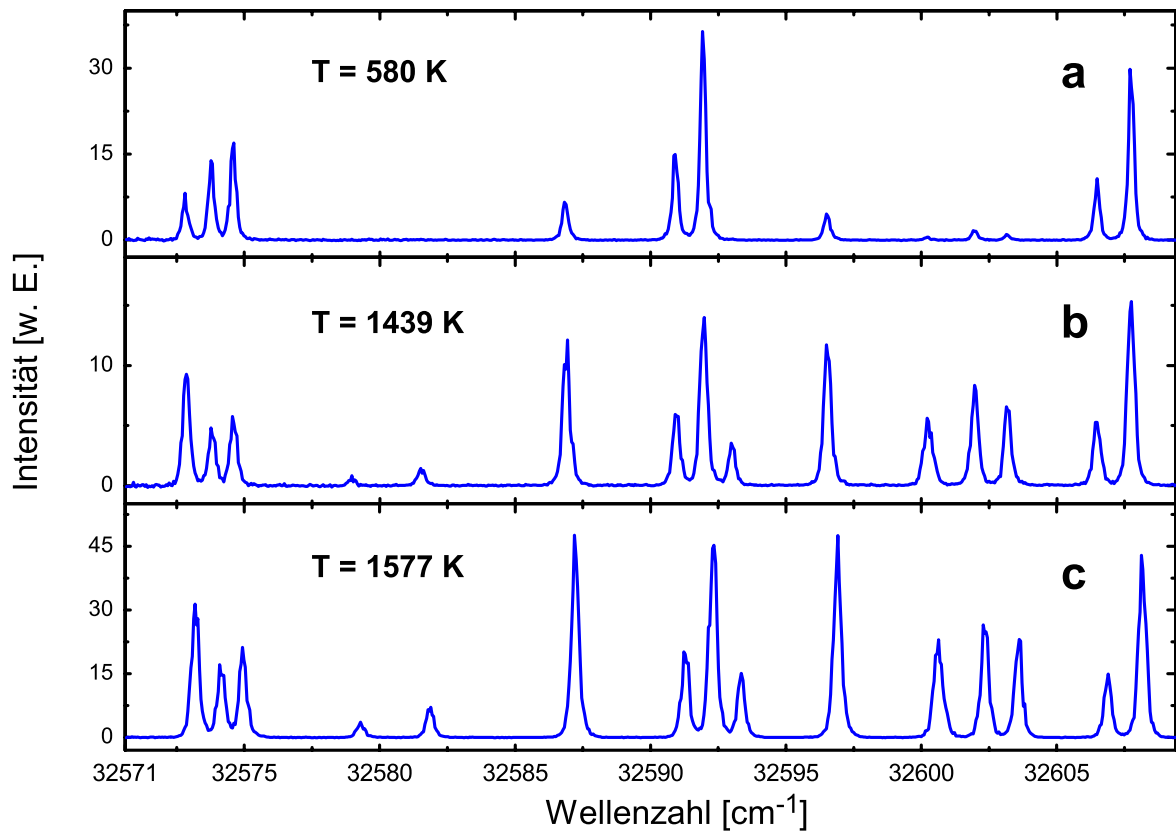


Abbildung 5.16. LIF-Rotationsanregungsspektren im R-Zweig der $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_i$ (0,0)-Bande von OH, gemessen in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme bei einem Abstand von 25 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner, **(a)** 24 mm, **(b)** 4 mm und **(c)** 10 mm unter der Graphitoberfläche.

(15, 20 und 25 mm) und für die beiden Flammenstöchiometrien, $\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$, durchgeführt, um vollständige Temperaturprofile für die spezifischen Bedingungen zur Verfügung zu haben. Das Ergebnis ist in Abb. 5.17 dargestellt. Diese Abbildung enthält zum Vergleich die schon auf Seite 72 gezeigten Temperaturprofile, die mit dem eindimensionalen MixFla-Code für die freien und undotierten H₂/O₂-Flammen berechnet wurden.

Der Temperaturfehler ergibt sich aus der linearen Regression der Daten im Boltzmann-Plot. Der Fehler der Abstandsmessung zum Graphit beträgt $\pm 0,25$ mm und ist hier der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet. Die relative große Ungenauigkeit der Abstandsmessung stammt vom geschätzten Ablesefehler der manuell zu bedienenden Z-Verstellung des Graphitsubstrathalters. Die computergesteuerte Verstellung des Brenners funktioniert mit einer Genauigkeit von 1/64 mm gut reproduzierbar und sehr zuverlässig.

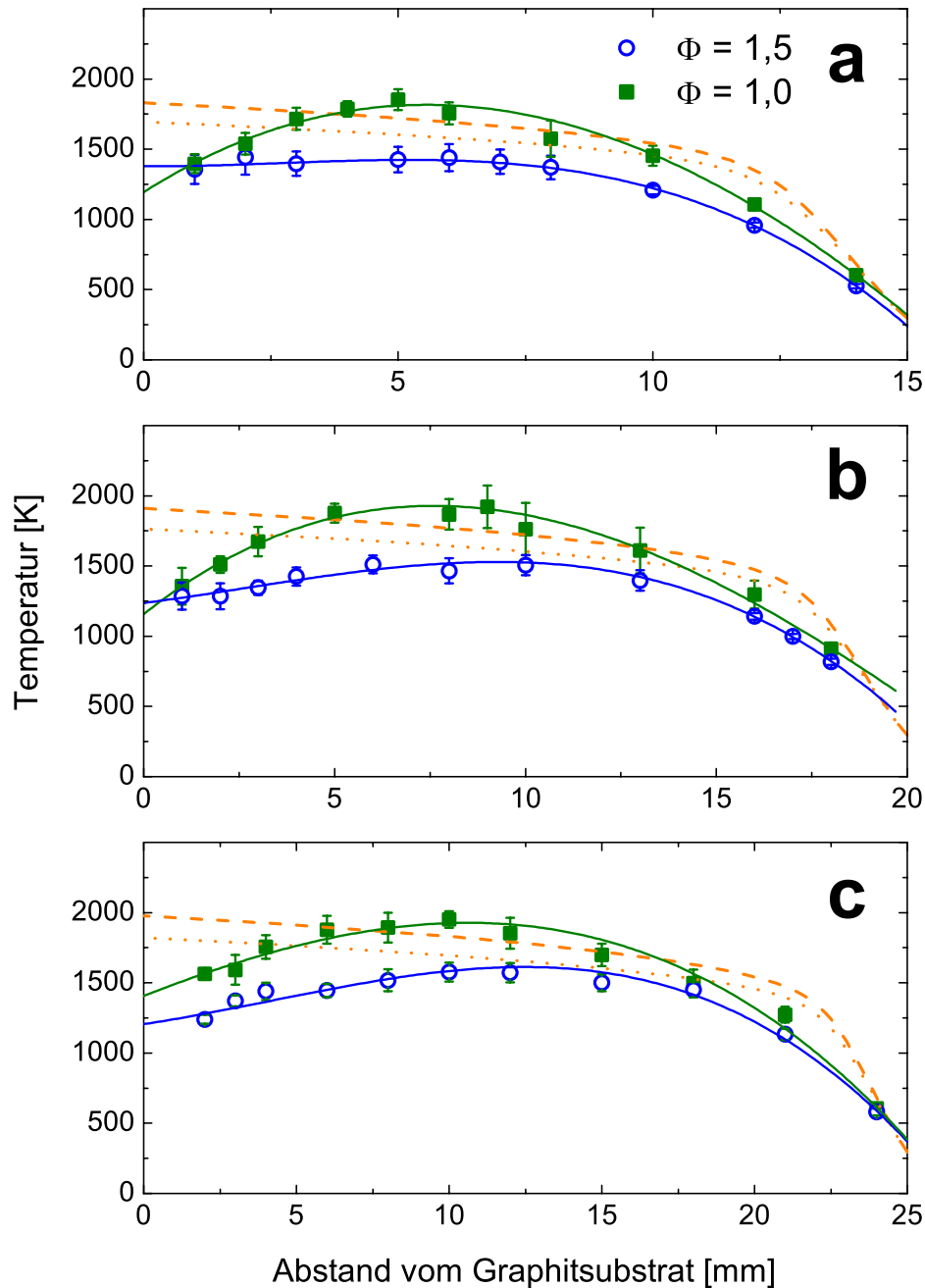


Abbildung 5.17. Die mit Hilfe der LIF-Thermometrie an OH-Radikalen für einen jeweils fixen Abstand d zwischen Graphitsubstrat und Brenner von **(a)** $d = 15$ mm, **(b)** $d = 20$ mm und **(c)** $d = 25$ mm und die beiden Stöchiometrien der 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme gemessenen Temperaturprofile. Die durchgezogenen Linien sind polynomische Fitfunktionen der experimentellen Daten, die den Verlauf der Profile verdeutlichen sollen. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Ergebnisse der MixFla-Code-Simulationen für die stöchiometrische ($\Phi = 1,0$) und die gepunkteten für die fette ($\Phi = 1,5$), freie und undotierte H₂/O₂-Flamme.

5.6 Absolute Konzentrationen

Die gemessenen Absorptionssignale der individuellen Rotationsniveaus entsprechen der relativen Besetzungszahldichte dieser Niveaus. Ist die Gastemperatur bekannt, lässt sich die relative Teilchendichte mit der absoluten Teilchendichte des absorbierenden Moleküls zueinander in Beziehung setzen.

Mit Hilfe der experimentell ermittelten Konzentrations- und Temperaturprofile verfügt man also über alle erforderlichen Informationen, um absolute Konzentrationsprofile zu berechnen.

5.6.1 Berechnung absoluter CN-Konzentrationsprofile

Die Besetzung eines bestimmten Rotationsniveaus steht mit der Gesamtteilchendichte folgendermaßen in Beziehung:

$$n_{J''} = N_{ges} \frac{(2J'' + 1) e^{-\frac{E_{rot}}{k_B T}}}{Q(T)} \quad (5.8)$$

Für die inverse Abklingzeit k gilt:

$$k = \frac{c(T + \Lambda)}{L} + \frac{\sigma_\nu n_{J''} l c}{L} \quad (5.9)$$

wobei $T + \Lambda$ die Verluste im Resonator aufgrund der Transmission (T), Absorption und Streuung (Λ) der Spiegel sind, σ_ν ist der Absorptionsquerschnitt bei der Wellenzahl ν eines Absorbers mit der Konzentration $n_{J''}$ und einer Länge l , der sich in dem Resonator mit der Länge L befindet. Der erste Term beschreibt das Abklingverhalten in dem leeren Resonator und entspricht demzufolge der Grundlinie in einem CRD-Spektrum. Der zweite Term repräsentiert das Nettosignal des Absorbers im Resonator und entspricht der Höhe der gemessenen Absorptionslinie I . Der über den Bereich des Signals integrierte Absorptionskoeffizient ist gegeben durch:

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_\nu d\nu \quad (5.10)$$

weshalb die Fläche I_A unter der Linie folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$I_A = \frac{\sigma_0 n_{J''} l c}{L} \quad (5.11)$$

Bei niedrigem Druck und hohen Temperaturen, wie sie während der Experimente vorliegen, ist die Doppler-Verbreiterung der vorherrschende Mechanismus der Linienverbreiterung. Deswegen ist es berechtigt, eine Gauß-Form der Signale anzunehmen, und man erhält somit den Ausdruck

$$I_A = \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} I \Delta\nu \quad (5.12)$$

Andererseits gilt für den integrierten Absorptionsquerschnitt:

$$\sigma_0 = h \nu_0 B_{12} \quad (5.13)$$

Kombiniert man die Gleichungen 5.11, 5.12 und 5.13, ergibt sich

$$n_{J''} = \frac{\sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} I \Delta\nu L}{h \nu_0 B_{12} l c} \quad (5.14)$$

Unter Verwendung der Gleichungen 5.4, 5.8 und 5.14 erhält man schließlich den Ausdruck für die **Gesamteilchendichte der CN-Radikale**:

$$N_{ges} = \frac{\sqrt{\frac{16 \pi^3}{\ln 2}} I \Delta\nu L \nu_0^2}{A_{21} l} \frac{Q(T)}{(2J' + 1) e^{-\frac{E_{rot} h c}{k_B T}}} \quad (5.15)$$

wobei $E_{rot} = B_{rot} J'' (J'' + 1)$ und B_{rot} die Rotationskonstante ist.

Die Zustandsumme ist gegeben durch:

$$Q(T) = Q_{vib} Q_{rot} Q_{elec} \quad (5.16)$$

Q_{vib} , die Schwingungs-, Q_{rot} , die Rotationszustandsumme und Q_{elec} , der elektronische Anteil der Zustandsumme, sind Funktionen der Temperatur (Q_{elec} ist vernachlässigbar):

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h c \omega_e}{k_B T}}} \quad (5.17)$$

ω_e ist die Schwingungskonstante des CN-Moleküls.

$$Q_{rot} = \frac{k_B T}{B_{rot} h c} \quad (5.18)$$

Für die Berechnung der absoluten Konzentrationen wurden folgende Werte verwendet:

$$\omega_e = 2.068,7 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{HERZBERG 50}]$$

$$B_{rot} = 1,891 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{HERZBERG 50}]$$

$$J'' = 13; \quad J' = 12 \quad \text{für } P_{1,2}(13)$$

$$L = 84 \text{ cm}$$

$$\nu_0 = 25.759,275 \text{ cm}^{-1} \quad [\text{LUQUE 96}]$$

$$A_{21} = 6,76 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad [\text{LUQUE 96}]$$

$$l = 3,2 \text{ cm} \quad \text{entspricht Abmessungen des Graphitsubstrats (s. Seite 39)}$$

Für T wurde der jeweilige Wert aus dem mit Hilfe der LIF-Thermometrie gemessenen Temperaturprofil eingesetzt. Wie schon zuvor erwähnt, resultiert die zur Erstellung der Konzentrationsprofile verwendete Linie aus der Überlagerung von zwei Spinkomponenten des P-Zweigs des $B \leftarrow X(0,0)$ -Schwingungsübergangs des CN-Radikals für $N = 13$. Die Werte für die Einstein-Koeffizienten dieser Übergänge wurden mit Hilfe des Programms LIFBASE ermittelt [LUQUE 96].

In Abb. 5.18 sind die CN-Höhenprofile, d. h. die absoluten Konzentrationen der CN-Radikale als Funktion des Abstandes zur Graphitsubstratoberfläche, die während der Verbrennung des Graphits in den beiden NO-dotierten 4 kPa- H_2/O_2 -Flammen bei den drei unterschiedlichen Abständen zwischen Graphitsubstrat und Brenner gemessen wurden, dargestellt. Der Konzentrationsfehler beträgt $\pm 7\%$ des Maximalwerts beim jeweiligen Abstand d (Standardabweichung) und der Abstandsfehler wieder $\pm 0,25$ mm (s. Abschnitt 5.5.2). In Tab. 5.4 sind die jeweiligen Maximalkonzentrationen der sechs Profile zusammengefasst.

Φ	$d = 15 \text{ mm}$	$d = 20 \text{ mm}$	$d = 25 \text{ mm}$
1,0	$4,2 \times 10^{10}$	$2,3 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{10}$
1,5	$11,8 \times 10^{10}$	$8,8 \times 10^{10}$	$8,5 \times 10^{10}$

Tabelle 5.4. Maximalkonzentrationen der CN-Radikale in [Moleküle/ cm^3], gemessen mittels CRDS bei unterschiedlichem Abstand d zwischen Graphitsubstrat und Brenner während der Verbrennung von Graphit in der stöchiometrischen ($\Phi = 1,0$) und in einer fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa- $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme.

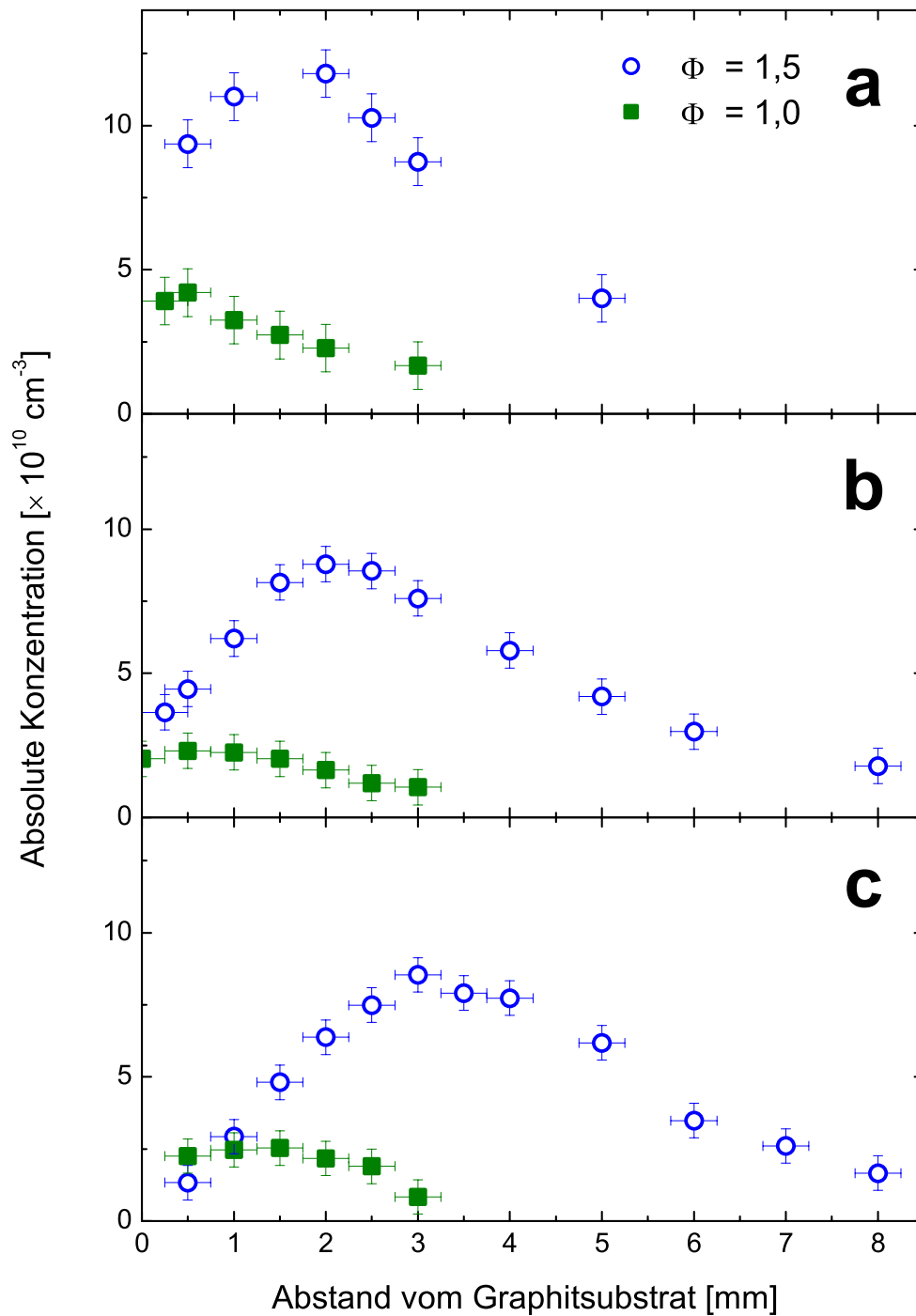


Abbildung 5.18. Die mit Hilfe der CRDS bestimmten, absoluten CN-Konzentrationen als Funktion des Abstandes zur Graphitsubstratoberfläche, gemessen entlang der Mittelachse des Brenners für einen jeweils fixen Abstand d zwischen Graphitsubstrat und Brenner von (a) $d = 15 \text{ mm}$, (b) $d = 20 \text{ mm}$ und (c) $d = 25 \text{ mm}$ und die beiden Stöchiometrien, $\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$, der $4 \text{ kPa-NO/H}_2/\text{O}_2$ -Flamme.

5.6.2 Berechnung absoluter NH₂-Konzentrationsprofile

Zum vorherigen Abschnitt analoge Überlegungen führen zu folgendem Ausdruck für die **Gesamtteilchendichte der NH₂-Radikale**:

$$N_{ges} = \frac{A}{\frac{l}{L} c t_g \sigma(T, \Delta\nu)} \quad (5.19)$$

wobei A der experimentell erhaltene Wert der Absorption, l die effektive, optische Weglänge der absorbierenden Komponente, L die Länge des Resonators des breitbandigen Farbstofflasers, c die Lichtgeschwindigkeit, t_g die Generierungszeit und $\sigma(T, \Delta\nu)$ ein temperaturabhängiger Absorptionsquerschnitt ist, der über die bekannte Oszillatorstärke der ^PQ_{1,N(7)}-Linie berechnet werden kann. Auch das ICLAS-Signal wird gut von einem Gauß-Profil beschrieben, und somit gilt:

$$\sigma(T, \Delta\nu) = \frac{\pi e^2}{m c^2} f \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu} f_B(T) \quad (5.20)$$

Dabei ist $f = 6,35 \times 10^{-5}$ die Oszillatorstärke gemäß der Literatur [KOHSE-HÖINGHAUS 89], e die Elementarladung, m_e die Masse eines Elektrons, $\Delta\nu$ das FWHM der spektralen Linie (aus dem Gauß-Fit) und f_B der Boltzmann-Faktor, der sich wie folgt berechnen läßt:

$$f_B(T) = \frac{3}{4} \frac{(2J'' + 1) e^{-\frac{E_{rot}}{k_B T}}}{g_e Q_{vib}(T) Q_{rot}(T)} \quad (5.21)$$

Hier ist $J'' = 7$ die Rotationsquantenzahl des absorbierenden Niveaus, $E_{rot} = 516,23 \text{ cm}^{-1}$ der Rotationsenergiewert des Grundzustands, k_B die Boltzmann-Konstante, $Q_{vib}(T)$ die Schwingungs- und $Q_{rot}(T)$ die Rotationszustandssumme. Die elektronische Entartung dieses Niveaus g_e wird gleich eins gesetzt, weil die Spinkomponenten der ^PQ_{1,N(7)}-Linie nicht aufgelöst sind. Der Faktor 3/4 resultiert aus dem Kernspin der H-Atome, da die Messungen anhand der ortho-Form von NH₂ durchgeführt wurden, N_{ges} aber beide Modifikationen einschließt [GREEN 81]. Für die Auswertung wurde die Schwingungszustandssumme einer Gruppe von unabhängigen, harmonischen Oszillatoren verwendet

$$Q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h c \nu_1}{k_B T}}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h c \nu_2}{k_B T}}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h c \nu_3}{k_B T}}} \quad (5.21)$$

in welche die Literaturwerte für die Normalschwingungsfrequenzen $\nu_1 = 3.219,37 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1.497,32 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3 = 3.301,11 \text{ cm}^{-1}$ [DRESSLER 59] eingesetzt wurden.

Für die Rotationszustandssumme wurde der klassische Ausdruck für einen asymmetrischen Rotator benutzt

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{h c} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{A B C} \right)^{1/2} \quad (5.22)$$

mit den Rotationskonstanten für NH₂ (000) von $A = 23,73 \text{ cm}^{-1}$, $B = 12,94 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 23,73 \text{ cm}^{-1}$ [DRESSLER 59] und der Symmetriezahl σ , die einen Korrekturfaktor darstellt, der verhindert, daß Rotationszustände zuviel gezählt werden, wenn die Hochtemperaturnäherung für die Rotationszustandssumme verwendet wird, indem sie die Anzahl der ununterscheidbaren Molekülorientierungen angibt. Für das gewinkelte NH₂-Molekül, das zur C_{2v}-Gruppe gehört, beträgt $\sigma = 2$.

Für T wurde wieder der jeweilige Wert aus den gemessenen Temperaturprofilen eingesetzt. In Abb. 5.19 sind die NH₂-Höhenprofile dargestellt, d. h. die absoluten Konzentrationen der NH₂-Radikale als Funktion des Abstandes zur Graphitsubstratoberfläche, die während der Verbrennung des Graphits in den beiden NO-dotierten 4 kPa-H₂/O₂-Flammen bei den drei unterschiedlichen Abständen zwischen Graphitsubstrat und Brenner gemessen wurden. Der Konzentrationsfehler beträgt $\pm 10 \%$ des Maximalwerts beim jeweiligen Abstand d (Standardabweichung bei Wiederholungsmessungen unter gleichen Bedingungen) und der Abstandsfehler wieder $\pm 0,25 \text{ mm}$ (s. Erläuterungen Abschnitt 5.5.2). In Tab. 5.5 sind die jeweiligen Maximalkonzentrationen der sechs Profile zusammengefaßt.

Φ	$d = 15 \text{ mm}$	$d = 20 \text{ mm}$	$d = 25 \text{ mm}$
1,0	$4,5 \times 10^{12}$	$3,0 \times 10^{12}$	$3,6 \times 10^{12}$
1,5	$1,0 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{13}$

Tabelle 5.5. Maximalkonzentrationen der NH₂-Radikale in [Moleküle/cm³], gemessen mittels ICLAS bei unterschiedlichem Abstand d zwischen Graphitsubstrat und Brenner während der Verbrennung von Graphit in der stöchiometrischen ($\Phi = 1,0$) und in einer fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme.

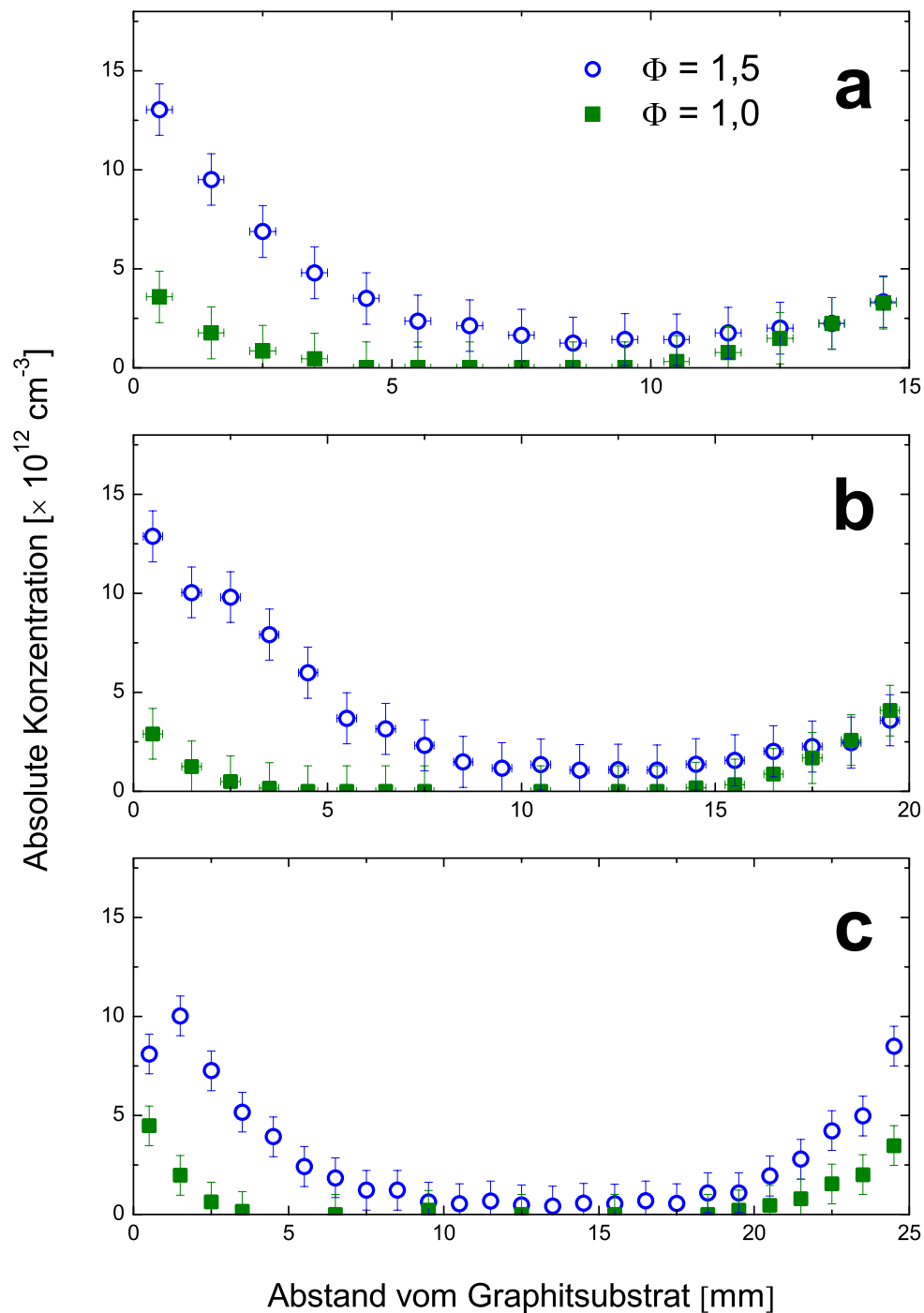


Abbildung 5.19. Die mit Hilfe der ICLAS bestimmten, absoluten NH_2 -Konzentrationen als Funktion des Abstandes zur Graphitsubstratoberfläche, gemessen entlang der Mittelachse des Brenners für einen jeweils fixen Abstand d zwischen Graphitsubstrat und Brenner von (a) $d = 15 \text{ mm}$, (b) $d = 20 \text{ mm}$ und (c) $d = 25 \text{ mm}$ und die beiden Stöchiometrien, $\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$, der 4 kPa- $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme.

5.7 Wirkung der Flamme auf das Graphitsubstrat

Die strukturellen Änderungen der Graphitoberfläche, die durch das Einwirken der Flamme hervorgerufen werden, sind schon nach relativ kurzer Zeit mit bloßem Auge erkennbar. Bereits nach einer Einsatzzeit von vier Stunden hatte die Materialstärke meßbar abgenommen. Dabei verläuft der Abbrand allerdings nicht gleichmäßig, sondern in der Mitte schneller als in den Randbereichen. Deshalb mußte das Graphitsubstrat täglich, d. h. für jedes Profil, ausgetauscht werden, um Abstände zuverlässig einstellen und reproduzierbare Ergebnisse erhalten zu können.

Während der Verbrennung entstehen im Graphitsubstrat röhrenförmige Löcher (in der stöchiometrischen Flamme gröbere und in der brennstoffreichen Flamme feinere), die letztendlich zu einer schwammähnlichen Struktur der Oberfläche führen. In Abb. 5.20 sind lichtmikroskopische Aufnahmen mit einer 30fachen Vergrößerung gezeigt, in denen die Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit recht gut zu erkennen sind.

Da bislang die Verbrennung von Graphit in einer NO-dotierten Knallgasflamme noch nicht simuliert wurde, wurde die Abbrandgeschwindigkeit des Graphitsubstrats experimentell ermittelt. Dazu wurde das Substrat nach unterschiedlich langer Einwirkdauer der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme gewogen. Die Messungen ergaben einen linearen Abbrand mit einer Geschwindigkeit von 112 mg/h (s. Abb. 5.21).

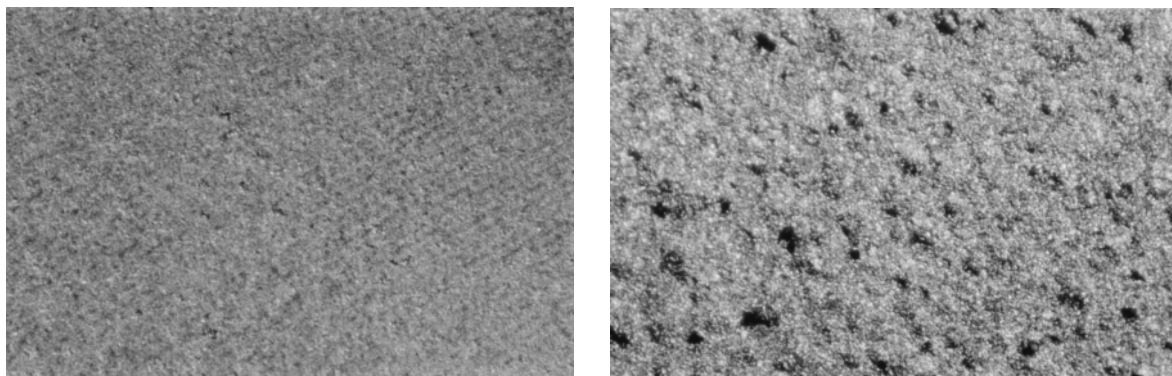


Abbildung 5.20. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Graphitsubstratoberfläche mit einer 30fachen Vergrößerung **links** vor dem Einsatz und **rechts** nach Einwirken der brennstoffreichen ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme. Die Riefen auf dem unbehandelten Substrat stammen vom Zuschneiden auf 32 x 32 x 2 mm. Der gezeigte Ausschnitt entspricht jeweils etwa einer Fläche von 3 x 5 mm.

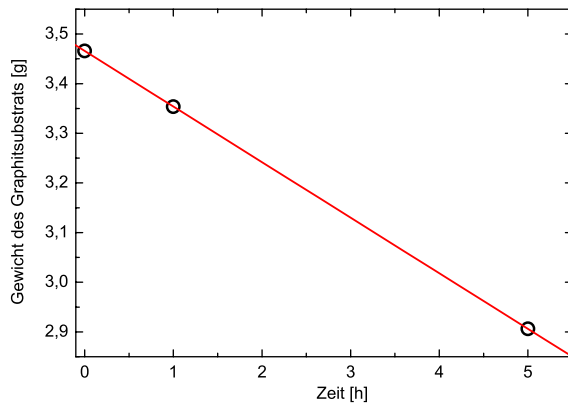


Abbildung 5.21. Gewichtsabnahme des Graphitsubstrats während der Verbrennung in der brennstoffreichen ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme bei einem Abstand von 20 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner als Funktion der Zeit.

zu beziehen. Dieser Mechanismus verwendet einen relativ neuen Ansatz, bei dem zu Beginn ein Set von Geschwindigkeitskoeffizienten, die in individuellen Kinetikexperimenten ermittelt wurden, ausgewählt wird; er ist so konzipiert, daß er sich kontinuierlich weiterentwickelt, sobald neue Informationen zugänglich werden. Bei dem GRI-Mechanismus wird das gesamte System in Hinblick auf experimentell bestimmte Zieldaten (*targets*) optimiert. Während dieser Optimierung variieren die jeweiligen Geschwindigkeitskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen, die sich aus einer Analyse der Literaturwerte ergeben. Der aus diesem Verfahren resultierende Mechanismus stellt so die beste Übereinstimmung aus den Daten der Kinetikliteratur und den gemessenen Zieldaten dar. Für die Modellierung mit Hilfe des Miller-Bowman-Mechanismus wurden sowohl die Kohlenwasserstoff- als auch die Stickstoffchemie verwendet.

Gemäß eines heterogenen Modellschemas, das von Bradley *et al.* für die Modellierung der Oxidation von Graphitstaub in mageren Niederdruck-CH₄/Luft-Flammen aufgestellt [BRADLEY 84] und seitdem auch häufig von anderen Gruppen für Graphitverbrennungssimulationen verwendet wurde [z. B. CHELLIAH 96, CHO 92, EGOLFOPOULOS 00, LEE 95], wird der Kohlenstoff des Festkörpers Graphit durch Elementarreaktionen mit H-Atomen zu CH₄ bzw. mit OH, O, CO₂, H₂O und O₂ zu CO in die Gasphase überführt.

Die Gewichtsabnahme von 112 mg/h entspricht einem kontinuierlichen Kohlenstofffluß von 3,5 sccm. Diese Information wurde als Startpunkt für eine einfache, vergleichende Modellierung von Gasphasenreaktionen (wieder ohne Berücksichtigung der Anwesenheit des Graphitsubstrats) genutzt [DITZIAN 04]. Dafür wurden folgende Gasphasenmodellsysteme eingesetzt: Der GRI-Mech (*Gas Research Institute Mechanism*) Version 3.0 [GRI 3.0] und der Miller-Bowman (MB)-Mechanismus [MILLER 89]. Der GRI-Mech beschreibt die Methanverbrennung und ist über das Internet entweder von der *Natural Gas Industry* oder der *Combustion Research Community*

Aus diesem Grund wurden für die in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen mit Hilfe der beiden Gasphasenmodellssysteme GRI und MB die CN- und CH-Konzentrationen berechnet, die vorlägen, wenn diese beiden Moleküle nur infolge von Gasphasenreaktionen – ausgehend von der zum verbrannten Graphit äquivalenten Menge CH_4 oder CO als Kohlenstoffquelle – gebildet würden.

In Abb. 5.22 sind die mit den beiden Mechanismen berechneten CN- und CH-Radikalkonzentrationen gezeigt, die sich ergeben, wenn man 3,5 sccm CH_4 als Kohlenstoffquelle in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa- $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme vorgibt.

In Abb. 5.23 sind die berechneten CN- und CH-Konzentrationsprofile gezeigt, die sich ergeben, wenn man 3,5 sccm CO als Kohlenstoffquelle in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa- $\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme vorgibt.

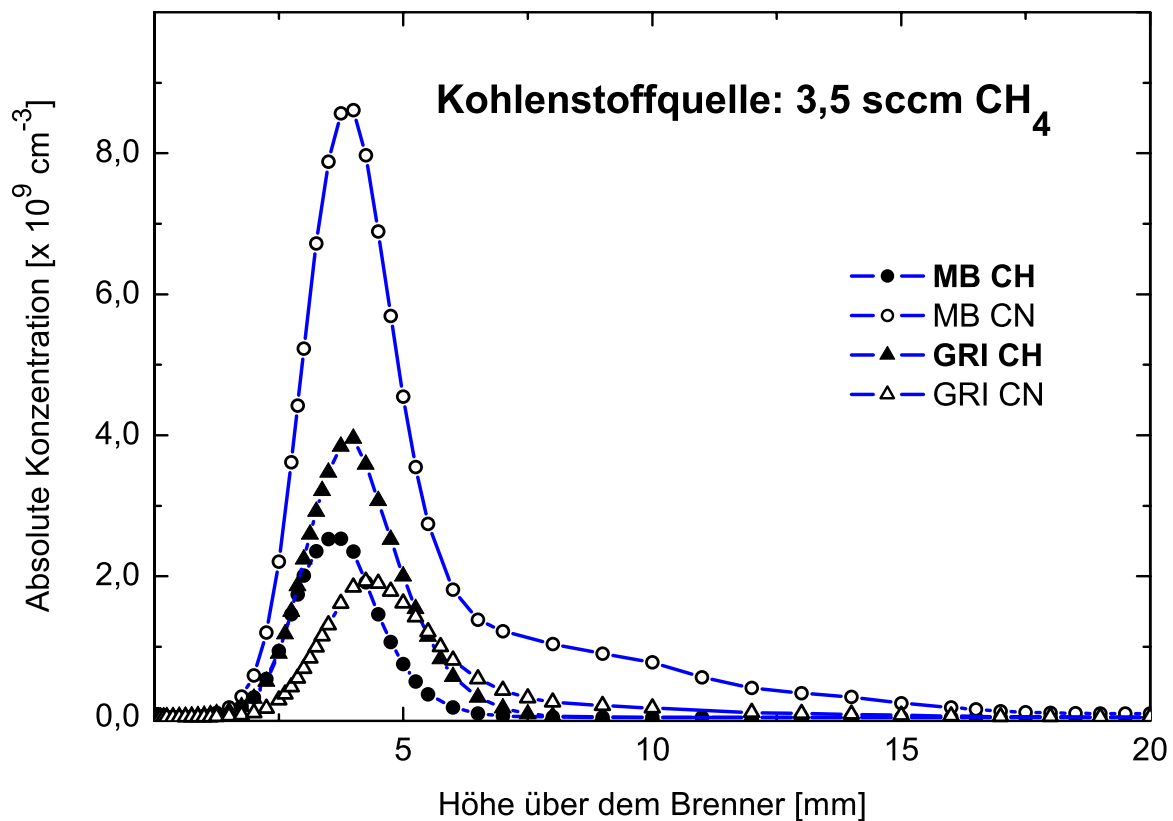


Abbildung 5.22. Ergebnisse der Modellierung der CN- und CH-Radikalkonzentrationen in einer brennstoffreichen ($\Phi = 1,5$) 4 kPa- $\text{CH}_4/\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme bei Vorgabe von CH_4 als gasförmige Kohlenstoffquelle [DITZIAN 04]. Die offenen Symbole zeigen die CN- und die geschlossenen die CH-Profile, die sich gemäß des Miller-Bowman (MB)- bzw. des GRI 3.0-Mechanismus ergeben.

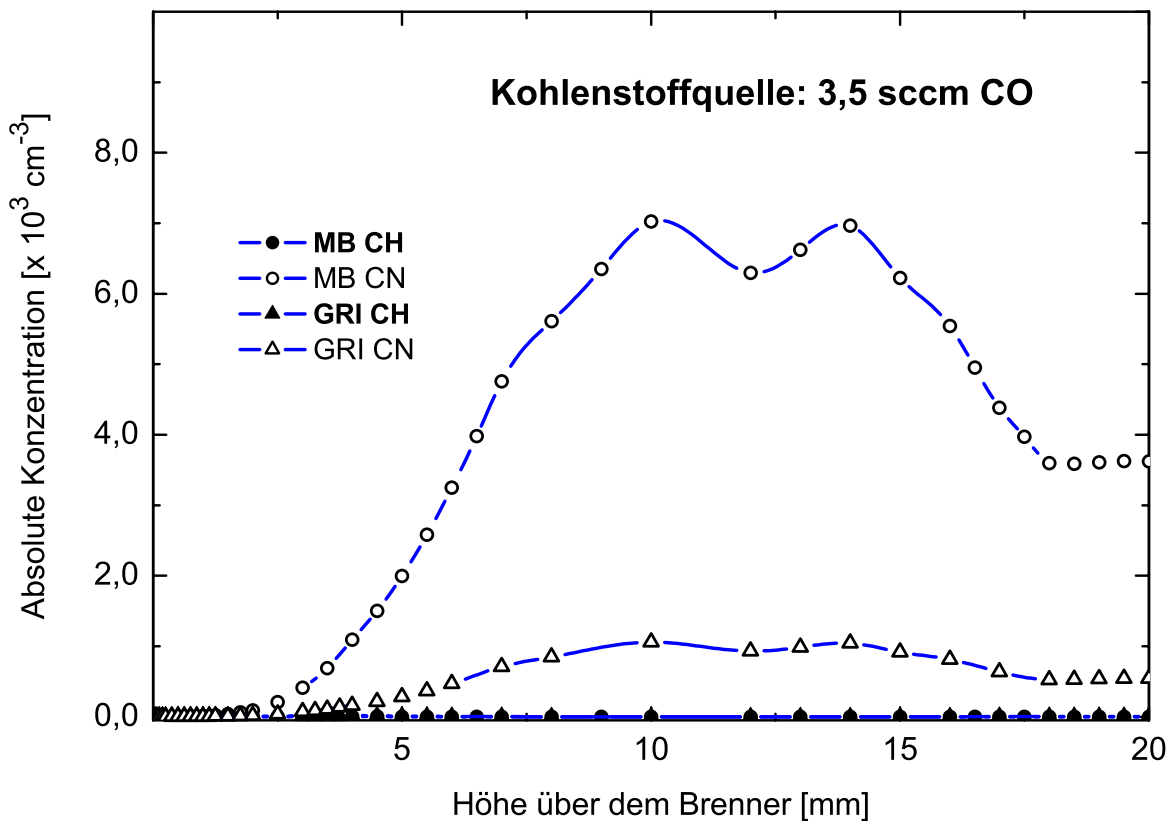


Abbildung 5.23. Ergebnisse der Modellierung der CN- und CH-Radikalkonzentrationen in einer brennstoffreichen ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-CH₄/NO/H₂/O₂-Flamme bei Vorgabe von CO als gasförmige Kohlenstoffquelle [DITZIAN 04]. Die offenen Symbole zeigen die CN- und die geschlossenen die CH-Profile, die sich gemäß des Miller-Bowman (MB)- bzw. des GRI 3.0-Mechanismus ergeben.

Folgende Startparameter wurden jeweils für die Berechnungen vorgegeben:

- Druck = 30 Torr (= 4 kPa);
- Sintermatrixdurchmesser = 2 cm;
- Gasphasentemperatur: entsprechende Werte aus dem gemessenen Temperaturprofil;
- NO-Fluß = 54 sccm;
- H₂-Fluß = 2.250 sccm;
- O₂-Fluß = 750 sccm;

und

- CH₄-Fluß = 3,5 sccm bzw. CO-Fluß = 3,5 sccm.

6 Diskussion und Ausblick

Temperaturprofile

Die Temperaturmessungen ergaben, daß die stöchiometrische Flamme heißer brennt als die brennstoffreiche, was den Erwartungen entspricht: in der brennstoffreichen Flamme ist zu wenig Sauerstoff vorhanden, um den Brennstoff vollständig zu oxidieren, weshalb weniger Energie freigesetzt wird und die Temperatur niedriger ist als im Falle der stöchiometrischen Bedingungen [GLASSMAN 96]. Die gemessenen Profile stimmen qualitativ und näherungsweise auch quantitativ mit den MixFla-Code-Simulationen überein, allerdings berücksichtigen die Berechnungen weder die Gegenwart des Graphitsubstrats oder eines Substrathalters noch die NO-Zudotierung, sondern es wurde lediglich die freie und undotierte H_2/O_2 -Flamme modelliert. Dies erklärt die Abweichungen in der oberflächennahen Gasphase; die Anwesenheit des Graphits und dessen Halterung reduziert die Flammentemperatur. Wie man in Abb. 5.17 auf Seite 91 erkennt, liegen die Temperaturen in der Nähe des Graphitsubstrats um 300–700 K niedriger, als es für die freie H_2/O_2 -Flamme berechnet wurde. Gründe für die Verminderung der Flammentemperatur können Wärmeverluste, verursacht durch die Stahlhalterung des Graphitsubstrats, aerodynamische Effekte aufgrund der vorherrschenden Staupunktströmung sowie Veränderungen der Kinetik der chemischen Prozesse in der oberflächennahen Grenzschicht des Graphits durch das Stattfinden von heterogenen Reaktionen sein. Demnach sind für eine bessere theoretische Beschreibung der Temperaturprofile des experimentellen Systems numerische Simulationen erforderlich, die sowohl die heterogenen Vorgänge während der Graphitverbrennung als auch die Anwesenheit des Graphitsubstrats und dessen Halterung berücksichtigen.

CN-Konzentrationsprofile

In der brennstoffreichen Flamme wurden etwa dreimal höhere CN-Konzentrationen gefunden als in der stöchiometrischen Flamme. In Abb. 5.18 auf Seite 95 ist ebenfalls ersichtlich, daß mit zunehmendem Abstand zwischen Graphitsubstrat und Brenner die CN-Konzentrationen abnehmen. Bei der Vergrößerung des Abstands von 15 auf 20 mm verringert sich die Maximalkonzentration der CN-Radikale um einen Faktor von etwa 1,5. Weitere Erhöhung des Abstandes hat einen weit geringeren Einfluß auf die gemessenen Maximalkonzentrationen. Außerdem hängt die Position der Maxima der Konzentrations-

profile von dem Abstand zwischen Graphitsubstrat und Brenner ab. Mit zunehmendem Abstand entfernt sich die Lage des Maximums von der Graphitsubstratoberfläche. Die Verschiebung beträgt 1 mm für die Vergrößerung des Abstandes von 15 auf 20 mm bzw. 1,5 mm für die Änderung von 20 auf 25 mm.

Von F. N. Egolfopoulos wurde eine detaillierte numerische Untersuchung des CH₄/Luft/Graphit-Systems für die drei Stöchiometrien $\Phi = 0,7$ (brennstoffarm), $\Phi = 1,0$ (stöchiometrisch) und $\Phi = 1,3$ (brennstoffreich) und für verschiedene aerodynamische Streckungsgeschwindigkeiten durchgeführt [EGOLFOPOULOS 00]. Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Stöchiometrie der Gasphase einen signifikanten Einfluß auf Bildung bzw. Abbau von NO_x hat und daß die NO-Konzentration von stickstoffatombildenden Reaktionen sowohl in der Hauptflammenzone als auch auf der Graphitoberfläche kontrolliert wird. Da in diesem Reaktionssystem die Kohlenstoffatome sowohl aus der Gasphase als auch von dem Graphitsubstrat stammen können, ist es schwierig, diese numerischen Berechnungen mit den Experimenten der vorliegenden Arbeit zu vergleichen.

Deswegen wurde eine einfache Simulation mit Hilfe des GRI 3.0-Mech (*Gas Research Institute Mechanism*) und des Miller-Bowman (MB)-Mechanismus durchgeführt, die auf den Ergebnissen einer experimentellen Bestimmung der Graphitabbrandgeschwindigkeit basiert (s. Abschnitt 5.7). Bei Vorgabe von CO (3,5 sccm) als Kohlenstoffquelle in der fetten ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme wurden mit beiden Mechanismen CN-Konzentrationen gefunden, die sechs Größenordnungen kleiner sind als die experimentell bestimmten [DITZIAN 04]. Dies widerspricht der Annahme, daß CN ausschließlich in der Gasphase gebildet wird (z. B. aus CO-Molekülen, die bei der Oxidation der Graphitoberfläche entstanden sind). Bei Vorgabe von 3,5 sccm CH₄ als Kohlenstoffquelle in der brennstoffreichen ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme wurden mit dem MB-Mechanismus CN-Konzentrationen gefunden, die etwa eine Größenordnung unter denen liegen, die mit Hilfe der CRD-Spektroskopie gemessen wurden. Unter Verwendung des GRI 3.0-Mechanismus wurden hingegen für die gleichen Ausgangsbedingungen 40mal niedrigere CN-Konzentrationen berechnet, als sie experimentell beobachtet wurden.

Im Hinblick auf die CN-Konzentrationen ist auch das CH/CN-Verhältnis interessant. Mit dem verwendeten CRDS-System war es möglich, CH-Linien in einer 4 kPa-NO/CH₄/O₂-Flamme zu detektieren, nicht jedoch in einer NO/H₂/O₂-Flamme. Für die NO-dotierte Knallgasflamme wurde eine Maximalkonzentration von weniger als $2,4 \times 10^{11}$ Molekülen/cm³ abgeschätzt. An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß aufgrund des größeren

Absorptionskoeffizienten generell die Nachweisgrenze für CN-Radikale mindestens 10mal niedriger ist als die für CH-Radikale [LUQUE 01a]. Allerdings sind mit Hilfe der ungesättigten, linearen LIF-Spektroskopie in Kombination mit einem N₂-Raman-Streuungs-Kalibrationsverfahren absolute CH-Konzentrationen während der Verbrennung von Graphit in undotierten 4 kPa-H₂/O₂-Flammen bei einem Abstand von 25 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner bestimmt worden [BOHM 04]. Bei diesen Experimenten, die ebenfalls mit dem modifizierten McKenna-Brenner durchgeführt wurden, wurde in der stöchiometrischen ($\Phi = 1,0$) Flamme ein Maximalwert von $6,8 \times 10^{10}$ Molekülen/cm³ und in einer fetten ($\Phi = 1,5$) Flamme ein Maximalwert von $4,1 \times 10^{10}$ Molekülen/cm³ gefunden. Die mit der LIF-Spektroskopie in den undotierten Flammen gemessenen, absoluten Konzentrationen stehen also im Einklang mit den mittels CRDS abgeschätzten Werten für die NO-dotierten Flammen. Im Gegensatz zu den CN-Konzentrationen in den NO-dotierten Flammen wurden allerdings für die CH-Konzentrationen in den undotierten Flammen höhere Werte unter stöchiometrischen statt unter brennstoffreichen Bedingungen gefunden.

Mit demselben LIF-System wurden auch absolute CN-Konzentrationen in 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flammen bei einem Abstand von 25 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner gemessen [PEITER 01]. Die dabei erhaltenen Höhenprofile entsprechen zwar in Form und Lage in etwa denen, die in der vorliegenden Arbeit erhalten wurden, allerdings liegen die mittels LIF bestimmten Maximalkonzentrationen mit $1,0 \times 10^{10}$ Molekülen/cm³ in der stöchiometrischen ($\Phi = 1,0$) Flamme bzw. $1,6 \times 10^{10}$ Molekülen/cm³ in einer fetten ($\Phi = 1,5$) Flamme jeweils um einen Faktor 2,4 bzw. 5,3 unterhalb der Werte, die über die CRD-Spektroskopie ermittelt wurden. Die ungesättigte, lineare LIF-Spektroskopie liefert im Gegensatz zu Absorptionsspektroskopieverfahren wie der CRDS nicht direkt absolute Konzentrationen, sondern erst nach Kalibration, z. B. anhand von Raman- oder Rayleigh-Streuung, und Korrektur auf Stoßlöschungseffekte. Zudem muß sichergestellt werden, daß in einem linearen Bereich gemessen wird, d. h., daß das gemessene LIF-Signal linear von der Anregungslaserintensität abhängt. Die oben erwähnten CN-LIF-Messungen wurden über Raman-Streuung an N₂ kalibriert, was ein gängiges Verfahren darstellt [z. B. ECKBRETH 96]. Um Stoßlöschungseffekte bei der Berechnung von absoluten CN-Konzentrationen berücksichtigen zu können, wurde die effektive Fluoreszenzlebensdauer der CN-Radikale bestimmt. Für den CN(B)-Zustand wurde ein Wert von $\tau_{eff} = 15 \pm 5$ ns gefunden. Die Linearität des LIF-Signals wurde in einem Bereich von 0,15 bis 3,2 MW/cm² überprüft

und in diesem Bereich als erfüllt befunden. Zur Anregung der $P_{1,2}(13)$ -Linie des $B \leftarrow X(0,0)$ -Übergangs wurde als Kompromiß aus Linearität und Signalintensität eine Farbstofflaserenergie von $20 \mu\text{J}$ gewählt, was unter den vorliegenden Bedingungen einer Leistung von $3,7 \text{ MW/cm}^2$ entsprach. In einer anderen Arbeit, in der u. a. CN-Konzentrationen in einer $13 \text{ hPa-NO/CH}_4/\text{O}_2$ -Flamme ebenfalls mit Hilfe der ungesättigten, linearen LIF-Spektroskopie bestimmt wurde, wurden allerdings bei einer Überprüfung der Linearität des LIF-Signals für die Anregung der $P_{1,2}(10)$ -Linie des $B \leftarrow X(0,0)$ -Übergangs über einen Bereich von 0 bis $8 \mu\text{J}$ eine Nichtlinearität ab einer Anregungsenergie von etwa $1 \mu\text{J}$ ($\approx 0,013 \text{ MW/cm}^2$) festgestellt [JUCHMANN 99]. Ein entsprechendes Verhalten wurde auch von Hirano *et al.* beobachtet [HIRANO 94]. Diese Gruppe untersuchte in einer atmosphärischen, undotierten, turbulenten CH_4/Luft -Flamme verschiedene Visualisierungstechniken für den CN-Radikalnachweis und fand bei der Anregung der $R(24)$ -Linie des $B \leftarrow X(0,0)$ -Übergangs ebenfalls eine sehr frühe Sättigung.

Es liegt also nahe, daß die Ursache für die Diskrepanzen zwischen LIF- und CRDS-Messungen in diesem Falle darin begründet liegt, daß die LIF-Messungen nicht im linearen, sondern im teilgesättigten Bereich durchgeführt wurden und auf diese Weise zu zu niedrigen Werten führten.

Für die CH-Konzentrationen in der fetten ($\Phi = 1,5$) $4 \text{ kPa-CH}_4/\text{NO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ -Flamme sagt der GRI 3.0-Mechanismus einen doppelt so hohen Wert voraus wie für die CN-Konzentrationen. Im Gegensatz dazu ergeben Berechnungen mit dem MB-Mechanismus fast viermal niedrigere CH- als CN-Konzentrationen. Von den GRI 3.0-Mech-Berechnungen erhält man für die CH-Konzentration den maximalen Wert von $4 \times 10^9 \text{ Moleküle/cm}^3$. Dieser berechnete Maximalwert ist immer noch deutlich niedriger als der der experimentell gemessenen bzw. abgeschätzten CH-Maximalkonzentrationen. Die in der undotierten, stöchiometrischen Flamme mit LIF gemessenen maximalen CH-Konzentrationen liegen etwa um einen Faktor vier unter der Nachweisgrenze des verwendeten CRDS-Systems. Berechnungen haben ergeben, daß der Einsatz von Spiegeln mit einer höheren Reflektivität die Sensitivität des CRDS-Systems um eine Größenordnung verbessern könnte. Dies würde eventuell die Bestimmung von absoluten CH-Konzentrationen in NO-dotierten H_2/O_2 -Flammen ermöglichen und somit weitere Daten liefern, die zu einem besseren Verständnis der CN-Bildungskanäle führen können.

Interessant ist, daß sowohl in freien (= ohne Substrat) Niederdruck- CH_4/O_2 -Flammen [MERCIER 01a] als auch in freien Niederdruck- CH_4/Luft -Flammen [DERZY 99, RAHI-

NOV 02], die mit einer vergleichbaren Menge NO dotiert waren, CN-Konzentrationen gefunden wurden, die wesentlich niedriger lagen als die der CH-Radikale. In NO-dotierten Niederdruck-CH₄/Luft-Flammen ist der Hauptbildungskanal der CN-Radikale die Reaktion $\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{HCN} + \text{O}$, gefolgt von Reaktionen der HCN-Moleküle mit H- und OH-Radikalen [GARDINER 00, LUQUE 01a, MERCIER 01a].

Alle beobachteten Phänomene deuten darauf hin, daß es bei der Verbrennung von Graphit in NO-dotierten Knallgasflammen höchstwahrscheinlich weitere, heterogene Oberflächenreaktionskanäle gibt, die wesentlich zu einer zusätzlichen Bildung von CN-Radikalen beitragen.

NH₂-Konzentrationsprofile

Für die NH₂-Radikale wurden in der brennstoffreichen Flamme etwa viermal höhere Konzentrationen gefunden als in der stöchiometrischen Flamme. Im Gegensatz zu den CN-Radikalen scheint weder die Konzentration der NH₂-Radikale noch die Lage der Maxima der NH₂-Profile vom Abstand zwischen Graphitsubstrat und Brennerkopf abhängig zu sein. Zudem ist auffällig, daß die NH₂-Radikale vorwiegend im Bereich der Flamme selbst und in der Gasphase der oberflächennahen Grenzschicht vorzufinden sind.

Bislang wurden noch keine NH₂-Konzentrationsprofile für eine Niederdruck-Knallgasflamme modelliert. Allerdings wurde vor kurzem der Einfluß unterschiedlicher Dotierungsgase auf NH₂-Konzentrationen in freien, mageren ($\Phi = 0,8$), stöchiometrischen ($\Phi = 1,0$) sowie fetten ($\Phi = 1,17$) 4 kPa-CH₄/Luft-Flammen als Funktion des Abstandes über einem McKenna-Brenner untersucht [RAHINOV 04]. Im Experiment wurden 0,14 % NH₃, 0,34 % NO oder 2,25 % N₂O zudotiert und die erhaltenen Ergebnisse mit NH₂-Konzentrationsprofilen verglichen, die mit Hilfe des GRI 3.0-Mechanismus berechnet wurden. Sowohl die Messungen als auch die Berechnungen ergaben in allen Fällen mehr oder weniger gaußförmige Höhenprofile, deren Maxima sich je nach Bedingungen zwischen 7,5 und 15 mm über dem Brennerkopf befinden (die Gesamtgasflüsse bewegten sich zwischen 4,26 und 5,63 slm). In einem Abstand von etwa 25 mm über dem Brenner konnten keine NH₂-Radikale mehr in den freien 4 kPa-CH₄/Luft-Flammen nachgewiesen werden. Interessanterweise berichten die Autoren zusätzlich darüber, daß das Einbringen einer Metallscheibe in eine NO-dotierte 4 kPa-CH₄/Luft-Flamme, parallel zu dem Brenner und in einem Abstand von 30 mm, zu einem starken Zuwachs der NH₂-Konzentration in der oberflächennahen Grenzschicht führt. Dieses beobachtete Phänomen steht nun im

Mittelpunkt des Interesses und wird gegenwärtig eingehender untersucht.

Es ist also bislang noch ungeklärt, ob die in dieser Arbeit gefundene Verteilung der NH_2 -Radikale (vorwiegend im Bereich der Flamme und in der Gasphase der oberflächennahen Grenzschicht) mit heterogenen Reaktionen auf der Graphitoberfläche oder eher mit aerodynamischen Effekten der Staupunktströmung in Zusammenhang steht.

Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden quantitative Informationen über Graphitverbrennungsprodukte erhalten, die als ein erster Datensatz für die Erstellung eines detaillierten Reaktionsmechanismus dienen können, der nicht nur Elementarreaktionen in der Gasphase, sondern auch auf der Graphitoberfläche beinhaltet.

Zusammenfassung

Stickoxide, die z. B. bei der Kohleverbrennung gebildet werden, können mit Koks, der ebenfalls bei der Verbrennung von Kohle entsteht, reagieren und dadurch die NO-Konzentration reduzieren. Bislang konnte jedoch noch kein detaillierter Reaktionsmechanismus für diesen Schadstoffabbau aufgestellt werden, bei dem CN- und NH₂-Radikale wichtige Zwischenprodukte sind. Die Verbrennung von Graphit unter wohldefinierten Bedingungen kann – v. a. im Hinblick auf zukünftige Computersimulationen – als einfachstes Modellsystem zur Untersuchung der chemischen Prozesse und des möglichen NO-Abbaus durch Kohlenstoff in Koks betrachtet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden absolute CN- und erstmals absolute NH₂-Radikalkonzentrationen sowie Temperaturprofile *in situ* während der Verbrennung eines Graphitsubstrats in vorgemischten, laminaren Niederdruck (4 kPa)-H₂/O₂-Flammen für zwei unterschiedliche Stöchiometrien, $\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$, und für drei verschiedene Abstände zwischen Graphitsubstrat und Brenner, 15, 20 und 25 mm, bestimmt. Für alle Messungen wurde eine geringe Menge NO (1,8 %) zudosiert. Die Gasphase zwischen Graphitsubstrat und einem modifizierten McKenna-Brenner wurde unter Verwendung von verschiedenen berührungsfreien, laserspektroskopischen Methoden untersucht:

Die CN-Konzentrationen wurden mit Hilfe der *cavity ring-down spectroscopy* (CRDS) durch Anregung der Absorption der P_{1,2}(13)-Linie der B²Σ⁺←X²Σ⁺ (0,0)-Bande bei 388.1 nm gemessen, die NH₂-Konzentrationen wurden mittels der *intracavity laser absorption spectroscopy* (ICLAS) durch Anregung der Absorption der ^PQ_{1,N}(7)-Linie der $\tilde{A}^2A_1\leftarrow\tilde{X}^2B_1$ (0,9,0)←(0,0,0)-Bande bei 16.739,90 cm⁻¹ bestimmt. Die Temperaturen wurden über laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)-Anregungsspektren von OH-Übergängen des R-Zweigs der A²Σ⁺←X²Π_i (0,0) Bande ermittelt.

Die CN-Profile wurden mit eindimensionalen Berechnungen für die freie CO/NO/H₂/O₂-Flamme bzw. CH₄/NO/H₂/O₂-Flamme, die auf dem GRI 3.0- und dem Miller-Bowman-Mechanismus basieren, die Temperaturprofile mit eindimensionalen Berechnungen für die freie und undotierte H₂/O₂-Flamme, die auf dem MixFla-Code basieren, verglichen.

Die Temperaturmessungen ergaben, daß das Graphitsubstrat die Flammentemperatur in der Nähe seiner Oberfläche reduziert. Abgesehen von dieser erwarteten Abweichung stimmen die gemessenen Profile qualitativ und näherungsweise auch quantitativ mit den Mix-

Fla-Code-Simulationen überein (s. Temperaturprofile in Abb. 5.17 auf Seite 91).

In der fetten Flamme wurden etwa dreimal höhere CN-Konzentrationen gefunden als in der stöchiometrischen Flamme. Des weiteren konnte beobachtet werden, daß mit zunehmendem Abstand zwischen Graphitsubstrat und Brenner die Maximalkonzentration von CN abnimmt, d. h., die maximalen CN-Konzentrationen wurden jeweils bei einem Abstand von 15 mm zwischen Graphitsubstrat und Brenner gemessen. In der stöchiometrischen ($\Phi = 1,0$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme wurde ein Maximalwert von $4,2 \times 10^{10}$ Molekülen/cm³ und in der brennstoffreichen ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme ein Maximalwert von $11,8 \times 10^{10}$ Molekülen/cm³ gefunden (s. Werte in Tab. 5.4 auf Seite 94 und CN-Konzentrationsprofile in Abb. 5.18 auf Seite 95).

Sowohl die mit dem GRI 3.0- als auch die mit dem Miller-Bowman-Mechanismus berechneten CN-Konzentrationen liegen deutlich unterhalb der experimentell gefundenen Werte, unabhängig davon, ob CH₄ oder CO in der zum verbrannten Graphit äquivalenten Menge als Kohlenstoffquelle vorgegeben wurde (s. Abb. 5.22 auf Seite 101 bzw. Abb. 5.23 auf Seite 102).

Das über die CH-Nachweisgrenze des verwendeten CRDS-Systems ($\approx 2,4 \times 10^{11}$ Moleküle/cm³) und über LIF-Messungen, die in undotierten 4 kPa-H₂/O₂-Flammen erfolgten, abgeschätzte CH/CN-Verhältnis ist wesentlich kleiner, als das CH/CN-Verhältnis in freien Niederdruck-NO/CH₄/O₂- bzw. Niederdruck-NO/CH₄/Luft-Flammen.

Diese Ergebnisse und Beobachtungen deuten darauf hin, daß die CN-Radikale nicht ausschließlich in der Gasphase entstehen, sondern daß heterogene Reaktionen auf der Graphitoberfläche wesentlich zur CN-Bildung beitragen.

Für die NH₂-Konzentrationen wurden in der fetten Flamme im Durchschnitt ungefähr viermal höhere Werte als in der stöchiometrischen Flamme gefunden. Im Gegensatz zu den CN-Konzentrationen hatte die Änderung des Abstandes zwischen Graphitsubstrat und Brenner keine merklichen Auswirkungen auf die NH₂-Maximalkonzentrationen. In der stöchiometrischen ($\Phi = 1,0$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme wurde ein Maximalwert von $4,5 \times 10^{12}$ Molekülen/cm³ und in der brennstoffreichen ($\Phi = 1,5$) 4 kPa-NO/H₂/O₂-Flamme ein Maximalwert von $13,0 \times 10^{12}$ Molekülen/cm³ gefunden (s. Werte in Tab. 5.5 auf Seite 97 und NH₂-Konzentrationsprofile in Abb. 5.19 auf Seite 98). Die NH₂-Radikale wurden vorwiegend im Bereich der Flamme und in der Gasphase der oberflächennahen Grenzschicht vorgefunden.

Die erhaltenen quantitativen Informationen können als ein erster Kalibrationspunkt für detaillierte numerische Simulationen der Graphitverbrennung dienen, die auf dem Konzept von homogenen und heterogenen Elementarreaktionen basieren.

Literaturverzeichnis

A

- [ALLEN 86] M. G. Allen, R. K. Hanson, *Proc. Combust. Inst.* 21 (1986) 1755.
- [ANDERSON 82] W. R. Anderson, J. A. Vanderhoff, A. J. Kotlar, M. A. Dewilde, R. A. Beyer, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 1677.
- [ANTONOV 82] E. N. Antonov, P. S. Antsyferov, A. A. Kachanov, V. G. Koloshnikov, *Opt. Commun.* 41 (1982) 131
- [ATMANSPACHER 85] H. Atmanspacher, H. Scheingraber, C. R. Vidal, *Phys. Rev. A* 32 (1985) 254.

B

- [BAEV 78] V. M. Baev, T. P. Belikova, E. A. Sviridenkov, A. F. Suchkov, *Sov. Phys. JETP* 47 (1978) 21.
- [BAEV 99] V. M. Baev, T. Latz, P. E. Toschek, *Appl. Phys. B* 69 (1999) 171.
- [BACKREEDY 01] R. Backreedy, J. M. Jones, M. Pourkashanian, A. Williams, *Faraday Discussion* (2001).
- [BECHTEL 84] J. H. Bechtel, C. J. Dash, R. E. Teets, *Laser Applications*, Vol. 5, Academic Press USA, 1984.
- [BERDEN 00] G. Berden, R. Peeters, G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.* 19 (2000) 565.
- [BEYER 84] R. A. Beyer, J. A. Vanderhoff, A. J. Kotlar, *SPIE* 14 (1984) 482.
- [BOHM 04] T. Bohm, N. Ditzian, G. Peiter, H.-R. Volpp, S. Cheskis, J. Wolfrum, *Proc. Combust. Inst.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [BOMBACH 99] R. Bombach, B. Käppeli, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 251.
- [BOWMAN 93] C. T. Bowman, *Proc. Combust. Inst.* 24 (1993) 859.
- [BRADLEY 84] D. Bradley, G. Dixon-Lewis, S. El-Din Habik, E. M. J. Mushi, *Proc. Combust. Inst.* 20 (1984) 931.
- [BRANCH 91] M. C. Branch, M. E. Sadeqi, A. A. Alfarayedhi, P. J. Vantiggelen, *Combust. Flame* 83 (1991) 228.

C

- [CAMPARGUE 90] A. Campargue, F. Stoeckel, M. Chenevier, *Spectrochim. Acta Rev.* 13 (1990) 69.
- [CHANG 91] A. Y. Chang, M. Dirosa, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *Appl. Opt.* 30 (1991) 3011.
- [CHELLIAH 96] H. K. Chelliah, A. Makino, I. Kato, N. Araki, C. K. Law, *Combust. Flame* 104 (1996) 469.
- [CHESKIS 94] S. Cheskis, S. A. Kovalenko, *Appl. Phys. B* 59 (1994) 543.
- [CHESKIS 95] S. Cheskis, *J. Chem. Phys.* 102 (4) (1995) 1851.
- [CHESKIS 99] S. Cheskis, *Prog. Energy Combust. Sci.* 25 (1999) 233.
- [CHO 92] S. Y. Cho, R. A. Yetter, F. L. Dryer, *J. Computat. Phys.* 102 (1992) 160.
- [CHOU 82] M. S. Chou, A. M. Dean, D. Stern, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5334.
- [CHU 92] X. Chu, L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* 268 (1992) 325.
- [COPELAND 84] R. A. Copeland, D. R. Crosley, G. P. Smith, *Proc. Combust. Inst.* 20 (1984) 1195.
- [CORREA 92] S. M. Correa, *Combust. Sci. Technol.* 87 (1992) 329.
- [CROSLEY 81] D. R. Crosley, *Opt. Engr.* 20 (1981) 511.
- [CROSLEY 82a] D. R. Crosley, *J. Chem. Educ.* 59 (6) (1982) 446.
- [CROSLEY 82b] D. R. Crosley, G. P. Smith, *Combust. Flame* 44 (1982) 27.
- [CUI 99] Q. Cui, K. Morokuma, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 9469.

D

- [DARIAN 87] S. T. Darian, M. Vanpee, *Combust. Flame* 65 (1987) 70.
- [DEMTRÖDER 00] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000.
- [DEPPE 99] J. Deppe, G. Friedrichs, H. J. Romming, H. G. Wagner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 427.
- [DERZY 99] I. Derzy, V. A. Lozovsky, S. Cheskis, *Chem. Phys. Lett.* 306 (1999) 319.

- [DERZY 00] I. Derzy, V. A. Lozovsky, N. Ditzian, I. Rahinov, S. Cheskis, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 1741.
- [DIBBITS 1864] H. C. Dibbits, *Pogg. Ann.* 122 (1864) 497.
- [DIEKE 62] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2 (1962) 97.
- [DITZIAN 04] N. Ditzian, School of Chemistry, Tel Aviv University, persönliche Mitteilung.
- [DIXON 65] R. N. Dixon, *Mol. Phys.* 9 (1965) 357.
- [DIXON-LEWIS 91] G. Dixon-Lewis, D. Bradley, S. El-Din Habik, *Combust. Flame* 86 (1991) 12.
- [DRESSLER 59] K. Dressler, D. A. Ramsay, *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A* 251 (1959) 553.
- [DYER 90] M. J. Dyer, L. D. Pfefferle, D. R. Crosley, *Appl. Opt.* 29 (1990) 111.

E

- [EBERT 99] V. Ebert, C. Schulz, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, P. Monkhouse, *Isr. J. Chem.* 39 (1999) 1.
- [ECKBRETH 96] A. C. Eckbreth, *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species*, 2nd ed., Gordon and Breach Pub, 1996.
- [EGOLFOPOULOS 00] F. N. Egolfopoulos, *Int. J. Energy Res.* 24 (2000) 1257.
- [ETZKORN 92] T. Etzkorn, S. Muris, C. Dembny, H. Bockhorn, P. F. Nelson, A. Attia-Shahin, J. Warnatz, J. Wolfrum, *Proc. Combust. Inst.* 24 (1992) 925.
- [ETZKORN 93] T. Etzkorn, J. Fitzer, S. Muris, J. Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 307.

F

- [Fenimore 79] C. P. Fenimore, *Proc. Combust. Inst.* 17 (1979) 661.

G

- [GARDINER 00] W. C. Gardiner, Jr. (Ed.), *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Springer-Verlag, New York, 2000.
- [GLARBORG 02] P. Glarborg, A. D. Jensen, J. E. Johnsson, *Prog. Energy Combust. Sci.* 29 (2003) 89.
- [GLASSMAN 96] I. Glasman, *Combustion*, 3rd ed., Academic Press Princeton, New Jersey, 1996.
- [GREEN 81] R. M. Green, J. A. Miller, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 26 (1981) 313.
- [GRI 3.0] G. P. Smith, D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. Hanson, S. Song, J. Gardiner, V. Lissianski, Z. Qin, *Meth. Combust. Kin. Mech.*, Ver. 3.0, <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>.

H

- [HAKEN 94] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [HARRIS 84] S. J. Harris, *Appl. Opt.* 23 (1984) 1311.
- [HENNING 64] R. G. Hennig, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2877.
- [HENNING 65] R. G. Hennig, *Science* 147 (1965) 733.
- [HERZBERG 50] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 2nd ed., Krieger Publishing Company, Florida, 1950.
- [HERZBERG 52] G. Herzberg, D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 347.
- [HIRANO 94] A. Hirano, M. Tsujishita, *Appl. Opt.* 33 (1994) 7777.
- [HIRSCHFELDER 49] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, *Proc. Combust. Inst.* 3 (1949) 121.
- [HOBBS 93] M. L. Hobbs, P. T. Radulovic, L. D. Smoot, *Progr. Energy, Combust. Sci.* 19 (1993) 505.
- [HODGES 96] J. T. Hodges, J. P. Looney, R. D. Van Zee, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 10278.

- [HOLLEMAN 95] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.

I

- [ISERMANN 92] K. Isermann (Landwirtschaftliche Versuchsanstalt BASF AG), *Global Climate Change Conf.*, Bad Dürkheim, 1992.

J

- [JEFFRIES 88] J. B. Jeffries, K. Kohse-Höinghaus, G. P. Smith, R. A. Copeland, D. R. Crosley, *Chem. Phys. Lett.* 152 (1988) 160.
- [JOHNSTON 92] H. S. Johnston, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992) 1.
- [JUCHMANN 98] W. Juchmann, H. Latzel, D.-I. Shin, G. Peiter, T. Dreier, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, R. P. Lindstedt, K. M. Leung, *Proc. Combust. Inst.* 27 (1998) 469.

K

- [KACHANOV 94] A. Kachanov, A. Charvat, F. J. Stoeckel, *Opt. Soc. Am.* 11 (1994) 2412.
- [KOHSE-HÖINGHAUS 88] K. Kohse-Höinghaus, J. B. Jeffries, R. A. Copeland, G. P. Smith, D. R. Crosley, *Proc. Combust. Inst.* 22 (1988) 1857.
- [KOHSE-HÖINGHAUS 89] K. Kohse-Höinghaus, D. F. Davidson, A. Y. Chang, R. K. Hanson, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 42 (1989) 1.
- [KOHSE-HÖINGHAUS 94] K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.* 20 (1994) 203.
- [KOHSE-HÖINGHAUS 99] K. Kohse-Höinghaus, *Isr. J. Chem.* 39 (1999) 25.
- [KOHSE-HÖINGHAUS 01] K. Kohse-Höinghaus, J. B. Jeffries (Eds.), *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor & Francis, 2001.

L

- [LAURENDEAU 88] N. M. Laurendeau, *Prog. Energy Combust. Sci.* 14 (1988) 147.
- [LEE 95] J. C. Lee, R. A. Yetter, F. L. Dryer, *Combust. Flame* 101 (1995) 387.

- [LEE 99] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. R. Hahn, H. Kang, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1) (1999) 217.
- [LEE 02] D. H. Lee, Y. Yoon, B. Kim, J. Y. Lee, Y. S. Yoo, J. W. Hahn, *App. Phys. B* 74 (2002) 435.
- [LIZZO 90] A. A. Lizzo, H. Jiang, L. R. Radovic, *Carbon* 28 (1990) 7.
- [LOZOVSKY 97] V. A. Losovsky, S. Cheskis, *J. Chem. Phys.* 106 (20) (1997) 8384.
- [LOZOVSKY 98] V. A. Lozovsky, I. Derzy, S. Cheskis, *Chem. Phys. Lett.* 284 (1998) 407.
- [LOZOVSKY 01] V. A. Lozovsky, I. Rahinov, N. Ditzian, S. Cheskis, *Faraday Discuss.* 119 (2001) 321.
- [LUCHT 78] R. P. Lucht, R. C. Peterson, N. M. Laurendeau, *Fundamentals of Adsorption Spectroscopy for Selected Diatomic Radicals*, School of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1978.
- [LUQUE 96] J. Luque, D. R. Crosley, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Ver. 1.7), SRI International Report MP 96-001 (1996).
- [LUQUE 01a] J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith, D. R. Crosley, J. J. Scherer, *Combust. Flame* 126 (2001) 1725.
- [LUQUE 01b] J. Luque, J. B. Jeffries, G. P. Smith, D. R. Crosley, *Appl. Phys. B* 73 (2001) 731.

M

- [MALTE 74] P. C. Malte, D. T. Pratt, *Proc. Combust. Inst.* 15 (1974) 1061.
- [MCLROY 98] A. McIlroy, *Chem. Phys. Lett.* 296 (1998) 151.
- [MERCIER 99] X. Mercier, P. Jamette, J. F. Pauwels, P. Desgroux, *Chem. Phys. Lett.* 305 (1999) 334.
- [MERCIER 01a] X. Mercier, L. Piller, A. El Bakali, M. Carlier, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, *Faraday Discuss.* 119 (2001) 305.
- [MERCIER 01b] X. Mercier, E. Therssen, J. F. Pauwels, P. Desgroux, *Combust. Flame* 125 (2001) 656.
- [MILLER 89] J. A. Miller, C. T. Bowman, *Prog. Energy. Combust. Sci.* 15 (1989) 33.

[MOSKALEVA 00a] L. V. Moskaleva, W. S. Xia, M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.* 331 (2000) 269.

[MOSKALEVA 00b] L. V. Moskaleva, M. C. Lin, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2393.

O

[O'KEEFE 88] A. O'Keefe, D. A. G. Deacon, *Rev. Sci. Instrum.* 59 (12) (1988) 2544.

P

[PAUL 98] P. H. Paul, J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* 27 (1998) 465.

[PEITER 01] G. Peiter, Dissertation, Universität Heidelberg, 2001.

[PEITER 04] G. Peiter, persönliche Mitteilung.

[PERY 02] T. Pery, M. G. Schweitzer, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, L. Ciossu, O. Deutschmann, J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 973.

Q

[QUANG 83] L. Quang, M. Vanpee, *Proc. Combust. Inst.* 19 (1983) 293.

R

[RAHINOV 02] I. Rahinov, N. Ditzian, V. A. Lozovsky, S. Cheskis, *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002) 169.

[RAHINOV 04] I. Rahinov, N. Ditzian, A. Goldman, S. Cheskis, *Proc. Combust. Inst.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

[RAMSAY 53] D. A. Ramsay, *J. Phys. Chem.* 57 (1953) 415.

[RENSBERGER 89] K. J. Rensberger, J. B. Jeffries, R. A. Copeland, K. Kohse-Höinghaus, M. L. Wise, D. R. Crosley, *Appl. Optics* 28 (1989) 3556.

[ROMANINI 93] D. Romanini, K. K. Lehmann, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 6287.

[ROSS 88] S. C. Ross, F. W. Birss, M. Vervloet, D. A. Ramsay, *J. Mol. Spect.* 129 (1988) 436.

- [ROTA 97] R. Rota, F. Bonini, A. Servida, M. Morbidelli, S. Carra, *Combust. Sci. Technol.* 123 (1997) 83.
- [ROTHMAN 98] L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman, S. T. Massie, D. P. Edwards, J. M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J. Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. Yoshino, K. V. Chance, K. W. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 60 (1998) 665–710.

S

- [SCHERER 97a] J. J. Scherer, J. B. Paul, A. O'Keefe, R. J. Saykally, *Chem. Rev.* 97 (1997) 25.
- [SCHERER 97b] J. J. Scherer, K. W. Aniolek, N. P. Cernansky, D. J. Rakestraw, *J. Chem. Phys.* 107(1997) 6196.
- [SCHERER 97c] J. J. Scherer, D. J. Rakestraw, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997) 169.
- [SCHLÖGL 94] R. Schlögl, *Chem. unserer Zeit* 28 (1994) 166.
- [SCHWARZWALD 88] R. Schwarzwald, P. Monkhaus, J. Wolfrum, *Proc. Combust. Inst.* 22 (1988) 1413.
- [SEINFELD 86] J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [SIBRAA 00] A. Sibraa, T. Newbury, B. S. Haynes, *Combust. Flame* 120 (2000) 515.
- [SMOOT 93] L. D. Smoot, *Fundamentals of Coal Combustion*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1993.
- [SOLOMON 87] P. R. Solomon, D. G. Hamblen, R. M. Carangelo, M. A. Serio, G. V. Deshande, ACS Paper 58/ WP No 26, 1987.
- [SONG 02] S. H. Song, R. K. Hanson, C. T. Bowman, D. M. Golden, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 9233.
- [SPEIGHT 94] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Coal*, Marcel Dekker, Amsterdam, New York, 1994.
- [STEVENS 98] F. Stevens, L. A. Kolodny, Th. P. Beebe, Jr., *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 10799.

[STOECKEL 82] F. Stoeckel, M.-A. Melieres, M. Chenevier, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 2191.

[STOLK 02] R. L. Stolk, J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* 117 (18) (2002) 8281.

T

[THOMAN 00] J. Thoman, A. McIlroy, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4953.

[TRACZ 95] A. Tracz, A. A. Kalachev, G. Wegner, J. P. Rabe, *Langmuir* 11 (1995) 2840.

[TURNS 96] S. R. Turns, *An Introduction to Combustion*, McGraw-Hill, New York, 1996.

V

[VANDERHOFF 83a] J. A. Vanderhoff, R. A. Beyer, A. J. Kotlar, W. R. Anderson, *Appl. Opt.* 22 (1983) 1976.

[VANDERHOFF 83b] J. A. Vanderhoff, R. A. Beyer, A. J. Kotlar, W. R. Anderson, *Combust. Flame* 49 (1983) 197.

[VAN ZEE 99] R. D. Van Zee, J. T. Hodges, J. P. Looney, *Appl. Opt.* 38 (1999) 3951.

[VERDIECK 81] J. F. Verdieck, P. A. Bonczyk, *Proc. Combust. Inst.* 18 (1981) 1559.

[VIETZKE 87] E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Phillipps, G. Esser, P. Wienhold, J. Winter, *J. Nuclear Mat.* 146 (1987) 443.

[VINOGRADOV 92] S. E. Vinogradov, A. A. Kachanov, S. A. Kovalenko, E. A. Sviridenkov, *JETP Lett.* 55 (1992) 581.

[VOTSMEIER 99] M. Votsmeier, S. Song, D. F. Davidson, R. K. Hanson, *Int. J. Chem. Kin.* 31 (1999) 323.

W

[WAHL 96] E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, *Diam. Relat. Mater.* 5 (1996) 373.

[WALKER 67] P. L. Walker, P. J. Hart, F. J. Vatsola, *Fundamentals of Gas-Solid Interactions*, Academic Press, New York, 1967, S. 307ff.

- [WARNATZ 88] J. Warnatz, *Proc. Contractors' Meeting EC Combust. Res.*, EC, Bruxelles (1988) 172.
- [WARNATZ 93] J. Warnatz, *Proc. Combust. Inst.* 24 (1993) 553.
- [WARNATZ 97] J. Warnatz, MixFla Programmpaket für vorgemischte Flammen, Ver. 8, IWR, Heidelberg, Deutschland, 1997.
- [WARNATZ 01] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, *Verbrennung*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- [WHEELER 98] M. D. Wheeler, S. M. Newman, A. J. Orr-Ewing and M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (3) (1998) 337.
- [WILHELMI 89] H. Wilhelmi, R. Waibel, V. Lippig, D. Straub, *Chem. Eng. Technol.* 12 (1989) 351.
- [WILLIAMS 94] B. A. Williams, J. W. Fleming, *Combust. Flame* 98 (1994) 93.
- [WILLIAMS 95] B. A. Williams, J. W. Fleming, *Combust. Flame* 100 (1995) 571.
- [WILLIAMS 97] B. A. Williams, J. W. Fleming, *Combust. Flame* 110 (1997) 1.
- [WOLFRUM 72] J. Wolfrum, *Chem. Ing. Tech.* 44 (1972) 656.
- [WOLFRUM 98] J. Wolfrum, *Hottel Plenary Lecture, Proc. Combust. Inst.* 27 (1998) 1.
- [WOLFRUM 00] J. Wolfrum, T. Dreier, V. Ebert, C. Schulz, *Laser-based Combustion Diagnostics*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A: Meyers (Ed.), Wiley & Sons Ltd., Chichester (2000) 2118.
- [WOLFRUM 01] J. Wolfrum, *Roy. Soc. Chem.* 119 (2001) 1.
- [WONG 87] K. N. Wong, W. R. Anderson, J. A. Vanderhoff, A. J. Kotlar, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 93.

Y

- [YANG 81a] R. T. Yang, C. Wong, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4471.
- [YANG 81b] R. T. Yang, C. Wong, *Science* 214 (1981) 437.
- [YANG 95] Y. W. Yang, J. Hrbek, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3229.

Z

- [ZALICKI 95a] P. Zalicki, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 102 (7) (1995) 2708.
- [ZALICKI 95b] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, J. R. Dadamio, T. G. Owano, C. H. Kruger, *Chem. Phys. Lett.* 234 (1995) 269.
- [ZECHO 98] T. Zecho, A. Horn, J. Biener, J. Kupperts, *Surf. Sci.* 397 (1998) 108.
- [ZELDOVICH 46] Y. B. Zeldovich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 51 (3) (1946) 213.

Danksagung / Acknowledgements

Schließlich sei all denen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn **PROF. DR. JÜRGEN WOLFRUM** für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, sein immerwährendes Interesse an der Entwicklung der Experimente und dafür, daß er die Zusammenarbeit mit Prof. Cheskis ins Leben gerufen hat.

PROF. DR. SERGEY CHESKIS for the invitation to his laboratory and for all his guidance and assistance during the excellent cooperation in the last two years that enabled me to successfully carry out this work.

Herrn **PRIV. DOZ. DR. HANS-ROBERT VOLPP** für die zahlreichen, ausgedehnten Diskussionen und seine Korrekturen und Ergänzungen zum CH/CN Paper.

DR. PRAKASH D. NAIK and especially **DR. RAJESH KUMAR VATSA** for many fruitful discussions, all their useful advices and the good time we had during their visits in Heidelberg.

DIPL.-CHEM. NURIT DITZIAN for introducing me to the world of CRDS and ICLAS and all the support during the countless hours we fought together in (and with!) the laboratory in Germany as well as in Israel. – תודה רבה על הכל!

Mr. **IGOR RAHINOV**, Mr. **ANATOLY GOLDMAN** and Mrs. **SAADA REUVENI** for their kind hospitality and support during my visit in Israel.

Meinen (teilweise ehemaligen) Arbeitskollegen Herrn **DR. GERHARD PEITER** für die detaillierte Einweisung in sein Labor, Herrn **DR. CHONG-WOO PARK** für die wertvollen Ratschläge zum Aktualisieren und Programmieren von LabView, Frau **DR. ALMUTH LÄUTER** und ganz besonders Herrn **DIPL.-CHEM. ALEXANDER HANF** für auflockernde Gespräche zwischendurch und allen vier zusammen für zahllose, hilfreiche Diskussionen, ihre permanente, uneingeschränkte Hilfsbereitschaft und die hervorragende Arbeitsatmosphäre.

ALLEN ANDEREN MITARBEITERN DES ARBEITSKREISES für ihr freundliches Entgegenkommen, außerdem **DEN DAMEN IN SEKRETERIAT UND VERWALTUNG** und **ALLEN HANDWERKLICH TÄTIGEN MITARBEITERN DES PCI** für das zügige Bearbeiten meiner Anliegen und ihre zuverlässige Arbeit.

Meiner Schwester **ANDREA**, die mit unterhaltsamen chill-out-Abenden nach erfolgreich abgeschlossenen Zwischenstationen dieser Arbeit für wohltuende Zerstreuung gesorgt hat, und vor allem **MEINEN ELTERN**, die mir das Studium ermöglicht, mich jederzeit motiviert und in jeder Hinsicht unterstützt haben, gilt mein ganz besonderer Dank!

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Heidelberg, März 2004

Thomas Bohm

