

INAUGURAL DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

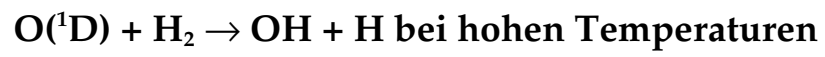
Diplom Chemiker Alexander Hanf

aus Viernheim

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 2005

Konstruktion eines Hochtemperaturströmungsreaktors

und Untersuchung der Reaktion



Gutachter: Herr Professor Dr. Jürgen Wolfrum

Frau Professor Dr. Eva Gutheil

Für meine Eltern

Zusammenfassung

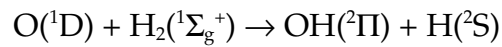
Das Verständnis atmosphärischer Prozesse ist in der heutigen Zeit steigender Umweltverschmutzung wichtiger denn je. Die präzise Untersuchung der Reaktionssysteme, welche auf die Chemie der Atmosphäre Einfluß nehmen, ist deshalb ein Bereich, in dem nahezu alle Disziplinen der modernen Naturwissenschaften vertreten sind. Die Analyse atmosphärischer Prozesse bei hohen Temperaturen dient in diesem Zusammenhang dazu, den aktuellen Forschungsstand zu ergänzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochtemperaturströmungsreaktor konstruiert und aufgebaut. Mit diesem System können Geschwindigkeitskoeffizienten von Elementarreaktionen bei hohen Temperaturen studiert werden. In der vorliegenden Untersuchung wurden mit diesem Strömungsreaktor die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $O(^1D) + H_2$ erstmals bei hohen Temperaturen untersucht.

Zur korrekten Auslegung dieses Reaktors wurden Strömungssimulationen durchgeführt, um Temperaturverlauf und Mischprozesse untersuchen zu können. Neuartige Ansätze im Design und in der Auswahl bestimmter Einzelteile waren erforderlich, um den gestellten Anforderungen zu genügen und den Hochtemperaturreaktor zu realisieren.

Durch Kombination mit einem optischen System zur Generierung vakuum-ultravioletter (VUV) Laserstrahlung, wurden unter Verwendung eines "pump-probe"-Verfahrens Messungen atomarer Spezies bei hohen Temperaturen ermöglicht, die in Elementarreaktionen produziert werden. Durch zeitaufgelöste Detektion dieser Spezies kann die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden.

Als Testreaktion für die Funktionsfähigkeit des experimentellen Aufbaus wurde die Umsetzung von elektronisch angeregtem Sauerstoff mit Wasserstoff untersucht.



Der elektronisch angeregte Sauerstoff wurde mittels Laserphotolyse von Distickstoffmonoxid (N_2O) bei einer Wellenlänge von 193 nm erzeugt. Mittels eines Vierwellen-Mischprozesses wurde die VUV-Strahlung generiert, die für die Detektion des atomaren Wasserstoffs benötigt wurde. Dabei wird über die Kopplung der Strahlung zweier Farbstofflaser durch resonant verstärkte Summen-Differenzmischung in einem Krypton/Argon-Gasgemisch Laserstrahlung im Bereich des Wasserstoffs- L_α -Übergangs bei 121,56 nm erzeugt.

Die erhaltenen zeitaufgelösten Wasserstoffatom-Konzentrationsprofile wurden durch eine der Reaktionskinetik angepaßten Funktion ausgewertet, wodurch Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster-Ordnung erhalten wurden, aus welchen dann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion für die entsprechende Temperatur berechnet werden konnte.

Abstract

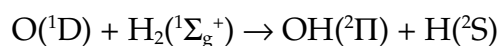
The understanding of atmospheric processes is at present more important than ever due to a steady increase of environmental pollution. Therefore, a precise investigations of the reaction systems, which are involved in atmospheric chemistry, is necessary. The study of this systems is an area of interest where most disciplines of modern sciences are represented. The analysis of atmospheric processes at high temperatures helps to complete the actual state of knowledge.

The objective of this work was to construct and assemble a high-temperature reactor in order to determine reaction rate constants of elementary step reactions at high temperatures. In the present work it was possible the first time to study the reaction $O(^1D) + H_2$ using this flow reactor.

For an exact layout of this reactor flow-simulations were performed to study the progression of temperature and the mixing behaviour. New approaches of the design and the choice of individual parts were necessary to satisfy the high demands and setting-up the high-temperature flow reactor.

By combination with an optical system for the generation of vacuum-ultraviolet (VUV) laser radiation, measurements of atomic species, which are produced in elementary step reactions at high temperatures, were enabled. By time resolved detection of these species the rate coefficients of these reactions can be determined at different temperatures.

The reaction electronically excited oxygen with hydrogen was studied as a test reaction to evaluate the performance of the reactor.



Electronically excited oxygen was produced by laser photolysis of nitrous oxide (N_2O) at a wavelength of 193 nm. Using a four-wave mixing process the VUV-radiation was generated which was necessary for the detection of the atomic H species. In order to produce laser radiation in the range of the L_α -transition at 121,56 nm, two dye lasers were coupled using the resonant enhanced sum-difference mixing in a Krypton/Argon gas mixture.

The obtained time resolved hydrogen profiles were evaluated by a fit function, which matched the reaction kinetics, whereby pseudo-first order rate constants were derived. From these data the rate coefficient of the reaction at the regarding temperature was obtained.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	4
2.1	Kinetik.....	4
2.1.1	Relevante Nebenreaktionen.....	4
2.1.2	Sensitivitätsanalyse.....	6
2.1.3	Reaktionskinetik.....	11
2.2	Runs-Test.....	16
2.3	Wärmeübertragung.....	18
2.3.1	Konvektion.....	18
2.3.2	Wärmestrahlung.....	20
2.4	Vierwellenmischung.....	22
2.5	Detektion von Wasserstoffatomen.....	24
2.6	Numerische Modellierungen.....	26
2.6.1	Grundlagen.....	26
2.6.2	Navier-Stokes-Gleichungen.....	29
2.6.3	Das HiFlow-Projekt.....	31
3	Anforderungen, Planung und Umsetzung.....	33
3.1	Anforderungen.....	33
3.2	Ausgangskonfiguration.....	36
3.3	Heizsystem.....	40
3.3.1	Wärmebedarf.....	40
3.3.2	Heizelemente.....	44
3.3.2.1	Überblick.....	44

3.3.2.2	Molybdändisilizid-Heizelemente.....	48
3.3.2.3	Oxidationsverhalten von Molybdändisilizid.....	50
3.3.2.4	Eigenschaften der verwendeten MoSi ₂ -Heizelemente.....	55
3.3.3	Wärmeangebot.....	57
3.3.4	Elektrische Versorgung und Ansteuerung.....	63
3.3.4.1	Regler und Sicherheitssysteme.....	63
3.3.4.2	Der Steller.....	67
3.3.4.3	Der Transformator.....	69
3.3.4.4	Verschaltung der Heizelemente.....	71
3.3.5	Kühlung und Isolation.....	74
3.3.6	Thermoelemente und Temperaturmessungen.....	76
3.3.7	Keramik-Metall-Verbindungen.....	78
3.4	Optik.....	83
3.4.1	Der Channel-Photomultiplier.....	83
3.4.2	Die Abbildungsoptik.....	86
3.5	Konzeptionierung.....	88
3.6	Strömungssimulationen.....	96
4	Stand der Forschung.....	100
4.1	Die Reaktion O(¹ D) + H ₂	100
4.2	Aktuelle Untersuchungen.....	104
4.2.1	Experimentelle Studien.....	104
4.2.2	Theoretische Studien zur Dynamik.....	106
4.2.3	Theoretische Studien zur Geschwindigkeitskonstanten.....	108
4.3	Photodissoziation von Distickstoffmonoxid.....	112
5	Experiment.....	115

5.1	Photolyselaser und Hochtemperaturströmungsreaktor.....	115
5.2	Der Nachweislaser.....	120
5.3	Messverfahren.....	124
5.4	Auswerteverfahren.....	127
6	Ergebnisse.....	132
7	Diskussion.....	135
8	Literaturverzeichnis.....	139

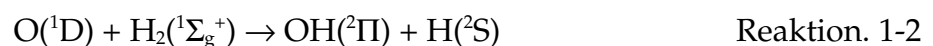
1 Einleitung

Das Leben auf unserer Erde wird durch eine Ozonschicht geschützt, welche sich in einer Höhe von 10 bis 50 km in der Stratosphäre ausbildet. Die natürliche Bildung wie auch der Abbau des Ozons erfolgen dort durch Absorption von Photonen, deren Wellenlängen im ultravioletten Bereich liegen. Diese Mechanismen stellen eine natürliche Filterung der in der solaren Strahlung enthaltenen ultravioletten Anteile dar, welche zu schweren Schädigungen der DNA in Organismen und Hautkrebs führen können. Dementsprechend nimmt man heute an, daß die Verlagerung des Lebens aus dem Meer auf das Festland vor ca. 400 Millionen Jahren (Silur) aufgrund des Erreichens einer Ozonkonzentration stattfand, die etwa 10% des heutigen Wertes entspricht [BERKNER 64]. Bildung und Abbau von Ozon stehen in einem Gleichgewicht, welches seit einiger Zeit hauptsächlich durch anthropogene Einflüsse empfindlich gestört ist. So führen Schadstoffemissionen zu einem zusätzlichen Ozonabbau, der zur lokaler Verringerung der Höhe bis hin zu einem völligen Verschwinden der Ozonschicht (Ozonloch) geführt haben.

Der natürliche Ozonabbau beginnt mit der Photodissoziation von O_3 bei Wellenlängen unterhalb von 310 nm (Hartley Kontinuum) zu elektronisch angeregten Sauerstoffatomen und Sauerstoffmolekülen:



Das entstandene $O(^1D)$ kann mit NO_2 zu NO-Radikalen, oder mit Wasser oder Methan zu Hydroxylradikalen reagieren, die ihrerseits Ozon in einem katalytischen Prozeß abbauen [WIESENFELD 82]. Eine weitere Quelle für Hydroxylradikale stellt die Reaktion zwischen $O(^1D)$ und Wasserstoff dar (s. Rkt.. 1-2), welche in der Stratosphäre mit einem Volumenanteil von 0,5 ppm vorliegt.



Die Hydroxylradikale nehmen durch Reaktionen mit Sauerstoffatomen und Ozonmolekülen in einem katalytischen OH/HO₂-Zyklus am Ozonabbau teil [WAYNE 91].

Bislang existieren nur verhältnismäßig wenig Daten zu Reaktion 1-2. Bei Raumtemperatur durchgeführte Experimente deuten darauf hin, daß es sich um eine sehr schnelle Reaktion handelt ($\sim 1,00 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [TALUKDAR 96], [MATSUMI 93], [OGREN 82], [WINE 81], [DAVIDSON 77]. Für Temperaturen oberhalb 300 K existieren momentan lediglich theoretische Betrachtungen, welche verschiedene Ansätze verwenden, und unterschiedliche Ergebnisse für die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen erhalten haben [LIN 04], [BRANDÃO 03a], [VARANDAS 00], [VARANDAS 97], [SCHATZ 97]. Als Hauptunterschied zwischen den unterschiedlichen Ansätzen, ist die Miteinbeziehung bzw. Vernachlässigung der angeregten Zustände des H₂O-Moleküls auffallend. Die Berücksichtigung dieser Zustände ergibt einen mit der Temperatur steigenden Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Neben der hohen Relevanz für atmosphärische Prozesse ist Reaktion 1-2 außerdem eine wichtige Referenzreaktion für Reaktionen, die einen Insertionsmechanismus aufweisen. Hierbei entsteht über einen barrierelosen Reaktionsweg durch Einschub eines O-Atoms in die Bindung des Wasserstoffmoleküls ein H-O-H- Komplex im unteren Bereich der H₂O-Potentialhyperfläche [LIN 04]. Bei höheren Kollisionsenergien ($E > 5,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) gewinnen darüber hinaus Abstraktionsmechanismen an Bedeutung [LIU 02]. Trotz einer für diese Kollisionsenergien durchgeführten Studie von Liu et al. ist die zugrundeliegende Reaktionsdynamik bisher nicht vollständig geklärt [LIU 00].

In dieser Arbeit sollen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ bei hohen Temperaturen ermittelt werden. Die Detektion atomarer Spezies mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie (LIF) wurde in

unserer Gruppe über viele Jahre erfolgreich zur Untersuchung der Kinetik und Dynamik verschiedener Elementarreaktionen eingesetzt [KOPPE 93a], [BROWNSWORD 97], [HANF 01], [BROWNSWORD 05]. Zur Realisierung dieses Vorhabens wurde das bestehende optische System um einen Hochtemperatur-Strömungsreaktor erweitert, dessen Konstruktion und Aufbau den Hauptteil dieser Arbeit ausmacht.

Zu Beginn der Planungen wurden Strömungsverhalten und die Erhitzung eines Gasgemisches mittels einer numerischen Simulation modelliert. Hiermit sollte sichergestellt werden, daß bei einer gegebenen Strömungsgeschwindigkeit und Länge der geheizten Zone, eine Aufheizphase realisiert werden kann, die das Gasgemisch auf eine gewünschte Temperatur erwärmt. Nach dieser Vorabsimulation wurde der Reaktor mit den erhaltenen Randbedingungen konstruiert und aufgebaut.

Zur Durchführung der Experimente wurde zunächst eine durch den Reaktor strömende Gasmischung aus Wasserstoff, Distickstoffmonoxid und Argon erhitzt. Die Darstellung der für die Reaktion 1-2 benötigten elektronisch angeregten Sauerstoffatome $O(^1D)$ erfolgte unter Verwendung eines ArF-Excimerlasers, der die N_2O -Vorläufermoleküle bei einer Wellenlänge von 193 nm in dem Gasgemisch photolytisch in $N_2 + O(^1D)$ spaltete. Die in der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ entstandenen Wasserstoffatome wurden in Abhängigkeit von der Zeit zwischen Photolyse- und Nachweislaserpuls mittels LIF detektiert und aus den so erhaltenen Profilen die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ermittelt.

2 Grundlagen

Im diesem Kapitel sollen die Grundlagen erörtert werden, welche in die verschiedenen Teilbereiche dieser Arbeit eingeflossen sind. Neben technischen Aspekten sollen hier vor allem die mathematischen Grundlagen für die numerischen Modellierungen beschrieben werden. Außerdem wird das Verfahren zur Detektion von Wasserstoffatomen erläutert, wie es in dieser Arbeit zur Anwendung kam.

2.1 Kinetik

2.1.1 Relevante Nebenreaktionen

Bei der in dieser Arbeit untersuchten Elementarreaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion zweiter Ordnung. Da allerdings auch das Vorläufermolekül des elektronisch angeregten Sauerstoffs N_2O sowohl durch Reaktionen mit Wasserstoff, als auch durch Umsetzungen mit N_2O an der Reaktion teilnehmen kann, müssen diese Effekte bei der Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Wasserstoffkonzentration berücksichtigt werden. Auch mögliche Abreaktionen des Wasserstoffs und der H-Atome sind hierbei zu beachten.

Die Reaktion von N_2O mit H_2 ist für das Reaktionssystem vernachlässigbar, wenn man eine Untersuchung von 1978 berücksichtigt, in welcher die Geschwindigkeit für diese Reaktion oberhalb eines Temperaturbereichs von 1700 K abgeschätzt wurde

[ROOSE 78]. Auch die Umsetzungen der in der Reaktion entstandenen Wasserstoffatome mit N_2O brauchen aufgrund ihrer niedrigen Geschwindigkeiten nicht in Betracht gezogen werden. Für die verschiedenen Produktkanäle



besitzen die Parameter der Arrhenius-Gleichung

$$k(T) = A \cdot T^n \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad \text{Formel 2.1.1-1}$$

die folgenden Werte:

Reaktion	$A[\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	n	$E_a [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	Referenz
2.1.1-1	$1,60 \cdot 10^{-10}$	0,00	63,19	[TSANG 91]
2.1.1-2	$5,03 \cdot 10^{-7}$	-2,16	155,48	[BOZZELLI 94]
2.1.1-3	$1,88 \cdot 10^{-15}$	4,39	12,14	[DIAU 95]

Tab. 2.1.1-1 Produktkanäle für die Reaktion zwischen Wasserstoffatomen und Distickstoffmonoxid.

Die in Tabelle 2.1.1-1 angegebenen Parameter ergeben Geschwindigkeitskoeffizienten, welche im betrachteten Temperaturbereich von $T = 300-800 \text{ K}$ mindestens vier Größenordnungen unterhalb der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $O(^1D) + H_2$ liegen. Auch die Rekombination von Wasserstoffatomen ist im vorliegenden Fall sehr unwahrscheinlich, wie eine intensive Analyse der bislang unternommenen Untersuchungen zu dieser Reaktion zeigt [BAULCH 92].

Eine relevante Nebenreaktion ist die Umsetzung von $O(^1D)$ mit N_2O zu Produkten, wie NO , N_2 oder O_2 . Diese Reaktion besitzt eine temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante von $k_{N_2O} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [TAKASHARA 99]. Da die Hauptreaktion zwischen $O(^1D)$ mit H_2 eine bei Raumtemperatur vergleichbare Geschwindigkeit aufweist, muß diese Reaktion als wichtige Konkurrenzreaktion bezüglich der Reduzierung der $O(^1D)$ -Konzentration betrachtet werden.

Weitere wichtige Prozesse sind die Deaktivierung des elektronisch angeregten Sauerstoffs $O(^1D)$ in seinen Grundzustand $O(^3P)$, und die Diffusion der in der Reaktion entstandenen Wasserstoffatome aus dem Detektionsvolumen, außerhalb dessen sie nicht zum Wasserstoffsignal beitragen können, das als Grundlage für die Datenauswertung herangezogen wird. Die Reaktion von $O(^3P)$ mit N_2O , H_2 oder H-Atomen ist zum einen aufgrund der niedrigen Konzentration von $O(^3P)$ und zum anderen wegen der sehr kleinen Geschwindigkeiten dieser Reaktionen vernachlässigbar [TSANG 91], [BAULCH 92], [TSANG 86]. Für die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung von $O(^1D)$ wurde ein Wert von $k_Q = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ aus einer Untersuchung des Quenchverhaltens verschiedener Gase auf die angeregten Sauerstoffspezies $O_2(^1\Sigma_g^+)$ und $O(^1D)$ verwendet [SHI 90].

2.1.2 Sensitivitätsanalyse

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionssystems und zur Identifikation von Reaktionen, die einen Einfluß auf die Bildung der Wasserstoffatome haben, wurde ein umfassendes Reaktionssystem entwickelt, welches unterschiedlich klassifizierte Spezies und Reaktionen unterscheidet. Das für die Untersuchung der Reaktion $O(^1D) + H_2$ verwendete Reaktionssystem besteht aus Primär-, Sekundär- und Tertiärreaktionen. Primärreaktionen sind hierbei Reaktionen zwischen den

Spezies $O(^1D)$, H_2 , N_2O und Ar, also denjenigen Komponenten, die von außen in die Reaktionszone eingebracht oder mittels des Photolyselasers produziert werden (Primärspezies). Als Sekundärreaktionen werden Reaktionen zwischen Primärspezies und Produkten aus den Primärreaktionen bezeichnet. Tertiärreaktionen schließlich sind die Reaktionen welche ohne Beteiligung von Primärspezies ablaufen. Hier sind nur Reaktionen zwischen den Produkten aus den Primärreaktionen vertreten. Die Einheit des präexponentiellen Faktors A ändert sich entsprechend der Reaktionsordnung, je nachdem ob eine bimolekulare Reaktion ($n = 1$) oder eine ternäre Reaktion ($n = 2$) vorliegt (siehe Einheiten von A in Tabelle 2.1.2-1).

Nr.	Edukte	Produkte	A [$cm^{3n}/(molec^n \cdot s)$]	n	E_a [kJ/mol]	Referenz
-----	--------	----------	-----------------------------------	---	-----------------------	----------

$O(^1D)$ -Quenching

1	$O(^1D)+Ar$	$\rightarrow O(^3P)+Ar$	$5,00 \cdot 10^{-13}$	0,00	0,00	[SHI 90]
---	-------------	-------------------------	-----------------------	------	------	----------

Primärreaktionen

1-1	$O(^1D)+H_2$	$\rightarrow OH+H$	$1,10 \cdot 10^{-10}$	0,00	0,00	[ATKINSON 01]
1-2	$O(^1D)+N_2O$	\rightarrow Produkte	$1,10 \cdot 10^{-10}$	0,00	0,00	[TAKASHARA 99]
1-3	$O(^1D)+N_2O$	$\rightarrow O(^3P)+N_2O$	$1,00 \cdot 10^{-12}$	0,00	0,00	[ATKINSON 01]
1-4	$O(^1D)+N_2O$	$\rightarrow NO+NO$	$7,20 \cdot 10^{-11}$	0,00	0,00	[ATKINSON 01]
1-5	$O(^1D)+N_2O$	$\rightarrow N_2+O_2$	$4,40 \cdot 10^{-11}$	0,00	0,00	[ATKINSON 01]
1-6	N_2O+H_2	$\rightarrow H_2O+N_2$	$5,73 \cdot 10^{-12}$	0,50	0,00	[ROOSE 78]

Sekundärreaktionen

2-1	$OH+N_2O$	$\rightarrow N_2+HO_2$	$1,40 \cdot 10^{-11}$	0,00	41,57	[TSANG 91]
-----	-----------	------------------------	-----------------------	------	-------	------------

Nr.	Edukte	Produkte	A [$\text{cm}^{3n}/$ ($\text{molec}^n \cdot \text{s}$)]	n	E _a [kJ/mol]	Referenz
2-2	OH+N ₂ O	→ HNO+NO	1,01·10 ⁻¹⁷	4,33	104,76	[MEBEL 96]
2-3	OH+H ₂	→ H+H ₂ O	1,55·10 ⁻¹²	1,60	13,80	[BAULCH 92]
2-4	O(³ P)+N ₂ O	→ NO+NO	1,10·10 ⁻¹⁰	0,00	111,41	[TSANG 91]
2-5	O(³ P)+N ₂ O	→ N ₂ +O ₂	1,69·10 ⁻¹⁰	0,00	117,23	[TSANG 91]
2-6	O(³ P)+H ₂	→ H+OH	3,44·10 ⁻¹³	2,67	26,27	[BAULCH 92]
2-7	NO+N ₂ O	→ NO ₂ +N ₂	2,87·10 ⁻¹³	2,23	193,73	[MEBEL 96]
2-8	NO+O(¹ D)	→ O+NO	4,00E·10 ⁻¹¹	0,00	0,00	[DOROSHENKO 92]
2-9	NO+O(¹ D)	→ N+O ₂	1,18·10 ⁻¹⁰	0,00	0,00	[HEIDNER 73]
2-10	NO+H ₂	→ HNO+H	1,79·10 ⁻¹²	2,25	212,02	[SUMATHI 90]
2-11	H ₂ O+O(¹ D)	→ OH+OH	2,19·10 ⁻¹⁰	0,00	0,00	[ATKINSON 97]
2-12	H+N ₂ O	→ N ₂ +OH	1,60·10 ⁻¹⁰	0,00	63,19	[TSANG 91]
2-13	H+N ₂ O	→ NH+NO	5,03·10 ⁻⁰⁷	-2,16	155,48	[BOZZELLI 94]
2-14	H+N ₂ O	→ HNNO	1,88·10 ⁻¹⁵	4,39	12,14	[DIAU 95]

Tertiärreaktionen

3-1	OH+OH	→ H ₂ O+O	5,15·10 ⁻¹⁴	2,40	8,81	[WOOLDRIDGE 94]
3-2	O(³ P)+OH	→ H+O ₂	4,33·10 ⁻¹¹	-0,50	0,25	[TSANG 86]
3-3	O(³ P)+O(³ P)+Ar	→ O ₂ +Ar	1,13·10 ⁻³⁴	0,00	4,41	[NAUDET 99]
3-4	NO+OH	→ HNO ₂	2,49·10 ⁻¹²	-0,05	3,02	[TSANG 91]
3-5	NO+OH	→ HNO ₂	8,63·10 ⁻³¹	-2,51	0,28	[TSANG 91]
3-6	NO+O(³ P)	→ N+O ₂	8,93·10 ⁻¹³	1,00	162,13	[TSANG 91]
3-7	NO+O(³ P)	→ NO ₂	3,01·10 ⁻¹³	0,30	0,00	[ATKINSON 97]

Nr.	Edukte	Produkte	A [$\text{cm}^{3n}/$ ($\text{molec}^n \cdot \text{s}$)]	n	E _a [kJ/mol]	Referenz
3-8	NO+O(³ P) +Ar	→ NO ₂ +Ar	$6,70 \cdot 10^{-32}$	-1,41	0,00	[YARWOOD 91]
3-9	NO+NO	→ N ₂ +O ₂	$5,10 \cdot 10^{-12}$	0,50	253,59	[TRUNG 75]
3-10	H ₂ O+OH	→ H ₂ O+OH	$2,31 \cdot 10^{-13}$	0,00	17,46	[DUBEY 97]
3-11	H ₂ O+O(³ P)	→ OH+OH	$1,25 \cdot 10^{-11}$	1,30	71,50	[TSANG 86]
3-12	H+OH	→ H ₂ O	$2,69 \cdot 10^{-10}$	0,00	0,62	[COBOS 85]
3-13	H+OH	→ H ₂ O	$2,59 \cdot 10^{-31}$	-2,00	0,00	[BAULCH 92]
3-14	H+OH	→ O+H ₂	$6,86 \cdot 10^{-14}$	2,80	16,21	[TSANG 86]
3-15	H+O(³ P)	→ OH	$4,36 \cdot 10^{-32}$	-1,00	0,00	[TSANG 86]
3-16	H+NO	→ N+OH	$3,60 \cdot 10^{-10}$	0,00	207,03	[BAULCH 94]
3-17	H+NO	→ O+NH	$9,30 \cdot 10^{-13}$	-0,10	292,67	[COHEN 91]
3-18	H+NO	→ HNO	$2,44 \cdot 10^{-10}$	-0,41	0,00	[TSANG 91]
3-19	H+NO+N ₂	→ NO+N ₂	$1,34 \cdot 10^{-31}$	-1,32	3,08	[TSANG 91]
3-20	H+H ₂ O	→ OH+H ₂	$6,82 \cdot 10^{-12}$	1,60	80,82	[BAULCH 92]
3-21	H+H	→ H ₂	$6,04 \cdot 10^{-33}$	-1,00	0,00	[BAULCH 92]

Tab. 2.1.2-1 Das Reaktionssystem für die Reaktion O(¹D)+H₂ mit Primär-, Sekundär- und Tertiärreaktionen.

Die Sensitivitätsanalyse des Einflusses der in Tabelle 2.1.2-1 gezeigten Reaktionen wurde unter Verwendung des Programmpaketes *Homreact* von Professor J. Warnatz (IWR, Universität Heidelberg) durchgeführt. Hiermit lassen sich Sensitivitätsanalysen homogener Reaktionssysteme unter Vorgabe bestimmten frei wählbaren Bedingungen berechnen.

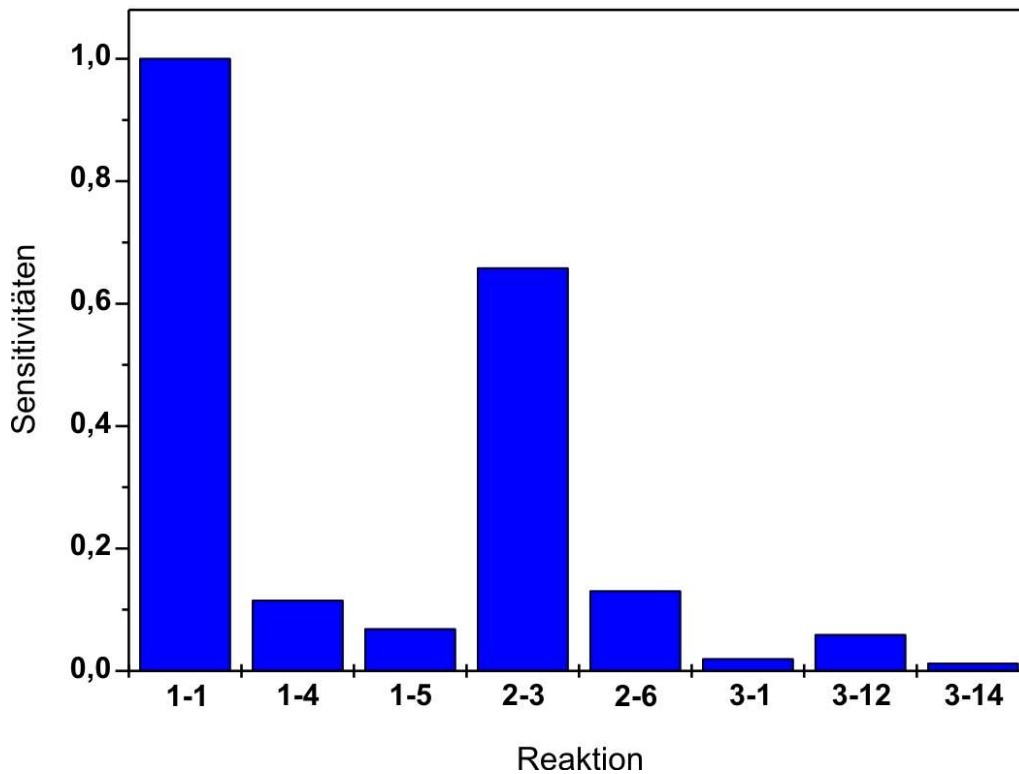


Abb. 2.1.2-1 Sensitivitätsanalyse des Einflusses der in Tabelle 2.1.2-1 gezeigten Reaktionen auf die Wasserstoffproduktion.

Das Resultat dieser Sensitivitätsanalyse ist in Abbildung 2.1.2-1 gezeigt. Kriterium dieser Analyse war der Einfluß der Reaktionen auf die Wasserstoffatom-Produktion im Reaktionssystem. Hier werden nur die Einflüsse der Reaktionen dargestellt, die auf einer Skala von 0 - 1 einen Einfluß größer als 10^{-3} besitzen. Die maximale Sensitivität von 1 ist hierbei durch die Sensitivität der Titelreaktion $O(^1D) + H_2$ auf die H-Atom-Produktion definiert. Die Reaktionen, welche dieses Kriterium erfüllen, sind in Tabelle 2.1.2-2 zusammengestellt

Die relevanten Reaktionen sind hier mit ihrer entsprechenden Referenznummer aus dem Reaktionssystem in Tabelle 2.1.2-1 auf Seite 9 zusammengestellt.

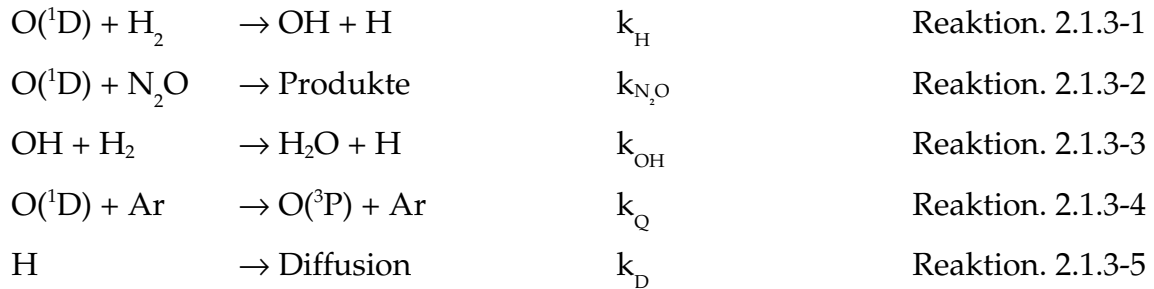
Nr.	Edukte	→	Produkte
1-1	$O(^1D)+H_2$	→	$OH+H$
1-3	$O(^1D)+N_2O$	→	$O(^3P)+N_2O$
1-5	$O(^1D)+N_2O$	→	N_2+O_2
2-3	$OH+H_2$	→	H_2O+H
2-6	$O(^3P)+H_2$	→	$OH+H$
3-1	$OH+OH$	→	H_2O+O
3-12	$H+OH$	→	H_2O
3-14	$H+OH$	→	$O+H_2$

Tab. 2.1.2-2 In der Sensitivitätsanalyse identifizierte Reaktionen mit einem Einfluß auf die Wasserstoffatomproduktion in der Reaktion $O(^1D) + H_2$.

Durch diese Analyse wird der Einfluß der Sekundärreaktion 2-3 in Tabelle 2.1.2-2, zwischen Hydroxylradikale und molekularem Wasserstoff, auf die in der Reaktion $O(^1D) + H_2$ produzierte Wasserstoffatomkonzentration offensichtlich.

2.1.3 Reaktionskinetik

Aus diesen Überlegungen ergibt sich ein Reaktionssystem, welches zur späteren Auswertung der Wasserstoffprofile verwendet wurde. Im Folgenden sind diese Reaktionen mit den dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten (k) angegeben.



Für die Bildung der Wasserstoffatome nach der Zeit $[H]_t$ läßt sich das folgende Geschwindigkeitsgesetz aufstellen, wobei in den folgenden Formeln die Konzentration der $O(^1D)$ mit $[O]$ abgekürzt wird.

$$[H]_t = \frac{d[H]}{dt} = k_H \cdot [O] \cdot [H_2] + k_{OH} \cdot [OH] \cdot [H_2] - k_D \cdot [H] \quad \text{Formel 2.1.3-1}$$

Entsprechend können für die Konzentrationen der elektronisch angeregten Sauerstoffatome $[O]_t$ und der Hydroxylradikale $[OH]_t$ die Ausdrücke

$$[O]_t = -\frac{d[O]}{dt} = k_H \cdot [O] \cdot [H_2] + k_{N_2O} \cdot [O] \cdot [N_2O] + k_Q \cdot [O] \cdot [Ar] \quad \text{Formel 2.1.3-2}$$

$$[OH]_t = \frac{d[OH]}{dt} = k_H \cdot [O] \cdot [H_2] - k_{OH} \cdot [OH] \cdot [H_2] \quad \text{Formel 2.1.3-3}$$

erhalten werden.

Nach Substitution gemäß

$$k' = k_H \cdot [H_2] + k_{N_2O} \cdot [N_2O] + k_Q \cdot [Ar] \quad \text{Formel 2.1.3-4}$$

erhält man aus Formel 2.1.3-2 nach Integration folgenden Ausdruck für die Änderung der $O(^1D)$ -Konzentration nach der Zeit $[O]_t$:

$$[O]_t = [O]_{t=0} \cdot e^{-k' \cdot t} \quad \text{Formel 2.1.3-5}$$

Verwendet man bei der Reaktion zwischen H_2 und $O(^1D)$ den Wasserstoff im Überschuß, so ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. In den Formeln 2.1.3-2 und 2.1.3-3 kann das Produkt aus k_H und $[H_2]$ durch eine entsprechende Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{pseudo}} = k_H \cdot [H_2]$ ersetzt werden.

$$k_{\text{pseudo}} = k_H \cdot [H_2] \quad \text{Formel 2.1.3-6}$$

Um einen Ausdruck der zeitlichen Entwicklung der OH-Radikale $[OH]_t$ entsprechend $[O]_t$ zu erhalten, muß Formel 2.1.3-3

$$[OH]_t = k_{\text{pseudo}} \cdot [O]_{t=0} \cdot e^{-k' \cdot t} - k_{OH} \cdot [OH] \cdot [H_2] \quad \text{Formel 2.1.3-7}$$

integriert werden. Dieser Ausdruck entspricht einer inhomogenen Differentialgleichung der Form

$$\frac{dy}{dx} = g(x) - f(x) \cdot y \quad \text{Formel 2.1.3-8}$$

und besitzt die folgende Lösung [BRONSTEIN 89]

$$y(x) = \frac{1}{M(x)} \cdot \left(\int y(x) \cdot M(x) dx + C \right) \quad \text{Formel 2.1.3-9}$$

und dem integrierenden Faktor

$$M(x) = e^{\int f(x) dx} \quad \text{Formel 2.1.3-10}$$

Nach Substitution gemäß

$$g(x) = A \cdot e^{-k' \cdot t} \quad \wedge \quad A = k_{\text{pseudo}} \cdot [O]_{t=0} \quad ;$$

$$f(x) = k_{\text{OH}} \cdot [H_2] \quad ; \quad y = [OH] \quad ; \quad dx = dt \quad ; \quad dy = d[OH]$$

folgt nach Integration

Formel 2.1.3-11

$$[OH]_t = \frac{k_{\text{pseudo}} \cdot [O]_{t=0}}{k_{\text{OH}} \cdot [H_2] - k'} \left(e^{-k' \cdot t} - e^{-k_{\text{OH}} \cdot [H_2] \cdot t} \right) + [H]_{t=0} \cdot e^{-k_{\text{OH}} \cdot [H_2] \cdot t}$$

Für die Herleitung der Funktion, die den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffatomkonzentration $[H]_t$ beschreibt, müssen nun die Funktionen für die Verläufe der Sauerstoffatom-Konzentration 2.1.3-5 und der Hydroxylradikal-Konzentration 2.1.3-11 in Formel 2.1.3-1 eingesetzt werden. Hierdurch erhält man unter der Annahme $[H]_{t=0} = 0$ den Ansatz

Formel 2.1.3-12

$$[H]_t = k_{\text{pseudo}} \cdot [O]_{t=0} \cdot e^{-k' \cdot t} + k_{\text{OH}} \cdot [H_2] \cdot \frac{k_{\text{pseudo}} \cdot [O]_{t=0}}{k_{\text{OH}} \cdot [H_2] - k'} \left(e^{-k' \cdot t} - e^{-k_{\text{OH}} \cdot [H_2] \cdot t} \right) - k_D \cdot [H]$$

Aus Formel 2.1.3-12 erhält man durch Umstellen

Formel 2.1.3-13

$$[H]_t = k_{\text{pseudo}} \cdot [O]_{t=0} \cdot \left[e^{-k' \cdot t} + \frac{k_{\text{OH}} \cdot [H_2]}{k_{\text{OH}} \cdot [H_2] - k'} \cdot \left(e^{-k' \cdot t} - e^{-k_{\text{OH}} \cdot [H_2] \cdot t} \right) \right] - k_D \cdot [H]$$

was wiederum eine inhomogene Differentialgleichung darstellt. Durch Integrieren entsprechend den Formeln 2.1.3-9 und 2.1.3-10, wobei nun nach

$$g(x) = A \cdot \left[e^{-k' \cdot t} + \frac{k_{OH} \cdot [H_2]}{k_{OH} \cdot [H_2] - k'} \cdot (e^{-k' \cdot t} - e^{-k_{OH} \cdot [H_2] \cdot t}) \right] \quad \wedge \quad A = k_{pseudo} \cdot [O]_{t=0} \quad ;$$

$$f(x) = k_D \quad ; \quad y = [H] \quad ; \quad dx = dt \quad ; \quad dy = d[H]$$

substituiert wurde, erhält man nach einigem Umstellen die Funktion für den zeitlichen Verlauf der Wasserstoffatomproduktion in der Reaktion $O(^1D) + H_2$ unter der Voraussetzung, daß zum Zeitpunkt $t = 0$ die Konzentration der Wasserstoffatome gleich $[H]_{t=0}$ ist.

Formel 2.1.3-14

$$[H]_t = k_{pseudo} \cdot [O]_{t=0} \cdot$$

$$\left[\frac{k_{OH} \cdot [H_2] - k' + k_{OH} \cdot [H_2]^2}{(k_D - k') \cdot (k_{OH} \cdot [H_2] - k')} \cdot (e^{-k' \cdot t} - 1) - \frac{[H_2]}{k_D - k_{OH} \cdot [H_2] - \left(\frac{k_D}{k_{OH} \cdot [H_2]} + 1\right) \cdot k'} \cdot (e^{-k_{OH} \cdot [H_2] \cdot t}) \right]$$

Formel 2.1.3-14 stellt die mathematisch exakte Lösung des hier aufgestellten Reaktionssystems dar. Durch Analyse der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{pseudo} für verschiedene Wasserstoffkonzentration, läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k_H aus einer Auftragung der bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen ermittelten k_{pseudo} -Werte gegen die Wasserstoffkonzentrationen aus der Steigung der erhaltenen Gerade bestimmen.

2.2 Runs-Test

Experimentell ermittelte Daten weisen grundsätzlich ein Rauschen auf. Dies kann sowohl von Fluktuationen im untersuchten System, wie auch aus der Gesamtheit der verwendeten elektrischen Geräte oder einzelnen Komponenten stammen. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, daß die Daten ein entlang der Meßordinate variierendes Hintergrundsignal enthalten. In einem solchen Fall kann sich die Auswertung der Daten sehr komplex gestalten, da das Hintergrundsignal die Daten des eigentlichen Signals verfälschen kann. Liegen die Daten in Form eines exponentiell steigenden oder fallenden Profils vor, läßt sich die Qualität der Daten auf recht einfache Weise mit dem sogenannten Runs-Test überprüfen.

Bei der Analyse experimentell ermittelter Daten besteht eine mögliche Vorgehensweise darin, den experimentellen Daten eine mathematische Funktion anzupassen (fitten). Die Anpassungsfunktion enthält dabei Parameter wie Druck, Temperatur, Gasflüsse, Volumen usw., welche durch das Experiment vorgegeben werden. Außerdem enthält die Anpassungsfunktion Parameter, welche durch die Anpassung selbst generiert werden. Diese Parameter werden dabei in solcher Weise angepaßt, daß der Fehler oder Unterschied zwischen experimentellen und angepaßten Daten minimiert wird. Die so erhaltenen Anpassungsparameter stellen das eigentliche Ergebnis der gesamten Anpassung dar. Die Abweichungen der experimentellen Daten von der Anpassung können Aufschluß über die Qualität der verwendeten Anpassungsfunktion aufzeigen. Dabei entscheidet nicht nur die Varianz zwischen den experimentellen und den modellierten Werten. Auch die Art der Verteilung der Meßwerte um die angepaßte Funktion, ist ein maßgeblicher Indikator für die Güte der Anpassung. Die Abweichungen der gemessenen Daten von den modellierten, können in Form von Gruppen mit positiver (Meßwerte $>$ angepaßte Werte) oder negativer (Meßwerte $<$ angepaßte Werte) Abweichung auftreten. Eine Gruppe negativer oder positiver Abweichungen,

welcher eine Gruppe mit entgegengesetztem Vorzeichen folgt bzw. vorangeht, wird in diesem Zusammenhang als Runs bezeichnet. Im folgenden Beispiel ist ein Satz positiver und negativer Abweichungen dargestellt:

+ - + + - - + - - + + - - - + + - -

In diesem Beispiel befinden sich insgesamt $n = 18$ Werte, von denen $n_+ = 8$ positiv und $n_- = 10$ negativ sind. Desweiteren besteht das System aus $r = 10$ Runs.

Um zu entscheiden, ob ein vorliegendes Muster zufälliger Natur ist, oder ob das verwendete Anpassungsmodell ungeeignet ist bzw. darin ein wichtiger Parameter übersehen wurde, muß die Differenz zwischen dem Erwartungs- oder Mittelwert μ für die Anzahl der Runs und der tatsächlichen Anzahl der Runs r mit der Varianz σ in Beziehung gesetzt werden. Ist die Anzahl einer der beiden Abweichungsarten n_+ oder n_- größer als 20, so können der Mittelwert und die Varianz wie folgt berechnet werden:

$$\mu = \frac{2 \cdot n_+ \cdot n_-}{n_+ + n_-} \quad \text{Formel 2.2-1}$$

Aus diesen beiden Parametern läßt sich, zusammen mit der Anzahl der Runs, ein Wert z berechnen. Dieser gibt an, um wieviele Standardabweichungen die vorliegende Anzahl von Runs vom Mittelwert abweicht. Somit ist z ein direktes Maß für die Qualität der Anpassung bzw. für die „Zufälligkeit“ der Streuung der experimentellen Daten um die Anpassungsfunktion. Der für z erhaltenen Wert ist umso kleiner, je zufälliger die Meßwerte um die Anpassungsfunktion streuen. [DRAPER 81], [MENDENHALL 86], [SIEGEL 56].

$$z = \frac{r - \mu}{\sigma} \quad \text{Formel 2.2-2}$$

2.3 Wärmeübertragung

2.3.1 Konvektion

Nach dem nullten Hauptsatz der Thermodynamik befindet sich ein Körper A, welcher sich mit einem Körper B im thermischen Gleichgewicht befindet, auch mit einem Körper C im thermischen Gleichgewicht, vorausgesetzt auch Körper B und C befinden sich im thermischen Gleichgewicht. Für eine Veränderung der Temperaturen der Körper ist der Austausch von Wärme erforderlich. Je nach der *Wärmekapazität* eines Körpers ändert dieser seine Temperatur bei Zu- oder Abführung von Wärme. Der Mechanismus des *Wärmetransfers* erfolgt bei direktem Kontakt der Körper über *Wärmeleitung* oder *Konvektion*. In festen Stoffen wird Wärme durch Molekularbewegungen weitergeleitet. Die auf ihren Positionen fixierten Teilchen schwingen je nach ihrer Temperatur stärker oder schwächer um ihren Massenschwerpunkt. Bei lokaler Zufuhr von Wärme verstärkt sich die Schwingung der Teilchen an diesem Ort, und die nun stärker schwingenden Teilchen leiten ihre Schwingungsenergie an ihre Nachbarn weiter. Diese einfache Form der Ausbreitung von Wärme wird auch *Wärmeleitung* genannt. Die weitergeleitete Wärmemenge Q ist dabei von einer bestehenden Temperaturdifferenz ΔT , der Querschnittsfläche A und der Länge l des leitenden Materials, der Dauer des Temperaturübergangs t und von der *Wärmeleitfähigkeit* λ , einer materialspezifischen Konstante, abhängig.

$$Q = \frac{A \cdot \lambda \cdot t \cdot \Delta T}{l} \quad \text{Formel 2.3.1-1}$$

Der Quotient Q/t gibt die Leistung einer bestehenden Wärmeleitung an und wird auch Wärmestrom Φ genannt. Bei Flüssigkeiten und Gasen kommt noch der Wärmetransport durch Konvektion hinzu. Die Wärme wird hierbei durch Vermischung zwischen den Teilchen ausgetauscht, wodurch ein weitaus effektiverer Wärmetransport zustande kommt. Die Vermischung kann dabei infolge *freier* oder *erzwungener Konvektion* entstehen. Bei der freien Konvektion entsteht die Durchmischung aufgrund von Strömungen warmer Gas- bzw. Flüssigkeitsanteile niedrigerer Dichte durch kühlere Bereiche des Mediums. Im Falle einer aktiven Durchmischung durch äußere Einwirkungen (Rührer, Pumpen, Gebläse, Schüttler) wird die Effizienz des Wärmetransports nochmals gesteigert und man spricht in diesem Zusammenhang von erzwungener Konvektion.

Nimmt ein fester Körper Wärme von einem Gas oder einer Flüssigkeit auf, mit der er in Kontakt steht, so spricht man von einem Wärmeübergang. Die übertragene Wärmemenge Q ist dabei proportional zu der Größe der Kontaktfläche A , der Temperaturdifferenz ΔT zwischen den beiden Körpern, der Dauer des Wärmeübergangs t und einem für die beiden sich berührenden Materialien charakteristischen *Wärmeübergangskoeffizienten* α .

$$Q = A \cdot t \cdot \Delta T \cdot \alpha \qquad \text{Formel 2.3.1-2}$$

Wird Wärme von einem Medium A über ein Medium B auf ein drittes Medium C übertragen, spricht man von einem *Wärmedurchgang*. Hierbei werden drei Teilschritte unterschieden.

1. Der Wärmeübergang vom ersten auf das zweite Medium (s. Formel 2.3.1-1)
2. Die Wärmeleitung innerhalb des zweiten Mediums
3. Der Wärmeübergang vom zweiten auf das dritte Medium.

Mit den *Wärmeübergangskoeffizienten* α_1 und α_2 für den ersten und den dritten Schritt, bei denen der Wärmeübergang zwischen gasförmigem Medium und Feststoff geschieht, und dem Wert für die *Wärmeleitfähigkeit* λ für die Wärmeleitung innerhalb des zweiten Mediums mit einer Länge d , ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$Q = A \cdot t \cdot \Delta T \cdot k \quad \wedge \quad \frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{d}{\lambda} \quad \text{Formel 2.3.1-3}$$

Der dimensionslose Parameter k wird als *Wärmedurchgangskoeffizient* bezeichnet, ΔT bezeichnet die Summe aller drei Temperaturdifferenzen zwischen den verschiedenen Medien.

2.3.2 Wärmestrahlung

Jeder Körper mit einer Temperatur größer 0 K sendet elektromagnetische Strahlung aus, deren Wellenlänge von der Temperatur des strahlenden Körpers abhängt. Die übertragene Wärmemenge hängt dabei sowohl von den Dimensionen der emittierenden und absorbierenden Flächen, als auch von den *Emissionsgraden* ϵ der beiden Flächen ab. Nach dem Gesetz *von Stefan und Boltzmann* ist die dabei übertragene *Strahlungsleistung* P proportional zu der Fläche des strahlenden Körpers A , multipliziert mit der vierten Potenz seiner Temperatur T . Die *Stefan-Boltzmann-Konstante* $\sigma = 5,67051 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ist in diesem Zusammenhang die entsprechende Proportionalitätskonstante. Je größer die Temperatur eines Körpers, desto kurzwelliger ist auch das Maximum seines emittierten Wellenlängenbereichs (*Wiensches Verschiebungsgesetz*). Aus dieser Tatsache ergibt sich die Farbtemperatur eines strahlenden Körpers. Der Farbeindruck eines strahlenden Körpers kann als Maß für

seine Temperatur herangezogen werden. Allerdings entfallen bei den erreichbaren Strahlungstemperaturen nur wenige Prozent auf den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums [KUCHLING 99].

Je höher die Temperatur eines Körpers ist, desto größer ist auch der Anteil der übertragenen Wärmemenge durch Strahlung gegenüber dem durch Konvektion. Der weitaus größere Anteil des Wärmetransports erfolgt bei heißen Oberflächen durch Wärmestrahlung. Eine quantitative Betrachtung des Wärmetransports durch Strahlung setzt die Kenntnis der *Emissionsgrade* sowohl des emittierenden Körpers ϵ_S , wie auch des absorbierenden Körper ϵ_A voraus. Darüber hinaus sind die Flächen der beiden Körper A_S und A_A und die zwischen ihnen herrschende Temperaturdifferenz ΔT wichtige Parameter bei der Berechnung der durch Strahlung übertragenen Wärme.

Zur Berechnung der vom Strahler S auf den Absorber A übertragenen Wärmemenge Q muß zunächst die *Strahlungsaustauschzahl* $C_{S \rightarrow A}$ für den Wärmeübergang ermittelt werden. Mit Hilfe von Formel 2.3.2-2 kann unter Verwendung der *Strahlungszahl des schwarzen Körpers* $C_s = 5,67 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ und den Emissionsgraden ϵ_A und ϵ_S $C_{H \rightarrow K}$ berechnet werden. Wie in dieser Formel angegeben, ist die Strahlungsaustauschzahl $C_{H \rightarrow K}$ über die *Stefan-Boltzmann-Konstante* ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$), dem Proportionalitätsfaktor zwischen Strahlungsleistung P und einer strahlenden Fläche A, multipliziert mit der 4. Potenz der Temperatur der Oberfläche, definiert.

$$C_{S \rightarrow A} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_S} + \frac{1}{\epsilon_A} - 1} \cdot C_s \quad \wedge \quad C_s = \frac{\sigma}{10^{-8}} \quad \text{Formel 2.3.2-1}$$

Sind die Strahler mit der Fläche A_S kreisförmig um die Fläche A_A angeordnet, so ergibt sich für die Strahlungsaustauschzahl:

$$C_{S \rightarrow A} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_S} + \frac{A_S}{A_A} \cdot \left(\frac{1}{\epsilon_A} - 1 \right)} \cdot C_s \quad \text{Formel 2.3.2-2}$$

Die durch Strahlung übertragene Wärmemenge erhält man unter Einbeziehung der Temperaturen der beiden Flächen, wie in der folgenden Formel gezeigt ist.

$$Q_{S \rightarrow A} = C_{S \rightarrow A} \cdot A_S \cdot \left[\left(\frac{T_S}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_A}{100} \right)^4 \right] \quad \text{Formel 2.3.2-3}$$

2.4 Vierwellenmischung

Nach der ersten theoretischen Beschreibung der Mehrwellenmischung durch J. F. Ward und G. H. C. New und ihrer experimentellen Realisierung [WARD 67], [WARD 69] wurden viele neue Mischungssysteme entwickelt, um zum einen die Konversionseffizienz und zum anderen die Breite der Durchstimmbarkeit der generierten vakuum-uv-strahlung zu erhöhen. Mittlerweile ist die Technik zur Darstellung solcher kohärenten, durchstimmbaren und schmalbandigen Laser mittels Frequenzmischung in Gasen und Dämpfen allgemein verfügbar [MARANGOS 90]. Der Begriff „Vierwellenmischung“ beinhaltet nichtlineare Prozesse dritter Ordnung, welche sich im Prinzip mit den Wechselwirkungen zwischen drei Photonen beschreiben lassen. Werden drei Laserphotonen der Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 in einem nichtlinearen Medium zu einem vierten Photon der Frequenz ω_g gekoppelt, so kann man drei mögliche Kombinationsschemata erstellen, wie sie in den folgenden Gleichungen dargestellt sind.

| | | |
|-------------------------------|--|--------------|
| Summen-Summen-Mischung | $\omega_g = \omega_1 + \omega_2 + \omega_{3s}$ | Formel 2.4-1 |
| Summen-Differenz-Mischung | $\omega_g = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3$ | Formel 2.4-2 |
| Differenz -Differenz-Mischung | $\omega_g = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3$ | Formel 2.4-3 |

Für die Erzeugung eines Photons mit einer Frequenz im VUV-Bereich ($\lambda=105-200$ nm) [SOMMAVILLA 04] eignen sich nur die beiden ersten Mischungsmuster. Die Differenz-Differenz-Mischung wird hauptsächlich zur Erzeugung von Strahlung im IR-Bereich verwendet. Für einen Vierwellenmischprozeß müssen zwei Kriterien erfüllt sein. Zum einen müssen sich alle zum emittierenden Strahlungsfeld beitragenden Wellen in Phase addieren, um konstruktiv interferieren zu können, zum anderen muß das nichtlineare Medium in jedem der Strahlung ausgesetzten Volumenelement eine von Null verschiedene, nichtlineare Suszeptibilität besitzen [KOPPE 93b].

Der in dieser Arbeit verwendete Vierwellenmischprozeß ist die unter Formel 2.4-2 beschriebene Summen-Differenz-Mischung mit resonanzüberhöhtem Summenübergang in Krypton. Die Resonanzüberhöhung erreicht man durch einen Zwei-Photonen-Übergang zu Kr $4p^5 5p[1/2]_{j=0}$, wofür zwei Photonen der Wellenlänge 212,55 nm verwendet werden. Mit dem so angeregten Krypton koppelt daraufhin ein drittes Photon gemäß $\omega_g = 2\omega_1 - \omega_2$. In unmittelbarer spektraler Nähe der Lyman- α -Resonanz (121,56 nm) befindet sich der Übergang zu Kr $5s[1/2]_{j=1}$. Der Brechungsindex von Krypton ändert aus diesem Grund sein Vorzeichen zu negativen Werten. Für kürzere Wellenlängen erhält man eine deutliche Verbesserung der Phasenanpassung durch die Zugabe von positiv dispersivem Argon. Durch die damit mögliche Erhöhung des Kryptondruckes, kann außerdem die generierte VUV-Leistung deutlich erhöht werden. Das in vergangenen Experimenten in dieser Gruppe schon ermittelte, optimale Mischungsverhältnis von Krypton und Argon (200 mbar Ar, 50 mbar Kr) wurde auch in dieser Studie erfolgreich übernommen [KOPPE 93b]. Mit

der so dargestellten VUV-Strahlung von 121,56 nm konnten Wasserstoffatome entsprechend ihres Übergangs $H(2p^2P \leftarrow 1s^2S)$ quantitativ mittels laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) nachgewiesen werden.

2.5 Detektion von Wasserstoffatomen

Freie Wasserstoffatome liegen selbst bei hohen Temperaturen oder direkt nach ihrer Entstehung im elektronischen Grundzustand $H(^2S)$ vor. Zum Nachweis der H-Atome muß die Energiedifferenz, die zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand besteht, aufgebracht werden. Optische Verfahren, bei denen die benötigte Energie mittels eines Photons übertragen werden, sind aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit bestens für dieses Vorhaben geeignet. Der erste angeregte Dipolübergang des Wasserstoffs ($L\alpha$ -Übergang) bildet mit dem Grundzustand eine Energielücke von 10,2 eV, was einer Wellenlänge von 121,56 nm entspricht [OKABE 78]. Die bei der Reaktion zu erwartenden niedrigen Wasserstoff-Konzentrationen schließen ein Detektionsverfahren mittels Absorption aus. Aufgrund der im VUV-Spektralbereich großen Einsteinkoeffizienten und der damit verbundenen hohen Quantenausbeute, empfiehlt sich die Detektion der Wasserstoffspezies mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie [KOPPE 93b].

Die mit einem Photomultiplier gemessene Anzahl der Fluoreszenzphotonen läßt Rückschlüsse auf die Atomkonzentration zu. Die Intensität des Fluoreszenzsignals ist direkt proportional der Anzahl der Atome im Grundzustand. Absolutmessungen sind mit LIF, ohne eine geeignete Kalibrationsmethode, nicht möglich. Wird allerdings nur wie in dieser Arbeit das zeitliche Profil einer Konzentration benötigt, so ist eine Kalibration nicht notwendig. Nachteil der Detektion mittels Mehrphotonen-LIF liegt in der Fokussierung des Nachweislasersstrahls, wodurch aufgrund

von Ionisationen und Photodissoziationen das betrachtete chemische System gestört werden kann. Aus ähnlichen Gründen ist die sehr empfindliche REMPI-Methode (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization), bei der einer Mehrphotonenabsorption ein Ionisationsprozeß angeschlossen ist, dessen Produkte mit TOF-Techniken (Time Of Flight) detektiert werden können, hier unbrauchbar [WHEELER 98]. Zwei- oder Mehrphotonenanregungen sind zwar gegenüber störenden Absorptionsverlusten unempfindlicher, allerdings ist die Empfindlichkeit gegenüber der zu detektierenden Spezies auch geringer [BITTNER 88]. Die für die Detektion von Wasserstoffatomen mittels REMPI und LIF möglichen Übergänge sind in in Abbildung 2.5-1 zusammengefaßt.

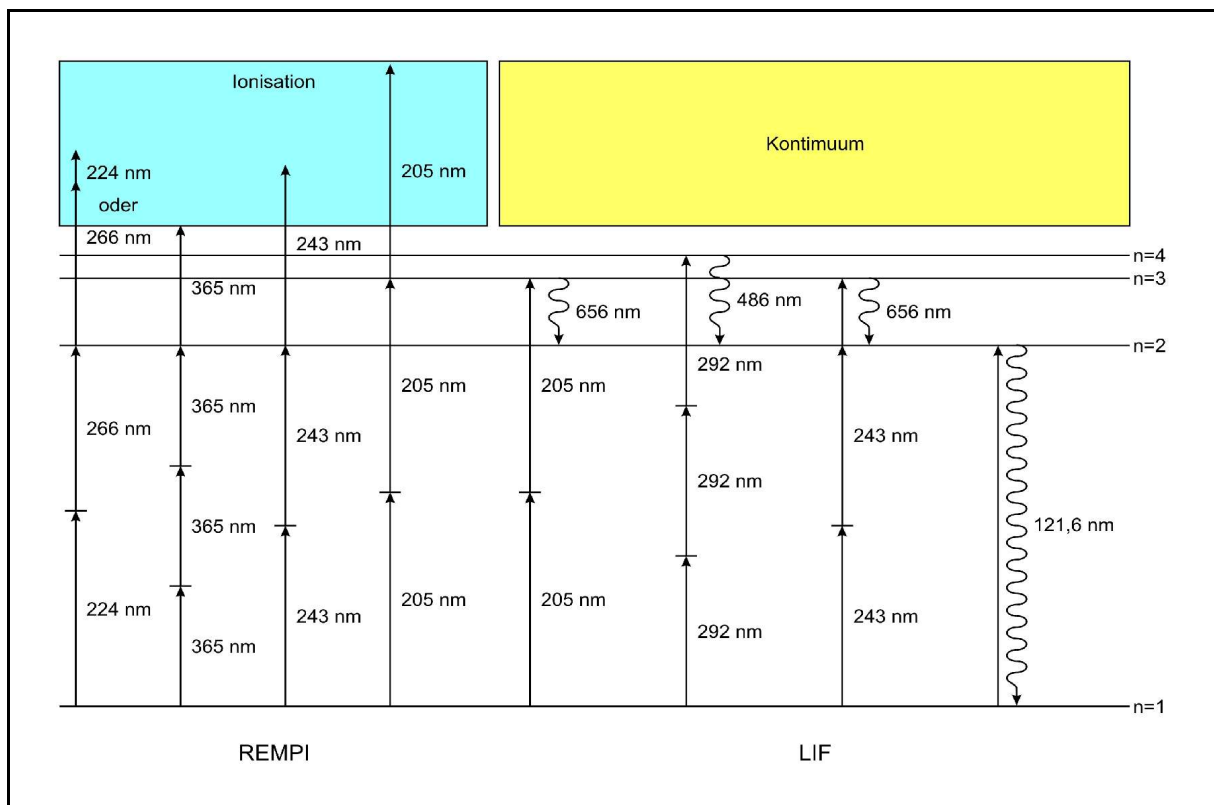


Abb. 2.5-1 Laseroptische Nachweisschemata für Wasserstoffatome nach [ALDEN 84].

2.6 Numerische Modellierungen

2.6.1 Grundlagen

Bei Simulationen verwendet man zur Beschreibung der Zusammensetzung eines Gasgemisches häufig die Massenbrüche Y . Das Verhältnis der Molekularmasse M_i , einer Spezies i zur Molekularmasse aller beteiligten Spezies M_G , multipliziert mit dem Molenbruch dieser Spezies X_i , ergibt das Verhältnis der Masse aller Teilchen dieser Spezies zur Gesamtmasse wieder.

$$Y_i = \frac{M_i}{M_G} \cdot X_i \quad \wedge \quad X_i = \frac{n_i}{n_G} \quad \text{Formel 2.6.1-1}$$

Desweiteren ist bei der Betrachtung eines Systems die darin enthaltene Energie eine wichtige Größe. Bei isobaren Prozessen ist die innere Energie eines Systems gleich seiner Enthalpie. Durch Einbeziehung der einzelnen Bildungsenthalpien erhält man die Gesamtenthalpie des Systems, die eine Erhaltungsgröße darstellt, welche bei physikalischen Prozessen keiner Veränderung unterliegt. Die Wärmekapazität stellt in diesem Zusammenhang eine quantitative Beziehung zwischen einer Energiemenge und der dadurch verursachten Temperaturänderung dar. Für die Wärmekapazität isobarer Prozesse gilt folgende Beziehung:

$$c_p = \frac{dH}{dT} \quad \text{Formel 2.6.1-2}$$

Die Diffusion der Gasteilchen kann durch Konzentrationsgradienten (Fick'sche Diffusionsgesetze), oder durch temperaturbedingte Thermodiffusion verursacht werden. Ein Konzentrationsausgleich zwischen Bereichen unterschiedlicher Zusam-

mensetzung erfolgt durch den Austausch der Spezies zwischen diesen Bereichen, wobei der Gesamtmassenstrom null ergeben muß. Ein Maß für die Stärke des Diffusionsstroms einer Spezies i in einer Mischung M , stellt der Diffusionskoeffizient D_i dar. Bei der Betrachtung eines Gases läßt sich dieser durch Betrachtung der Effekte, welche bei der gegenseitigen Annäherung zweier Teilchen auftreten, erhalten. Bei großen Abständen ziehen sich Teilchen gegenseitig an, bis ein Minimum erreicht ist, an dem das zwischen ihnen existierende Potential V auf Null gesunken ist, um dann bei noch kleineren Abständen schnell anzusteigen. Hat die Energiemulde bei $V = 0$ eine Tiefe von ϵ , und beschreibt σ den Moleküldurchmesser, so kann man das zweiparametrische *Lennard-Jones-Potential* formulieren.

$$V(R) = 4 \cdot \epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad \text{Formel 2.6.1-3}$$

Aus diesem Zusammenhang lassen sich unter Verwendung weiterer molekularer Daten die makroskopischen Transportkoeffizienten für ein beliebiges Potential $V(R)$ ableiten. Mit Hilfe sogenannter reduzierter Stoßintegrale Ω^{RT^R} können die Abweichungen der Transportkoeffizienten für ein bestimmtes Potential vom Modell der harten Kugel beschrieben werden. Diese für das Potential charakteristische Funktion hängt nur von der reduzierten Temperatur T^R ab.

$$T^R = \frac{k_b \cdot T}{\epsilon} \quad \text{Formel 2.6.1-4}$$

Für die Beschreibung der Kollision zweier Teilchen verwendet man die reduzierten Größen von Masse, Moleküldurchmesser und Potentialtiefe.

$$M_{ij} = \frac{M_i \cdot M_j}{M_i + M_j}, \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_i + \sigma_j) \cdot \xi^{-\frac{1}{6}}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \cdot \xi^2$$

Der Korrekturfaktor ξ berücksichtigt hierbei die Wechselwirkungen zwischen polaren (p) und nicht-polaren (n) Teilchen. Sind α die Polarisierbarkeit, μ das Dipolmoment und ϵ die Permeabilitätskonstante, so kann man für ξ_{np} folgende Definition schreiben:

$$\xi_{np} = 1 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\alpha_n}{\sigma_n^3} \right) \cdot \left(\frac{\mu_p^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_p \cdot \sigma_p^3} \right) \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_n}} \quad \text{Formel 2.6.1-5}$$

Mit den so modifizierten, reduzierten Moleküldurchmessern und Potentialtiefen läßt sich für den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} der temperatur- und druckabhängigen Ausdruck finden:

$$D_{ij} = \frac{3}{16} \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot N_A \cdot k_B^3 \cdot T^3}}{p \cdot \pi \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_{ij}^R \cdot T_{ij}^R} \quad \text{Formel 2.6.1-6}$$

Bei entsprechenden Berechnungen verwendet man allerdings nicht den Ausdruck in Formel 2.6.1-6 sondern eine Näherung für den mittleren Diffusionskoeffizienten $D_{i,M}$ einer Spezies in einer Mischung M.

$$D_{i,M} = \frac{1 - Y_i}{\sum \frac{X_i}{D_{ij}}} \quad \text{Formel 2.6.1-7}$$

Die zwischen verschiedenen Bereichen eines Systems stattfindenden Wärmeübertragungen, können mit Hilfe der Wärmeleitkoeffizienten in die Betrachtung des Systems mit aufgenommen werden. Da für die Anregungszustände Translation, Rotation und Schwingung unterschiedliche Übertragungseffizienzen existieren, ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit einer Spezies λ , wie folgt:

$$\lambda_i = \frac{\eta_i}{M_i} \cdot (f_{\text{trans}} \cdot c_{v,\text{trans}} + f_{\text{rot}} \cdot c_{v,\text{rot}} + f_{\text{vib}} \cdot c_{v,\text{vib}}) \quad \text{Formel 2.6.1-8}$$

Mit den Faktoren für die verschiedenen Freiheitsgrade läßt sich die Wärmeleitfähigkeit für eine Spezies λ_i , und durch Mittelung diejenige der gesamten Mischung erhalten.

$$\lambda = \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_i X_i \lambda_i + \left(\sum_i \frac{X_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \right] \quad \text{Formel 2.6.1-9}$$

2.6.2 Navier-Stokes-Gleichungen

Strömungen von Gasen und Flüssigkeiten lassen sich mathematisch mit Erhaltungsgleichungen beschreiben, die makroskopische, intensive Größen wie Dichte, Geschwindigkeit oder Temperatur miteinander verknüpfen. Die zugehörigen Transportkoeffizienten wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit, können durch Herleitung erhalten werden. Differentialgleichungen mit den entsprechenden Randbedingungen beschreiben die Erhaltungsgrößen für Masse, Impuls und Energie.

Betrachtet man ein bestimmtes Volumen in der Gasphase V , und die darin enthaltenen makroskopischen Größen Masse M , Impuls Q und Energie E als Funktion der Dichte, so kann man die Änderungen der Erhaltungsgleichungen mit der Zeit beschreiben, wenn man den Fluß durch einen Randbereich ∂V des Volumens betrachtet. Ist n der Normalenvektor dieses Randbereichs, so kann man mit Hilfe des Gaußschen Integralansatzes folgende Beziehung aufstellen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V f \, dV + \int_V \nabla \cdot \mathbf{F}_f \, dV = \int_V s \, dV \quad \text{Formel 2.6.2-1}$$

Für die drei Größen, welche beschrieben werden sollen erhält man somit

$$\text{Masse} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{F}_\rho = s_\rho \quad \text{Formel 2.6.2-2}$$

$$\text{Impuls} \quad \frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{F}_Q = s_Q \quad \text{Formel 2.6.2-3}$$

$$\text{Energie} \quad \frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{F}_E = s_E \quad \text{Formel 2.6.2-4}$$

Nach einer detaillierten Beschreibung der Flüsse F und einigen Umformungen können hieraus die Navier-Stokes Gleichungen 2.6.2-5 - 2.6.2-7 für die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie erhalten werden. Die Gleichungen 2.6.2-2 - 2.6.2-4, 2.6.2-6 und 2.6.2-7 beziehen sich auf das Gesamtsystem, während die Gleichung 2.6.2-5 die Massenerhaltung für eine einzelne Spezies k . beschreibt. Der Ausdruck für die Massenerhaltung beinhaltet dabei auf der linken Seite zunächst den Term für die Massenänderung nach der Zeit, gefolgt von einem Transportterm, der den Massenfluß in eine bestimmte Richtung beschreibt. Hierbei ist v die mit der Masse gewichtete, mittlere Geschwindigkeit der Mischung. Der dritte Ausdruck in Gleichung 2.6.2-5 steht für den Massenfluß durch Diffusion mit der Diffusionsgeschwindigkeit V_k der Spezies k .

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{F}_k \quad \wedge \quad k \in S \quad \text{Formel 2.6.2-5}$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + p \mathbf{I} + \mathbf{F}_{Q,d}) = \mathbf{f} \quad \text{Formel 2.6.2-6}$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{F}_{E,d} - \mathbf{u} \cdot \nabla p + \mathbf{F}_{Q,d} : \nabla \mathbf{u} - \sum_k h_k \nabla \cdot \mathbf{F}_k = - \sum_{k \in S} h_k m_k \quad \text{Formel 2.6.2-7}$$

Auch die Gleichung zur Beschreibung der Impulserhaltung beginnt mit einem Term, der die Veränderung des Impulses $\rho \cdot u$ nach der Zeit wiedergibt. Der zweite Ausdruck enthält die Ableitungen nach den drei Raumrichtungen von Konvektion, Druck und Reibungskräften. Diese Terme entsprechen der Gravitationskraft $f = \rho \cdot g$, welche auf die im betrachteten Volumenelement V wirken. S beschreibt die Gesamtmenge aller Spezies in dem betrachteten System.

Der erste Term in der Energieerhaltungsgleichung 2.6.2-7 beschreibt wieder die Änderung der betrachteten Größe nach der Zeit. Die isobare Wärmekapazität c_p hat in diesem Zusammenhang die Einheit $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$. Der zweite Teil beschreibt den Energietransport durch Strömungseffekte. Die zeitliche partielle Ableitung des Druckes berücksichtigt eine Energieänderung im Falle einer Druckänderung. Im betrachteten Volumen. Die Klammer hinter dem Nabla Operator ∇ berücksichtigt zunächst den Fourier-Term, der ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit darstellt, während die Summe aller $h_k F_k$ den gesamten durch Diffusion bedingten Energiefluß bezeichnet.

2.6.3 Das HiFlow-Projekt

Das von Prof. Vincent Heuveline (Fakultät für Mathematik, Universität Karlsruhe, TH) entwickelte HiFlow-Programmpaket ist ein mathematisches Werkzeug zur Simulation unterschiedlicher Prozesse im Bereich der Strömungsdynamik von Flüssigkeiten und Gasen. Das in der Programmiersprache C++ geschriebene Programm verwendet dabei den Ansatz der *finiten Elemente*, wobei ein gegebenes System in kleine Untereinheiten zerlegt wird, in welchen die Berechnungen durchgeführt werden. Der Vorteil dabei ist, daß nicht das gesamte System in den Simulationen berechnet werden muß, sondern nur die einzelnen Teilbereiche. Dieses

Verfahren ermöglicht die Untersuchung von größeren Strömungssystemen auf numerischem Wege mit akzeptablen Berechnungszeiten auf herkömmlichen Rechnern.

Für eine Untersuchung wird ein gegebenes System in kleine Flächen bzw. Volumen unterteilt, je nachdem, ob eine zwei- oder dreidimensionale Untersuchung durchgeführt wird. Die Einteilung in Flächen resultiert letztendlich in einem Gitter, welches die finiten Elemente definiert. Je nach lokalen Besonderheiten, wie z. B. punktuellm Ein- oder Ausströmen eines Gases wird das Gitter in derartigen Bereichen verfeinert, um die dort auftretenden Gradienten genauer bestimmen zu können. Einer Simulation geht immer eine möglichst genaue Bestimmung der charakteristischen Randbedingungen wie Temperatur, Konzentrationen beteiligter Spezies, Flußgeschwindigkeiten oder geometrische Abmessungen voraus. Je exakter diese Werte bestimmt werden können, desto zuverlässiger sind die Ergebnisse einer Simulation.

Bei einer zu groben Festlegung des Gitters kann es zu Instationaritäten kommen, bei denen das Programm die Übergänge zwischen den einzelnen Elementen nur durch höheren Rechenaufwand oder gar nicht ermitteln kann. Dies kann auch durch geometrische Besonderheiten, wie z. B. Kanten auftreten, die in das Volumen ragen, in welchem die Strömung untersucht werden soll. Auch in einem solchen Fall muß das Gitter in diesen Bereichen entsprechend verfeinert werden, um eine Simulation zu ermöglichen.

3 Anforderungen, Planung und Umsetzung

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Hochtemperaturströmungsreaktors erläutert, und einzelne Komponenten und Konzepte detailliert dargestellt. Besonders die Bauteile, welche mit der Erzeugung und Messung der hohen Temperaturen verbunden sind, werden auch im Hinblick auf die Kriterien beschrieben, auf deren Grundlage sie ausgewählt wurden. Darüber hinaus werden hier Modellierungen auf Grundlage der späteren Geometrie präsentiert, die Strömungsverhalten und Temperaturverlauf simulieren.

3.1 Anforderungen

Der geplante Hochtemperatur-Strömungsreaktor soll als Erweiterung des bestehenden Aufbaus betrachtet werden, in dem eine Edelstahl-Reaktionszelle für kinetische und dynamische Untersuchungen verschiedener Elementarreaktionen verwendet wurde. Der zeitliche Start einer Reaktion soll auch in dem neuen Reaktor durch einen Photolyselaserpuls geeigneter Wellenlänge initialisiert werden. Die Detektion der Reaktionssignale erfolgt, wie in der Gruppe von Prof. Fontijn über LIF [FONTIJN 00], allerdings mit dem Unterschied, daß die atomaren Spezies auf der Produktseite detektiert werden und nicht auf der Eduktseite. Die Generierung der hierfür benötigten, kurzwelligen Laserstrahlung ($\lambda < 140$ nm) erfolgte durch Vierwellenmischung (s. Kap. 2.4, S. 22) unter Verwendung zweier Farbstofflaser (s. Kap. 5.2, S. 120). Die starke Absorption dieser Strahlung durch die meisten Gase stellte die größte Herausforderung bei der Planung und Konstruktion des Reaktors dar.

Die Anforderungen an den Hochtemperaturströmungsreaktor werden im Folgenden dargestellt.

Anforderungen an die Mechanik

1. Ein heizbarer Flußreaktor für kinetische Untersuchungen chemischer Elementarreaktionen bis $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ soll konstruiert werden.
2. Für die Verwendung thermisch instabiler Gase muß ein wasser- oder luftgekühltes Zuleitungsrohr entwickelt werden.
3. Um Temperaturen entlang der Strömungsrichtung messen zu können, muß ein vertikal bewegbares Thermoelement in den Reaktor eingebaut werden.
4. Der Reaktor muß sowohl in horizontaler wie auch in vertikaler Richtung einen gewissen Spielraum aufweisen, um ihn jederzeit optimal auf die Laser ausrichten zu können bzw. thermische Ausdehnungen zu kompensieren.
5. Der Abstand zwischen der optischen Ebene und der geheizten Zone muß durch einen unabhängig vom Reaktor, vertikal verstellbaren Ofen, gewährleistet werden.
6. Zum Austausch abgenutzter oder beschädigter Heizelemente müssen diese leicht zugänglich eingebaut sein.
7. Um Wärmeverluste zu minimieren, muß der Ofenraum nach außen hin mit einer entsprechenden Isolierung ausgestattet sein.

8. Bewegliche Bauteile müssen mittels geeigneter Kühlvorrichtungen vor zu starker Erwärmung geschützt sein, damit ihre Funktionalität nicht durch thermische Verformung beeinträchtigt wird.
9. Die Längenausdehnungen der keramischen Bauteile bei höheren Temperaturen müssen durch geeignete Vorrichtungen zugelassen, bzw. die auf sie wirkenden Kräfte möglichst minimiert werden.

Anforderungen an die Optik

1. Aufgrund der Veränderung ihrer optischen Eigenschaften mit steigender Temperatur, müssen optische Komponenten, wie Fenster oder Linsen, gekühlt werden.
2. Wegen der Erhitzung durch Strahlung müssen alle optischen Bauteile einen Mindestabstand zu den aufgeheizten Teilen des Reaktors aufweisen.
3. Aufgrund der großen Absorptionskoeffizienten der meisten Gase für den VUV-Wellenlängenbereich, müssen die Absorptionswege für den Detektionslaser möglichst kurz gehalten werden.
4. Es muß eine Verbindung zwischen dem Reaktor und dem optischen Aufbau zur Generierung des Detektionslasers hergestellt werden.
5. Der Photolyselaserstrahl (pump) und der Detektionslaserstrahl (probe) müssen in der Reaktionszone überlagert werden.
6. Das Reaktionssignal aus der Reaktion muß aufgrund seiner geringen Intensität mit einem Photomultiplier zu detektieren sein.

3.2 Ausgangskonfiguration

Die Vorbildkonfiguration für einen Hochtemperaturreaktor stammt von Prof. Arthur Fontijn vom Rensselaer Polytechnical Institute (RPI, Troy, NY, USA), der auf diesem Gebiet schon seit vielen Jahren erfolgreich kinetische Daten zu einer Vielzahl chemischer Elementarreaktionen ermittelt hat. Für diese Messungen wurden je nach den bestehenden Anforderungen unterschiedliche Reaktoren verwendet, die im Speziellen durch geringfügige Modifikationen angepaßt wurden.

Aktuelle Untersuchungen der letzten Jahre wurden dabei in zwei unterschiedlichen HTPR-(High-temperature-photochemistry-reactor) Konstruktionen und einem HTFFR-(High-temperature-fast-flow-reactor) Versuchsaufbau ausgeführt. Die HTP-Reaktoren wurden hierbei für gaskinetische Untersuchungen der Elementarreaktionen von beispielsweise Sauerstoffatomen mit Acetylen [MAHMUD 87], Chlorwasserstoff [MAHMUD 90], Distickstoffmonoxid [FONTIJN 00] oder Benzol [KO 91], von Wasserstoffatomen mit Ammoniak [KO 90], Distickstoffmonoxid [MARSHALL 89] oder Chlorwasserstoff [ADUSEI 93] und von Stickstoffatomen mit Distickstoffmonoxid [FERNANDEZ 01] oder Kohlendioxid- bzw. Sauerstoffmolekülen eingesetzt. Außerdem kamen die HTP-Reaktoren bisher auch für Untersuchungen von Elementarreaktionen mit metallischen Spezies zum Einsatz. Der weitaus größere Anteil dieser Reaktionen wurde allerdings mit dem Fast-Flow-Reaktor untersucht. Hierzu gehören Reaktionen wie zum Beispiel von Cadmiumatomen mit Chlor, Sauerstoff und Chlorwasserstoff [HRANISAVLJEVIC 97], von Kupferatomen mit Chlor [COSIC 03] oder von Bleiatomen mit Distickstoffmonoxid, Chlor, Sauerstoff und Chlorwasserstoff [COSIC 00].

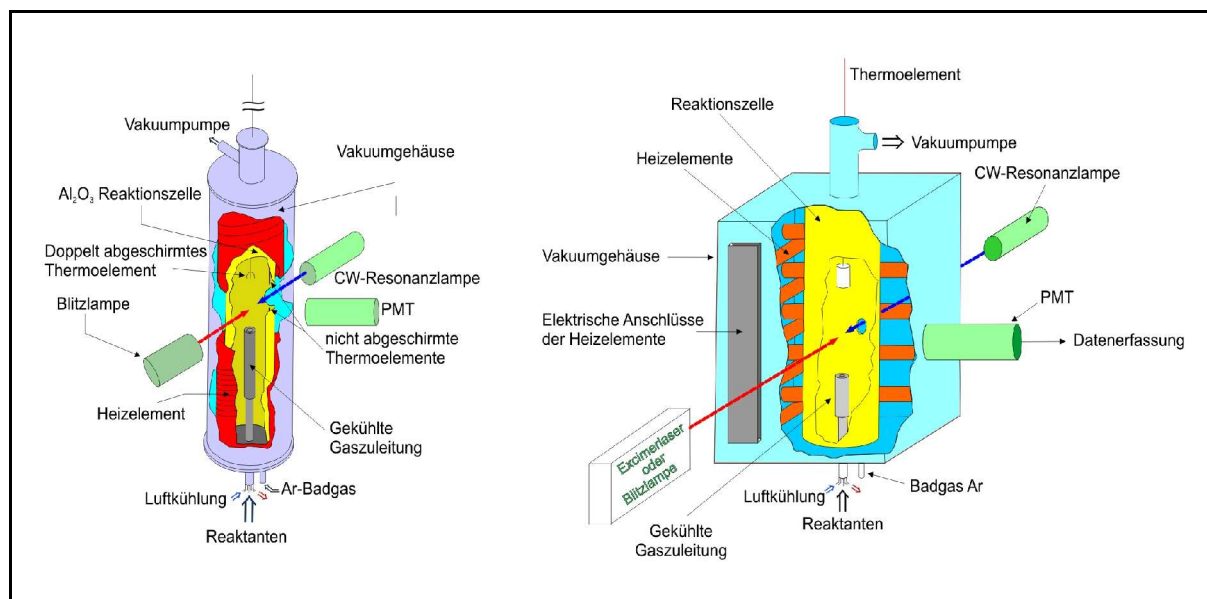


Abb. 3.2-1 Schematische Darstellungen der HTP-Reaktoren.

Die in Prof. Fontijns Gruppe verwendeten Reaktoren sind schematisch in den Abbildungen Abb. 3.2-1 und Abb. 3.2-2 dargestellt. Das zu Grunde liegende Konstruktionsprinzip besteht bei allen drei Reaktoren aus einem Aluminiumoxid-Strömungsrrohr, welches sich in einem Vakuumgehäuse befindet. Das Al_2O_3 -Keramicrohr steht dabei ohne feste Verbindung in dem evakuierten Gehäuse und wird von einer Mischung der eingesetzten Reaktanten durchströmt. Auf Höhe der optischen Achse befinden sich vier Bohrungen im Keramikrohr, die als optische Zugänge genutzt werden. Durch einen dieser Zugänge wird ein Photolyselaser oder eine Blitzlampe in den Reaktor eingekoppelt, mit deren Hilfe die reaktiven Radikale aus geeigneten Vorläufermolekülen, z. B. CO_2 und O_2 generiert werden. Gegenüber dieses Zugangs wird je nach dem Reaktionsprodukt, welches in der untersuchten Reaktion detektiert werden soll, die entsprechende Strahlung eingekoppelt. Hierbei kommen verschiedene Methoden, wie laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie mittels gepulster Laser oder Resonanzfluoreszenz-, bzw. Resonanzabsorptionsspektroskopie mittels Hohlkathodenlampen zum Einsatz. Das resultierende Signal wird unter Verwendung eines Photomultipliers detektiert, der senkrecht zum Photolyselaserstrahl und der Detektionsstrahlung angebracht ist. Während thermisch instabile Gase mittels einer luftgekühlten Gaszuleitung in den Reaktor

eindosiert werden, strömt das Badgas Argon über eine separate Zuleitung in den Reaktor. Die Kombinationen aus Vakuumpumpe und Massenflußreglern stellen stabile Konzentrationen der verwendeten Gase sicher. Das Aufheizen des Keramikrohres erfolgt mit SiC-Heizelementen in Form von Stäben oder Modulen mit spiralförmig aufgebrachtten SiC- oder Pt/Rh-Heizelementdrähten. Temperaturmessungen wurden mittels Typ K-(Ni/Cr-Ni) und Typ R-(Pt/18%Rh-Pt) Thermo- elementen ausgeführt, wobei zur Messung der Temperatur in der Reaktionszone ein doppelt abgeschirmtes Thermo- element jeweils vor und nach jeder Messung in die Reaktionszone geschoben wurde.

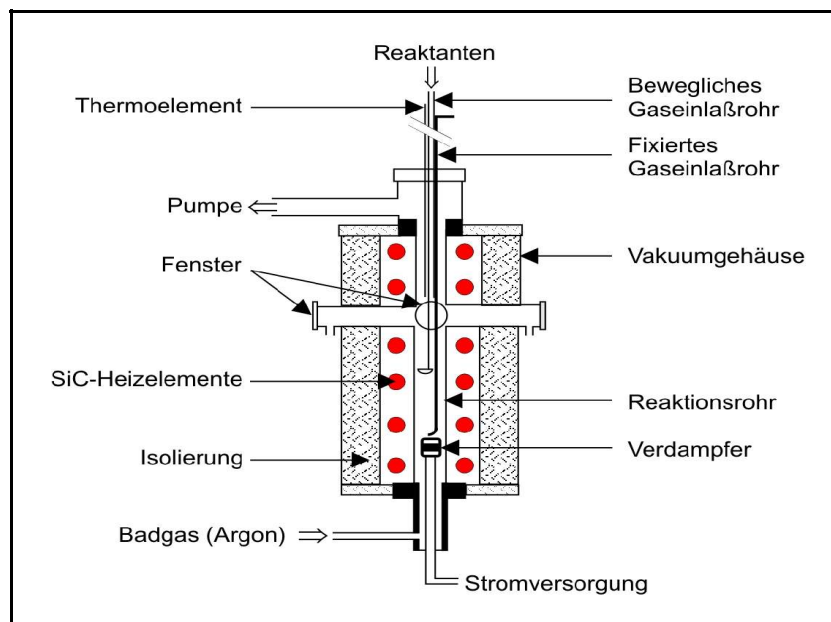


Abb. 3.2-2 Schematische Darstellung des HTFFR-Aufbaus.

Das Keramikrohr ist freistehend in das Vakuumgehäuse zwischen den Heizelementen eingebaut, wodurch bei einer thermischen Ausdehnung des Rohrs keine Spannungen entstehen können. Durch die fehlende Abgrenzung vom Rohrvolumen zum Heizraum, wird bei Experimenten das gesamte Volumen des Vakuumgehäuses mit der Reaktionsmischung durchströmt. Eine Absorption der Laserstrahlung durch die Reaktionsgase ist allerdings aufgrund der hohen Intensitäten von Photolyse- und Nachweislasern (1-2 mJ) vernachlässigbar.

Der Hauptunterschied zwischen HTPR und HTFFR besteht zunächst in den Reaktionstypen, die damit untersucht werden können. Der HTFFR ist hauptsächlich für die Untersuchung von Metallatomen mit oxidierenden Gasen wie Sauerstoff oder Chlor ausgelegt. Die Metallatome werden dabei mit einem Verdampfer aus dem entsprechenden Metallpulver dargestellt und dann mittels eines Ar-Badgasflusses in die Reaktionszone transportiert, in die auch der zweite Reaktant von oben mittels einer gekühlten Gaszuleitung eingeleitet wird. Die Reaktion vollzieht sich bei Kontakt der beiden Gase und lässt sich durch Anstieg oder Abfall einer an der Reaktion beteiligten molekularen Spezies verfolgen. Im HTP-Reaktor werden die reaktiven Gase und das Badgas Argon aus derselben Richtung in den Reaktor eingebracht. Die Reaktion wird hierbei durch Photolyse eines Vorläufermoleküls mittels einer Blitzlampe oder eines Excimerlasers gestartet.

Der Hauptvorteil des HTPR gegenüber dem HTFFR besteht in seinem größeren Rohrdurchmesser (HTFFR: 2,4 cm; HTP: 5 cm), wodurch das Auftreten von Wandeffekten minimiert wird. Auch Rekombinationen von Radikalen durch Kollisionen an der Wand limitieren den Einsatzbereich des HTFFR. Zudem unterliegt eine Vergrößerung des Bereichs, welcher zum Erhalt einer homogenen Reaktionsmischung benötigt wird, aufgrund der thermischen Instabilität vieler Gase, gewissen Grenzen, welche im HTP-Reaktor nicht in dieser Form auftreten.

Das bewährte Grundprinzip einer vertikalen Anordnung des Strömungsreaktors, wurde aus den bisherigen Arbeiten von Prof. Fontijn in den geplanten Hochtemperatur-Strömungsreaktor übernommen (s. Kap. 3.5, S. 88). Während allerdings die optischen Zuleitungen in den dort verwendeten Reaktoren lediglich aus einem mit Argon gekühlten Quarzfenster besteht, mußte in der Planung für den hier zu konstruierenden Reaktor die starke Absorption des Nachweislasers durch die Reaktionsgase berücksichtigt werden. Die Konstruktion erforderte aus diesem Grunde optische Zugänge in Form von Seitenarmen, welche mit Argon gespült werden können, um diese Absorption möglichst zu minimieren. Da diese geplanten

Seitenarme ihre vertikale Position aber bei höheren Temperaturen drastisch verändern, mußte in der Planung des Reaktors eine Auslagerung der optischen Zugänge aus dem Ofenraum erfolgen. Ein direkter Einbau der optischen Zugänge hätte aufgrund der beschriebenen thermischen Positionsänderungen große Ausparungen in der den Ofenraum umgebenden Isolierung erforderlich gemacht. Mit dieser Veränderung in der Architektur des Reaktors war außerdem festgelegt, daß zum Erreichen einer bestimmten Temperatur in der Reaktionszone eine höhere Temperatur im Ofenraum nötig sein würde und ein anderes Heizsystem konstruiert werden mußte.

3.3 Heizsystem

3.3.1 Wärmebedarf

Um die Erwärmung der strömenden Gase zu beschreiben, muß zunächst der Mechanismus der Aufnahme von Wärme durch die Gase betrachtet werden. Eine Möglichkeit des Wärmetransports stellt die Konvektion dar, bei der die Gase an einer heißen Oberfläche eine Erhöhung ihrer Molekularbewegung erfahren, die sie an die umgebenden Gasteilchen weitergeben und so eine Wärmeleitung (Konvektion) verursachen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Aufnahme von Strahlungswärme, wobei die Gase durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung (Infrarotstrahlung) erwärmt werden (s. Kap. 2.3.1, S. 18). Der Infrarot (IR)-Bereich erstreckt sich von einer Wellenlänge von $0,7 \mu\text{m}$ (nahes IR) bis $1000 \mu\text{m}$ (fernes IR) und befindet sich im elektromagnetischen Spektrum zwischen dem roten Ende des sichtbaren Bereichs und dem Mikrowellen-Bereich (1-100 mm).

Die Aufnahme von Strahlungswärme erfolgt bei zwei- und mehratomigen Molekülen durch eine Erhöhung der intramolekularen Schwingungen. Einatomige Gase, wie z. B. die Edelgase, können keine Strahlungsenergie im IR-Bereich aufnehmen. Dasselbe gilt für homonukleare zweiatomige Moleküle (z. B. H_2 , Halogene, O_2), deren Dipolmoment unabhängig von einer Streckung der Bindung konstant bleibt. Die meisten heteroatomaren zweiatomigen und mehratomigen Moleküle hingegen können ihre Temperatur durch Absorption von IR-Strahlung erhöhen [ATKINS 90].

Bei den für diese Arbeit verwendeten Gasen handelt es sich vorwiegend um solche, die über den Prozeß der Konvektion erwärmt werden können. Sowohl Argon wie auch Wasserstoff weisen keinerlei Absorptionsverhalten im IR-Bereich auf und werden durch direkten Kontakt mit der heißen Wand des Strömungsrohres erhitzt. Lediglich das Distickstoffmonoxid N_2O weist ein gewisses Absorptionsvermögen für Strahlung im IR-Bereich auf, hat aber hinsichtlich seiner geringen Konzentration einen für die Erwärmung des Reaktionsgemisches eher vernachlässigbaren Einfluß.

Zur Berechnung des Wärmebedarfs, der in dieser Arbeit verwendenden Reaktionsmischungen aus H_2 , N_2O und Ar wurde zunächst eine typische Zusammensetzung aus diesen Gasen gewählt, wie sie auch später in den Experimenten verwendet wurde. Für die Berechnung wurde ein Gemisch aus 8,2 Torr H_2 , 40,9 Torr Ar und 0,9 Torr N_2O verwendet ($p_T = 50$ Torr). Ein für die experimentellen Bedingungen typischer, an den Massenflußreglern eingestellter Fluß von 1000 sccm (Standardkubikzentimeter = $cm^3 \cdot min^{-1}$), der nach Umrechnung auf die entsprechende Volumengeschwindigkeit bei 50 Torr $\Phi = 15200 \text{ cm}^3 \cdot min^{-1}$ dem tatsächlichen Fluß entspricht, liefert durch Miteinbeziehung von innerem Rohrdurchmesser ($\varnothing = 5 \text{ cm}$) und der effektiv geheizten Länge des Rohres ($l = 28 \text{ cm}$), eine Gasgeschwindigkeit von $77,4 \text{ cm} \cdot s^{-1}$ und eine Verweildauer des Gases von 0,4 s. Aus der für eine Temperatur von 1800 K berechneten Teilchenzahldichte von $4,46 \text{ mol} \cdot cm^{-3}$ und dem Rohrvolumen erhält man eine molare Geschwindigkeit von $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot s^{-1}$. Dieser

Wert stellt allerdings lediglich eine Obergrenze dar, da die Gase beim Eintritt in das Rohr Raumtemperatur besitzen und erst während des Aufheizens die angegebene Teilchenzahldichte erreichen. Die Gasgeschwindigkeit wird von diesem Effekt nicht beeinflusst, da die Temperatur sowohl einen Einfluß auf die Geschwindigkeit, als auch auf die Teilchenzahldichte nimmt. Durch eine höhere Temperatur wird der Druck innerhalb des Reaktors nicht erhöht, da es sich bei der Konstruktion um kein geschlossenes System handelt. Temperaturveränderungen bewirken somit hauptsächlich eine Volumenveränderung, bzw. eine Änderung in der Teilchenzahldichte und der Gasgeschwindigkeit. Da sich diese beiden Effekte gegenseitig kompensieren, ist die molare Gasgeschwindigkeit für einen bestimmten Fluß, unabhängig von der Temperatur, konstant.

Für die Berechnung des Wärmebedarfs dieser Gasmischung benötigt man die zugehörigen Werte ihrer Wärmekapazitäten. Da von isobaren Bedingungen ausgegangen werden kann, wurden hier die entsprechenden isobaren Werte c_p verwendet. Die Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Daten, wie der Standard-Entropie ΔS^0 oder der -enthalpie ΔH^0 , lassen sich wie auch die Wärmekapazität c_p für viele Stoffe durch die *Shomate-Gleichungen* ausdrücken. Hierbei handelt es sich je nach Anwendung um ein Polynom dritten bzw. vierten Grades, mit dessen Hilfe experimentell ermittelte Daten innerhalb eines vorgegebenen Temperaturbereiches reproduziert werden können. Die Shomate-Gleichung für die isobare Wärmekapazität hat die in Formel 3.3.1-1 dargestellte Form.

$$c_p = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + \frac{E}{t^2} \quad \text{Formel 3.3.1-1}$$

Die Koeffizienten A, B, C, D und E für die in dieser Arbeit verwendeten Gase und Temperaturen, sind im Folgenden aufgelistet. Die Temperatur wird in der Form $t = T \text{ [K]} / 1000$ in die Gleichung eingesetzt [CHASE 98].

| Koeffizienten | Ar | H ₂ | H ₂ | N ₂ O | N ₂ O |
|---------------|--------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|
| | 300 K<T<6000 K | 300 K<T<1000 K | 1000 K<T<2500 K | 300 K<T<1400 K | 1400 K<T<6000 K |
| A | 20,786000 | 33,066178 | 18,563083 | 27,679880 | 60,302740 |
| B | $2,825911 \cdot 10^{-7}$ | -11,363417 | 12,257357 | 51,148980 | 1,034566 |
| C | $1,464191 \cdot 10^{-7}$ | 11,432816 | -2,859786 | -30,644540 | -0,192997 |
| D | $1,092131 \cdot 10^{-8}$ | -2,772874 | 0,268238 | 6,847911 | 0,012540 |
| E | $3,661371 \cdot 10^{-8}$ | -0,158558 | 1,977990 | -0,157906 | -6,860254 |

Tab. 3.3.1-1 Shomate-Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität (c_p) nach Formel 3.3.1-1.

Eine Auswertung der Wärmekapazität von Argon ergibt wie zu erwarten, einen konstanten Wert von $20,78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, da hier keinerlei Möglichkeiten für die Anregung von Schwingung oder Rotation besteht. Lachgas (N_2O) und Wasserstoff hingegen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur, was in Abbildung 3.3.1-1 dargestellt ist. Aus den hier grafisch dargestellten Berechnungen lässt sich, nach Wichtung der entsprechenden Wärmekapazitäten mit dem Produkt aus den einzelnen Molenbrüchen und der Gesamtstoffmenge, die Wärmekapazität des eingesetzten Gasgemisches ermitteln. Bei einer Gastemperatur von 1800 K erhält man dadurch einen Wert für die gesamte Wärmekapazität $c_{p,G} = 115 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Mit der molaren Geschwindigkeit ergibt sich für die Wärmemenge, die zur Erwärmung des Gasgemisches bei einer Temperatur von 1800 K um 1 K benötigt wird, ein Wert von $77 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$. Dieser Wert repräsentiert die Obergrenze der notwendigen Wärmemenge, die zur Erwärmung der betrachteten Stoffmenge um 1 K benötigt wird, da die entsprechenden Werte für $c_{p,G}$ bei tiefen Temperaturen entsprechend tiefer liegen.

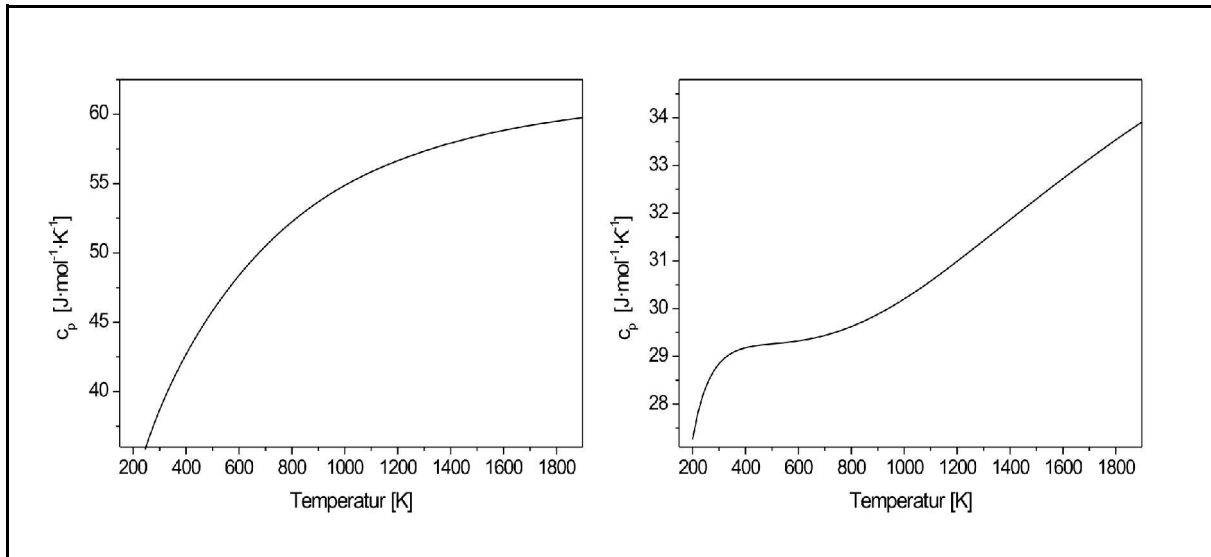


Abb. 3.3.1-1 Mit Formel 3.3.1-1 und den Koeffizienten aus Tabelle 3.3.1-1 berechnete Wärmekapazitäten (c_p) von Distickstoffmonoxid (links) und Wasserstoff (rechts).

3.3.2 Heizelemente

3.3.2.1 Überblick

Elektrisch leitende Materialien weisen einen elektrischen Widerstand auf, der je nach Material zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Temperatur- und Widerstandserhöhung- oder auch -erniedrigung führt [KUCHLING 99]. Diese Eigenschaft wird bei Metallen in vielfältiger Form ausgenutzt (Schmelzsicherung, Tauchsieder). Als Heizelemente finden Metalle wie auch elektrisch leitende Keramiken ein breites Anwendungsgebiet. Im Vergleich sind dabei metallische Heizelemente weit verbreitet, da sie kostengünstiger sind, sowohl in der Anschaffung als auch im

Unterhalt, da sie eine geringere Spannungsversorgung benötigen als keramische Heizelemente. Allerdings liegt ihr maximaler Arbeitsbereich in Luft meist unterhalb von 1250 °C. Mit extrem kostenintensiven Heizelementen aus Platin und Rhodium können auch Temperaturen von bis zu 1500 °C erreicht werden [AEAD 04]. Der elektrische Widerstand metallischer Heizelemente erhöht sich durch längeren Gebrauch aufgrund der Reduktion des Element-

querschnittes durch Oxidation und Verlängerung der Elemente. Diese Effekte begrenzen die Lebensdauer metallischer Heizelemente und können schon nach relativ kurzer Zeit dazu führen, daß die Elemente ausgetauscht werden müssen. Je nach Anwendungsumgebung können solche Elemente aber auch mehrere Jahre in Betrieb sein, bevor sie ausgetauscht werden müssen. Dies ist z. B. in Reinöfen der keramischen Industrie oder Anlagen zur Waferherstellung für die Chipproduktion in der Computerindustrie der Fall. Bei dem in Abbildung 3.3.2.1-1 gezeigten *Bridgman-Verfahren* wird eine Ampulle, welche Reinsilicium und an ihrem Boden einen Kristallisationskeim enthält, langsam in einen Ofen geschoben und wieder herausgezogen, sobald der Kristallisationskeim zu schmelzen beginnt. Durch die am Kristallisationskeim beginnende Kristallisation des erstarrenden Siliciums entsteht ein Siliciumeinkristall, aus dem im weiteren Produktionsverlauf die Wafer hergestellt werden [BOHM 94].

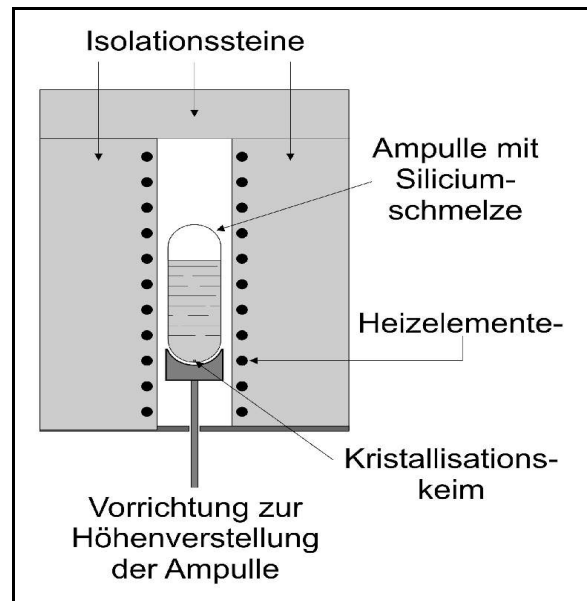


Abb. 3.3.2.1-1 Bridgman-Ofen zur Züchtung von Si-Einkristallen.

Der Alterungsprozeß metallischer Heizelemente kann desweiteren durch Veränderung der die Elemente umgebenden Atmosphäre verhindert werden, was aber nur in den seltensten Fällen realisierbar ist (Glühlampe). Keramische Materialien, welche imstande sind elektrischen Strom zu leiten, können aufgrund ihrer größeren

Korrosionsbeständigkeit weit höhere Temperaturen erreichen ohne zerstört zu werden. Daher sind diese Materialien bestens für den Einsatz als Hochtemperatur-Heizelemente geeignet. Tabelle 3.3.2.1-1 auf Seite 47 gibt einen Überblick über einige derzeit erhältliche Heizelemente.

Je nach erforderlichem Temperaturbereich existiert ein breites Spektrum möglicher Keramiken für den Einsatz als Heizelement. Mögliche Materialien zur Herstellung von Heizelementen aus keramischen Verbindungen sind Siliciumkarbid (Korund, SiC, Sublimation und Zerstörung: 2700 °C), Zirconiumdioxid (Baddeleyit, ZrO₂, Smp.: 2710 °C) [GREENWOOD 90] und Molybdändisilizid (MoSi₂, Smp.: 2020 °C) [LOHNFELD 01].

Aus dieser Auswahl an Heizelementen genügten die Heizelemente aus MoSi₂ am besten den gestellten Anforderungen, nicht zuletzt weil sie neben SiC-Heizelementen bei verschiedenen Firmen direkt angeboten werden. Wie in Tabelle 3.3.2.1-1 angegeben, liegt die mit MoSi₂-Elementen erreichbare Maximaltemperatur mit 1800 °C etwa 200 °C höher als die Temperatur, welche man mit SiC-Elementen erreicht. Dies ist im Hinblick auf die in Kap. 3.1, S. 33 beschriebenen baulichen Anforderungen bezüglich der Auslagerung der optischen Zugänge aus dem Ofenraum ein entscheidender Faktor.

| T
[°C] | Atmosphäre | Materialien verschiedener Heizelemente
Einsatzbereiche unter optimalen Bedingungen | | | | | | |
|-----------|---|---|----|---|---|-----|-------------------|------------------|
| | | FeCrAl | Mo | W | C | SiC | MoSi ₂ | ZrO ₂ |
| 1150 | Luft | | | | | | | |
| | Vakuum 10 ⁻¹ mbar | | | | | | | |
| | Vakuum 10 ⁻³ mbar | | | | | | | |
| | Stickstoff | | | | | | | |
| | Wasserstoff | | | | | | | |
| 1300 | Luft | | | | | | | |
| | Vakuum 10 ⁻¹ mbar | | | | | | | |
| | Vakuum 10 ⁻³ ... 10 ⁻⁵ mbar | | | | | | | |
| | Stickstoff | | | | | | | |
| | Wasserstoff | | | | | | | |
| 1400 | Luft | | | | | | | |
| | Vakuum | | | | | | | |
| | Stickstoff | | | | | | | |
| 1600 | Luft | | | | | | | |
| | Vakuum | | | | | | | |
| | Stickstoff | | | | | | | |
| 1750 | Luft | | | | | | | |
| | Vakuum | | | | | | | |
| | Stickstoff | | | | | | | |
| 1800 | Luft | | | | | | | |
| | Vakuum | | | | | | | |
| | Stickstoff | | | | | | | |
| 2100 | Luft | | | | | | | |
| | Vakuum | | | | | | | |
| | Edelgase | | | | | | | |
| 2300 | Vakuum | | | | | | | |
| | Vakuum | | | | | | | |
| 2400 | Edelgase | | | | | | | |
| | Wasserstoff | | | | | | | |
| 2500 | Vakuum | | | | | | | |
| 2600 | Vakuum | | | | | | | |
| 2800 | Argon | | | | | | | |

Tab. 3.3.2.1-1 Heizelemente und ihre Anwendungsbereiche nach [WALTER 01].

3.3.2.2 Molybdändisilizid-Heizelemente

Wie die Boride und Carbide weisen auch die Silizide ein breites Spektrum an unterschiedlichen Stöchiometrien auf, welche mit simplen Wertigkeitsbetrachtungen nicht vollständig zu erklären sind. Es existieren Metallsilizide der Zusammensetzung M_6Si , M_5Si , M_4Si , $M_{15}Si_4$ ($Li_{15}Si_4$), M_3Si , M_5Si_2 , M_2Si (Li_2Si), M_5Si_3 , M_3Si_2 , MSi (KSi , $CsSi$), M_3Si_2 , MSi_3 und MSi_6 (KSi_6), MSi_8 ($CsSi_8$) und die Bindungsverhältnisse der Metallsilizide reichen von metallisch über ionisch bis kovalent. Die Darstellung der Silizide erfolgt meist durch einfaches Zusammenschmelzen der Metalle oder durch Coreduktion von SiO_2 und einem Metalloxid mit Aluminium oder Kohlenstoff.

Die Verbindung $MoSi_2$ ist schon seit dem Jahre 1907 bekannt und zunächst wurde erwogen, es als Korrosionsschutz bei Hochtemperaturanwendungen und in Form von Beschichtungen für duktile Werkstoffe einzusetzen, welche aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften für den Einsatz bei hohen Temperaturen geeignet waren, aber ein nur mäßiges Oxidationsverhalten aufwiesen [VASUDÉVAN 92]. Die kommerziell größte Bedeutung kommt Molybdändisilizid als Ausgangsmaterial für Heizleiter zu, während sein Einsatz als Strukturmaterial von geringer Bedeutung ist. Dies liegt zum einen in den zwischen 400-600 °C höheren Oxidationsraten des Materials begründet, zum anderen ist das Material bei Raumtemperatur durch eine sehr hohe Sprödigkeit und oberhalb 1200 °C durch eine geringe Kriechfestigkeit charakterisiert, was die mechanische Belastbarkeit stark einschränkt [COOK 92].

Die Kristallstruktur von Molybdändisilizid ist in Abbildung 3.3.2.2-1 dargestellt. Jeweils zwei Ebenen bilden eine Einheit, die sich nach oben und unten wiederholt. Jedes Atom in diesem Gitter ist zehnfach koordiniert und wie man in der Abbildung erkennen kann, bilden die Siliciumatome ein hexagonales Netz. Vollständige Hexagone aus Siliciumatomen sind in Abb. 3.3.2.2-1 (blau dargestellt) auf der linken und rechten Ebene zu erkennen [WELLS 86]. Nach einer Untersuchung von

Massalski et al. liegt MoSi_2 bis zu seinem Schmelzpunkt bei 2020 °C in zwei temperaturabhängigen Modifikationen vor [MASSALSKI 90]. Bis zu einer Temperatur von 1900 °C wird die hier dargestellte tetragonale Struktur ausgebildet. Im darüber liegenden Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt ist eine hexagonale Modifikation von MoSi_2 stabil. Im Gegensatz hierzu kamen Boettinger et al. zum dem Schluß, daß die tetragonale Struktur in reinem MoSi_2 bis zum Schmelzpunkt existiert, die hexagonale Modifikation aber durch Verunreinigungen stabilisiert wird [BOETTINGER 92].

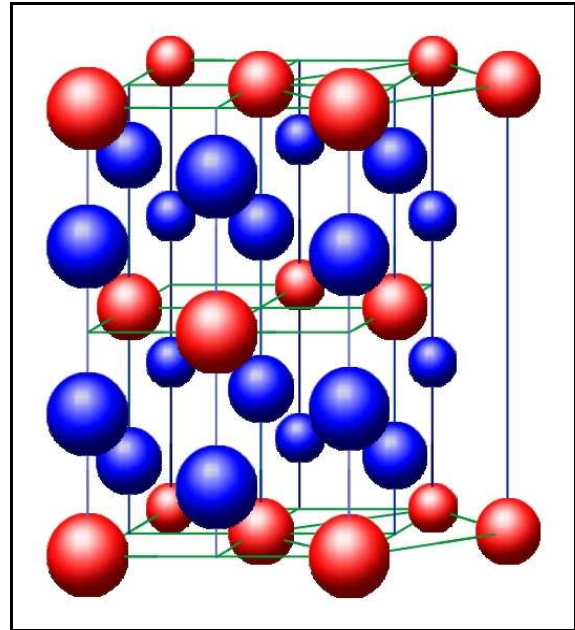


Abb. 3.3.2.2-1 Kristallstruktur von MoSi_2 . Mo-Atome sind rot, Si-Atome blau dargestellt.[WELLS 86].

Silizide sind aufgrund ihrer Eigenschaft SiO_2 -Schutzschichten auszubilden hervorragend als Ausgangsmaterialien für die Anwendung im Hochtemperaturbereich geeignet. Allerdings ist ihr kommerzieller Einsatz aufgrund ihrer niedrigen Duktilität begrenzt. Zur Behebung dieses Problems wurden Produktionsverfahren entwickelt, welche die Herstellung hochdichter MoSi_2 -Materialien auf nanokristalliner Basis ermöglichen [CHEVALIER 04]. Auch die Entwicklung neuer feuerfester Verbundwerkstoffe auf Basis einer Kombination von Intermetallverbindungen wie MoSi_2 mit z. B. Aluminiumoxid ist ein Gebiet der Materialforschung, auf welchem momentan intensive Untersuchungen durchgeführt werden. Neben ihrer Einsatzmöglichkeit bei hohen Temperaturen besitzen diese Werkstoffe eine ausgezeichnete Oxidations- und Korrosionsbeständigkeiten und sind aus diesem Grunde außerordentlich interessant für Anwendungen im Bereich von z. B. dem Bau von Gasturbinen. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien, welche ab einer bestimmten Zusammensetzung der

Ausgangsmaterialien auftritt. Gesinterte Festkörper aus MoSi_2 und Al_2O_3 besitzen oberhalb einem MoSi_2 -Anteil von 20 Vol.-% eine elektrische Leitfähigkeit von über $\chi = 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}$, wodurch sie als Elektroden für elektrische Entladungen nutzbar sind [KÖBEL 04].

Die Versuche, die mechanischen Eigenschaften von Molybdändisilizid zu optimieren umfassen neben dem Einsatz keramischer Werkstoffe auch die Synthese neuer Legierungen mit MoSi_2 . So konnte aus einer Mischung von MoSi_2 , Mo und Al eine Legierungen der Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ durch Zusammenpressen der Ausgangsstoffe bei einer Temperatur oberhalb $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 20 MPa in einer Graphitform erzeugt werden. Die erhaltene Legierung wies im Vergleich zu dem Ausgangsmaterial MoSi_2 allerdings nur geringe Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften auf [ZHANG 99].

Molybdändisilizid wird neben der Verwendung als Ausgangsmaterial für Heizelemente auch als Oxidationsschutzschicht für SiC-Heizelemente eingesetzt. Solche MoSi_2 -Schichten sind aufgrund der Ausbildung einer SiO_2 -Schicht äußerst korrosionsbeständig und zeichnen sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit aus. Die Ausbildung dieser Schicht wurde erstmals 1936 von McKay et al. beobachtet [MCKAY 36]. Eine stabile SiO_2 -Schicht bildet sich in sauerstoffhaltigen Atmosphären bei Temperaturen oberhalb $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.2.3 Oxidationsverhalten von Molybdändisilizid

Ein Nachteil in der Verwendung von Molybdändisilizid als Oxidationsschutzschicht oder Heizelementmaterial besteht in dem sogenannten Pestverhalten (Molybdänpest) welches im Niedertemperaturbereich von $300\text{-}550 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet. Dieses

Phänomen, welches die Oxidation und den Zerfall des Werkstoffs beschreibt, wurde erstmals 1955 von Fitzer et al. als "Pestverhalten" beschrieben [FITZER 56]. Der Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Atmosphäre ist in diesem Zusammenhang von großer Bedeutung, da eine zu geringe O_2 -Konzentration bei hohen Temperaturen zur Bildung von gasförmigem SiO anstatt der schützenden SiO_2 -Schicht führt. Der Bereich innerhalb dessen sich eine das $MoSi_2$ schützende SiO_2 -Schicht ausbilden kann ist in Abbildung 3.3.2.3-1 nach einer Untersuchung von Birks und Petit dargestellt [BIRKS 91].

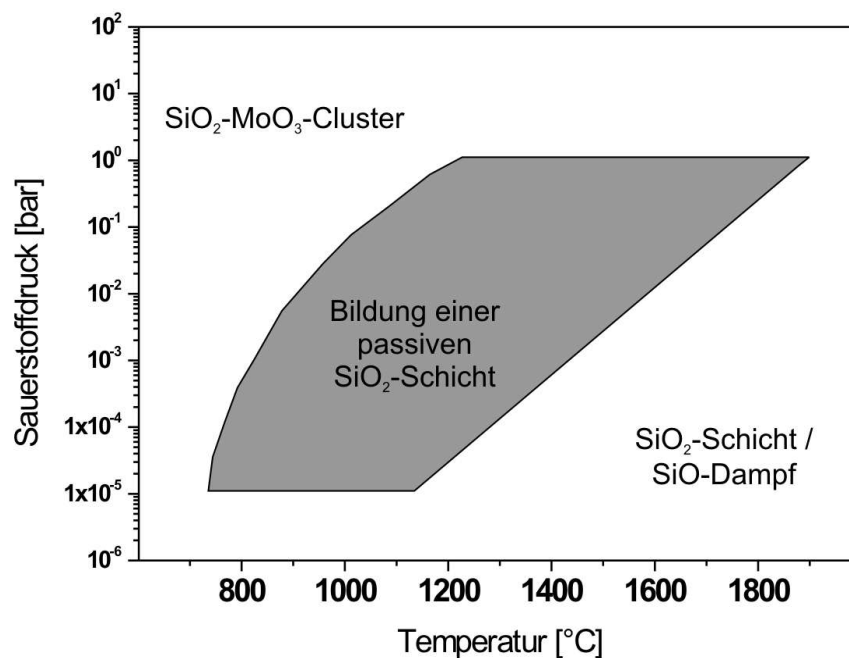


Abb. 3.3.2.3-1 Notwendiger Temperatur und Sauerstoffpartialdruck für die Bildung einer SiO_2 -Schutzschicht auf $MoSi_2$ (grauer Bereich) nach Birks und Petit [BIRKS 91].

Nach einer Studie von Berztiss et al. können das in diesem Temperaturbereich auftretenden Oxidationsverhalten auf drei Temperaturunterbereiche mit unterschiedlichen Effekten auf molekularer Ebene unterteilt werden [BERZTISS 92].

$$400\text{ °C} < T < 550\text{ °C}$$



In diesem Temperaturbereich findet die stöchiometrische Oxidation von Molybdän und Silicium nach den Gleichungen 3.3.2.3-1 und 3.3.2.3-2 statt. Unterhalb 500 °C verhindert die Bildung von MoO₃-Kristallen die Entstehung einer dichten, schützenden SiO₂-Schicht. Stattdessen bilden sich Cluster aus SiO₂ und MoO₃, wodurch das Material auf Dauer zerstört wird. Die langsame Diffusion von Sauerstoff führt durch Bildung von SiO (Reaktion. 3.3.2.3-1) zur Entstehung von Mikrorissen und das Material erfährt in diesem Temperaturbereich eine Zunahme des molaren Volumens von bis zu 250 % [CHOU 93]. Sauerstoffmoleküle weisen bei diesen Temperaturen ein intragranuläres Diffusionsverhalten auf. Bei höheren Temperaturen dominiert hingegen die schnellere Korngrenzendiffusion. Die MoO₃-Kristalle bilden sich hauptsächlich an Gefügeinhomogenitäten wie den Mikrorissen oder Poren, welche sich infolge der durch die Volumenvergrößerung auftretenden inneren Spannung noch vergrößern bzw. aufweiten können. Bei einer ausreichend hohen Dichte des MoSi₂-Materials tritt dieser Effekt nicht auf, wobei die Angaben über die erforderliche Mindestdichte in der Literatur zwischen 95 und 99 % variieren [BUNDSCHUH 98], [CHOU 93], [MELSHEIMER 96]. Durch Minimierung der Gefügeinhomogenitäten kann das Pestverhalten reduziert oder vollständig unterbunden werden. Das entstehende MoO₃ ist hochflüchtig und besitzt einen hohen Dampfdruck. Der Schmelzpunkt des Molybdäntrioxids liegt bei 795 °C. Durch Verflüchtigung des Molybdäntrioxids ab einer Temperatur von etwa 500 °C wird der gesamte Verbund des Heizelementes nachhaltig geschädigt.

$$550\text{ °C} < T < 1000\text{ °C}$$



Im unteren Temperaturbereich (550-600 °C) wirkt der Ausbildung einer SiO₂-Schutzschicht weiterhin die oben gezeigte Reaktion 3.3.2.3-2 von Molybdändisilizid mit molekularem Sauerstoff zu Molybdäntrioxid entgegen [BUNDSCHUH 97]. In Temperaturbereich ab 600 °C findet kein Pestzerfall der Elemente mehr statt [BERZTISS 92]. Ab einer Temperatur von 550-600 °C kann es zur Ausbildung einer schützenden SiO₂-Schicht kommen, welche allerdings mindestens eine Dicke von 4 µm aufweisen muß, um eine Verflüchtigung des Molybdäntrioxids zu verhindern. Bei einer Temperatur von 770 °C sind die Geschwindigkeiten der Bildung und der Verdampfung von MoO₃ gleich groß [SAMSONOW 74]. Der Massenverlust durch das Abdampfen des MoO₃ bei dieser Temperatur wurde 1956 quantitativ von Fitzer et al. untersucht [FITZER 56]. Die Desintegration des Materials aufgrund der Volumenvergrößerung findet hier nicht mehr statt. Samsonow et al. untersuchten die sich auf MoSi₂ bei verschiedenen Temperaturen ausbildenden Oberflächen. Sie konnten bei 600 °C die Bildung eines schwarzen Films beobachten, der, wie sie vermuteten, aus Molybdänsuboxiden und mattgelben MoO₃ bestand. Bei einer Temperatur von 800 °C erhielten sie einen dunkelvioletten Film mit minimalem MoO₃-Gehalt und ab 900 °C konnte in der entstandenen schwarzen Oberfläche kein MoO₃ mehr nachgewiesen werden. Der Grund hierfür lag bei dieser Temperatur in der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit des MoO₃, wodurch in der SiO₂-Schicht kein MoO₃ mehr nachweisbar ist, obwohl der Siedepunkt von MoO₃ mit einer Temperatur von 1155 °C deutlich höher liegt [SAMSONOW 74].

T > 1000 °C



Ab einer Temperatur von 1000 °C entsteht eine SiO₂-Schicht mit einer für den Schutz des MoSi₂-Werkstoffes ausreichend dicken und dichten Struktur. Der Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche zwischen Oxidschicht und MoSi₂ ist bei dieser Temperatur so gering, daß die Bildung von MoO₃ praktisch nicht mehr stattfindet. Die Massenzunahme der Heizelemente nach Reaktionsgleichung 3.3.2.3-3 ist oberhalb von 1000 °C in den ersten 10 Minuten der Oxidation am größten [BARTLETT 65a]. Unterhalb der SiO₂-Schicht bildet sich dabei eine Schicht aus Mo₅Si₃ aus in welcher bei Temperaturen oberhalb 1200 °C die Diffusion von Silicium um mehrere Größenordnungen höher liegt als die der Diffusion von Sauerstoff in der SiO₂-Schicht. Zur Aufrechterhaltung der SiO₂-Schicht ist aus diesem Grunde kein Zerfall von Mo₅Si₃ nötig [BARTLETT 65b] was experimentell von Cook et al. nachgewiesen werden konnte [COOK 92].

Nach einer Untersuchung von Melsheimer et al. bildet sich dagegen die Mo₅Si₃ ab 1200 °C zurück. Das Molybdän kann aus der Mo-reichen Phase bei diesen Temperaturen durch die SiO₂-Schicht diffundieren und verläßt die Schicht nach Oxidation als MoO₃. Bei 1200 °C wechselt auch die Modifikation des SiO₂ von der Tridymit- zur Cristobalit-Struktur was erstmals 1949 beobachtet wurde. Aus dem Auftreten dieses Phänomens läßt sich folgern, daß die Diffusiongeschwindigkeiten von Sauerstoff und MoO₃ in der Cristobalit-Modifikation höher liegen als in Tridymit. Der Abbau des Mo₅Si₃ weist auch darauf hin, daß Bildung und Abdampfen von MoO₃ schneller ablaufen als die Bildung von der SiO₂-Schicht. Damit läßt sich auch begründen, weshalb ab 1400 °C kein Mo₅Si₃ unter der Siliciumoxidschicht mehr nachzuweisen ist [MELSHEIMER 97].

Schlichting et al. berichteten, daß sich unterhalb der SiO_2 -Schicht keine zusammenhängende Mo_5Si_3 -Schicht ausbildet. Das Mo_5Si_3 bildet sich vielmehr in Form von Inseln. Als genauen Ort der Entstehung von Mo_5Si_3 identifizierte er die Korngrenzen des gesinterten Materials. Hier kann sich aufgrund der an diesen Stellen bevorzugt stattfindenden Si-Diffusion das Mo_5Si_3 ausbilden [SCHLICHTING 78].

Die zwischen 600-1000 °C stattfindende innere Oxidation von Silicium zu SiO_2 konnte von Berztiss oberhalb 1000 °C nicht mehr beobachtet werden. Nach der Oxidation an Luft bei 1400 °C wurde das verwendete MoSi_2 -Material von einer 3-7 μm dicken Cristobalit-Schicht umhüllt. Je nachdem bei welcher Temperatur die Schichten sich ausbilden, sind in dem MoSi_2 -Material neben Mo_5Si_3 Anteile von $\text{MoSi}_{0,65}$ enthalten, welche bis zu einer Temperatur von 1300 °C zu finden sind [BERZTISS 92].

3.3.2.4 Eigenschaften der verwendeten MoSi_2 -Heizelemente

Mit der Entscheidung für MoSi_2 -Heizelemente (Kanthal, Kanthal Super 1900) und einer zu heizenden Rohrlänge von etwa 280 mm, was in der typischen Größenordnung der von Prof. Fontijn verwendeten Reaktoren liegt (s. Kap. 3.2, S. 36), fiel die Entscheidung für die zu verwendenden Heizelemente auf Elemente einer Gesamtlänge von 500 mm und einer effektiven Heizlänge von 250 mm. Diese Elemente besitzen einen Schenkeldurchmesser von 12 mm und können bei einer Spannungsversorgung von 10 V eine Leistung von bis zu 1250 W erbringen. Die Heizelemente (U-Rods) weisen im kalten Zustand einen sehr niederohmig Widerstand auf (8 m Ω). Der Widerstand der Elemente erhöht sich sobald diese eine höhere Temperatur erreichen aufgrund ihres negativen Temperaturkoeffizienten (NTC-Element). Beim Anfahren der Elemente im kalten Zustand muß dieser Effekt berücksicht-

sichtigt werden, da das sich ausbildende Magnetfeld ansonsten die kalten Heizelemente aufgrund ihrer hohen Sprödigkeit zerstören würde. Im heißen Zustand weisen die Elemente eine gewisse Flexibilität auf und verformen sich entsprechend dem anliegenden Magnetfeld (s. Abb. 3.3.2.4-1). Diese Verformung muß bei der Planung des Einbaus der Elemente in den Ofen einkalkuliert werden, damit die Heizelemente auch im heißen Zustand einen Mindestabstand zu den benachbarten Elementen einhalten können. Wird der Abstand zwischen zwei Heizelementen zu klein gewählt können die Elemente aufgrund lokaler Überhitzung zerstört werden. Dasselbe gilt auch für den Abstand der Elemente zu der sie umgebenden Isolierung.

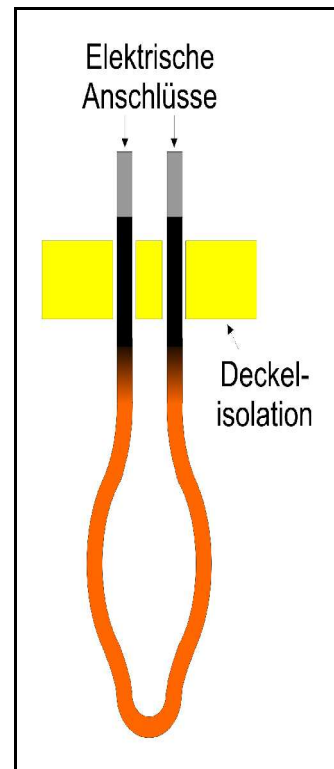


Abb.3.3.2.4-1 Magnetisch verformtes Heizelement.

Kommen sich die Schenkel zweier Heizelemente durch die auf sie wirkenden Magnetfelder zu nahe, so können die Heizelemente durch die Abstoßung zwischen den beiden Magnetfeldern verdrillen und der Isolation zu nahe kommen. Auch hierbei können die Elemente durch Reflexion der Wärmestrahlung an der Isolation bei hohen Temperaturen überhitzen und zerstört werden.

Der Einbau der Elemente muß zudem spannungsfrei erfolgen, um geringfügigen, thermisch bedingten Positionsänderungen während der Heizphasen ausreichend Raum zu lassen. Die Durchführungen für die beiden Schenkel der Heizelemente müssen entsprechend deutlich größer sein als der Durchmesser eines Elementschenkels. Da während der Heizphasen durch diese Öffnungen große Mengen erhitzter Luft ausströmen, ist eine zusätzliche Belüftung der in Abbildung 3.3.2.4-1 gezeigten elektrischen Anschlüsse erforderlich. Zur Gewährleistung eines möglichst homogenen symmetrischen Temperaturfeldes um das vertikal installierte Hauptrohr, welches sich im Zentrum des Ofens befindet, wurden sechs Heizelemente kreisförmig ($\varnothing = 160 \text{ mm}$) in einem Abstand von 19 mm zur Isolation und 46 mm zum

Hauptrohr eingebaut. Zur Bodenisolation hin wurden die Elemente mit einem Abstand von 15 mm installiert, womit die von der Firma Kanthal empfohlenen Distanzen für den Einbau der Elemente eingehalten wurden [KANTHAL 94].

3.3.3 Wärmeangebot

Die zu heizende Fläche des Keramikrohres A_R befindet sich im Zentrum sechs U-förmiger Heizelemente, welche kreisförmig ($\varnothing = 160 \text{ mm}$) um das Strömungsrohr angeordnet sind. Das Rohr hat einen Durchmesser von 60 mm und wird auf einer Länge von 280 mm von den Heizelementen erhitzt. Hieraus ergibt sich eine effektiv geheizte Fläche von $A_R = 528 \text{ cm}^2$. Die Fläche der Heizelemente ($\varnothing = 6 \text{ mm}$), welche zur Erwärmung des Keramikrohres beiträgt, läßt sich aus den geometrischen Parametern unter Verwendung des Strahlensatzes erhalten.

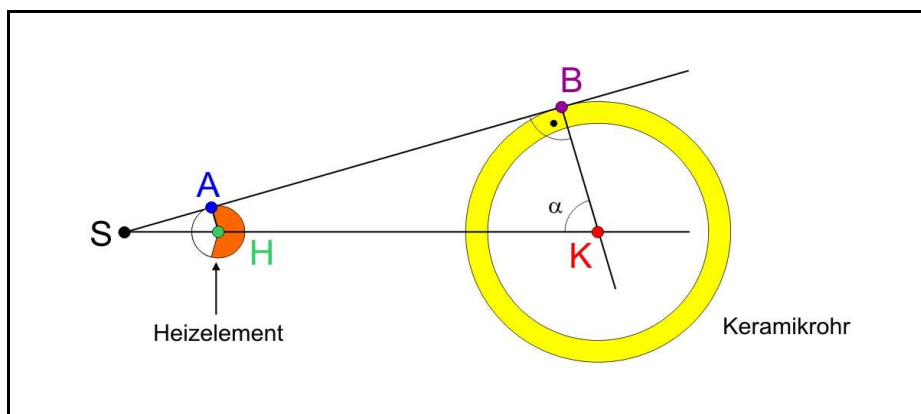


Abb. 3.3.3-1 Skizze zur Ermittlung der effektiven Heizelementoberfläche.

Die tatsächlich genutzte Zone der Heizelemente ist der Teilumfang des in Abb. 3.3.3-1 rot dargestellte Kreissegmentes, zu dessen Berechnung α ermittelt werden muß. Hierfür wird über den Strahlensatz zunächst die Strecke zwischen den Punkten S und H berechnet.

$$\frac{\overline{AH}}{\overline{BK}} = \frac{\overline{SH}}{\overline{SK}} = \frac{\overline{SH}}{\overline{SH} + \overline{HK}} \Leftrightarrow \overline{SH} = \overline{AH} \cdot \overline{HK} \cdot \frac{1}{\overline{BK} - \overline{AH}} \quad \text{Formel 3.3.3-1}$$

Die Strecken \overline{AH} und \overline{BK} entsprechen den Radien der Heizelemente ($\overline{AH}=3\text{ mm}$) und des Keramikrohres ($\overline{BK}=30\text{ mm}$), während die Strecke $\overline{HK}=80\text{ mm}$ dem Abstand zwischen den Zentren von Heizelement und Keramikrohr entspricht.

Aus der Berechnung der Strecke \overline{SH} nach Formel 3.3.3-1, folgt der Wert für $\overline{SK}=88,89\text{ mm}$ woraus sich mit dem Radius des Keramikrohres \overline{BK} ein Wert von $\alpha=70,3^\circ$ und für den Umfang des entsprechenden Kreissegmentes in Abbildung

$$U = \frac{(180^\circ - \alpha) \cdot 2}{360^\circ} \cdot 2 \cdot \pi \cdot 3\text{ mm}$$

3.3.3-1 $U=11,5\text{ mm}$ ergibt. Die Länge der Heizelemente beträgt 500 mm , wobei die Länge der Heizzone 250 mm beträgt. Der Schenkelabstand der U-förmigen Elemente beträgt 50 mm , woraus eine Gesamtlänge der Heizfläche von 550 mm und eine effektive Heizfläche von $A_H=379\text{ cm}^2$ resultieren.

$U=11,5\text{ mm}$ ergibt. Die Länge der Heizelemente beträgt 500 mm , wobei die Länge der Heizzone 250 mm beträgt. Der Schenkelabstand der U-förmigen Elemente beträgt 50 mm , woraus eine Gesamtlänge der Heizfläche von 550 mm und eine effektive Heizfläche von $A_H=379\text{ cm}^2$ resultieren.

Die gesamte vom den Heizelementen abgestrahlte Leistung ergibt sich aus der bei einer Elementtemperatur von 1800°C angegebenen Oberflächenbelastung der Elemente von $10,6\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ [KANTHAL 94]. Aus der Gesamtfläche der Elemente $A_H = \text{Anzahl} \cdot \text{Länge} \cdot \text{Umfang} = 6 \cdot 55\text{ mm} \cdot 2 \cdot \pi \cdot 0,3\text{ cm} = 622\text{ cm}^2$, erhält man eine Gesamtleistung von $P_G = 6594\text{ W}$. Hiervon wird aber, im Hinblick auf die effektiv wirkende Fläche A_H , nur eine Teilleistung von 4020 W an die Oberfläche des Keramikrohres abgestrahlt. Für die Berechnung der durch diese Wärmemenge verursachte Erwärmung der Keramik muß zunächst die *Strahlungsaustauschzahl* für den Wärme-

übergang von den Heizelementen auf das Keramikrohr $C_{H \rightarrow K}$ ermittelt werden. In Formel 2.3.2-3 auf Seite 22 wird mit Hilfe der *Strahlungszahl des schwarzen Körpers* $C_s = 5,67$ und den Emissiosgraden für die Heizelemente $\varepsilon_H = 0,75$ und das Keramikrohr $\varepsilon_K = 0,30$ der Wert von $C_{H \rightarrow K} = 1,88 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ berechnet. Wie in dieser Formel angegeben, ist die Strahlungsaustauschzahl über die *Stefan-Boltzmann-Konstante* ($\sigma = 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$), dem Proportionalitätsfaktor zwischen Strahlungsleistung P und einer strahlenden Fläche A multipliziert mit der vierten Potenz der Temperatur der Oberfläche, definiert.

Die an der Keramikoberfläche erzielte Temperatur kann mit Hilfe der Formel 2.3.2-3, auf Seite 22 erhalten werden. Durch einfaches Umstellen dieser Formel folgt:

$$T_K = \sqrt[4]{T_H^4 - \frac{Q_{H \rightarrow K} \cdot 10^8}{C_{H \rightarrow K} \cdot A_H}} \quad \text{Formel 3.3.3-2}$$

Für die Temperatur an der Keramikoberfläche ergibt sich hiermit $T_K = 1485 \text{ °C}$.

Bei diesen Berechnung wurden eine Reihe von Näherungen gemacht, die hier kurz beschrieben werden sollen.

1. Durch die Zwischenräume, welche sich zwischen Isolation und Keramikrohr befinden, sowie an den Durchführungen der Heizelemente durch die Isolation, entstehen Wärmeverluste, welche bei den Berechnungen nicht berücksichtigt wurden.
2. Die für die Heizelemente angesetzte effektive Oberfläche A_H wurde ohne Berücksichtigung ihrer runden Oberflächenform in den Kalkulationen verwendet, obwohl die vom Keramikrohr weiter entfernten Teile der Heizoberfläche einen etwas geringeren Strahlungsbeitrag leisten, als die dem Keramikrohr näheren.

3. Aus dem gleichen Grund ist auch der Wert für die effektiv geheizte Oberfläche des Keramikrohres A_K lediglich eine Näherung.
4. Strahlungsreflektionen von der die Heizelemente umgebenden Isolation, welche die der Keramik zugeführte Strahlungsleistung erhöhen wurden vernachlässigt.
5. Der Einfluß der unterschiedlichen Isolationsdicken oberhalb, zu den Seiten und zur Decke des Ofenraumes hin wurde nicht näher untersucht.
6. Die Annahme eines perfekt symmetrischen Temperaturfeldes ist aufgrund der unteren, zum Keramikrohr nicht parallel verlaufenden, Heizelementbereiche nicht gewährleistet. Ebenso ist der Effekt, der durch die in den Ofenraum ragenden Heizelementbereiche, welche eine niedrigere Temperatur als die restlichen Heizelementbereiche aufweisen unbeachtet geblieben.

Die unbeachteten Effekte dieser Näherungen haben zum Teil gegenläufige Auswirkungen, welche sich entsprechend kompensieren. Hinsichtlich der Notwendigkeit einer vollständigen und exakten Beschreibung der Strahlungseffekte für die Messungen können diese vernachlässigt werden.

Die durch Konvektion übertragene Wärmemenge Q_K läßt sich aus den auf in Kapitel 2.3.1 auf Seite 18 angegebenen Gleichungen ermitteln. Der Abstand zwischen den Heizelementen und dem Keramikrohr, welcher die Länge der Wärmeleitung in Luft bestimmt beträgt $d = 4,7$ cm. Die benötigten Wärmeübergangskoeffizienten für die Phasengrenzen zwischen Heizelement und Luft bzw. Luft und Keramikrohr $\alpha_{H \rightarrow L}$ und $\alpha_{L \rightarrow K}$ können aus Tabellenwerten in der Literatur erhalten werden [KUCHLING 99]. Hierbei erhält man $\alpha_{H \rightarrow L} = 35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ für einen Wärmeübergang von einer senkrechten heißen Metallwand an Luft und $\alpha_{L \rightarrow K} = 7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ für den Wärmeübergang von Luft an eine polierte Oberfläche. In dieser Betrachtung werden die Heizelemente durch die Metallwand, und das Aluminiumoxid-Keramikrohr durch eine polierte Oberfläche ersetzt, wobei im zweiten Fall keine näheren Angaben

zum Material vorhanden sind, aus dem die polierte Fläche besteht. Allerdings ist der durch diese Näherungen verursachte Fehler vernachlässigbar, da die Wärmeübergangskoeffizienten für Luft keinen besonderen Einfluß des Materials aufweisen, an das oder von dem die Wärme übertragen wird, sondern hauptsächlich davon abhängig sind, ob die mit der Oberfläche in Kontakt stehende Luft sich bewegt oder an ihr ruht. Außerdem wird zur Berechnung des in Formel 2.3.1-2 (s. S. 19) angegebenen Wärmedurchgangskoeffizienten k außer den Werten für die Wärmeübergangskoeffizienten auch der Wert der Wärmeleitfähigkeit von Luft $\lambda_L = 0,026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ benötigt, der aufgrund seiner Größe den Haupteinfluß auf k hat. Ausgehend von einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Oberflächen von $\Delta T = 1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ergibt sich für die von den Heizelementen an die Keramik übertragene Wärmemenge von lediglich $Q_K = 3,7 \text{ W}$.

Dieser Wert macht deutlich, dass die Wärmeübertragung von den Heizelementen auf das Keramikrohr zum größten Teil auf Wärmestrahlung zurückzuführen ist. Zusammen mit den oben erwähnten Aspekten ist dies ein weiterer Punkt, der die Ungenauigkeiten durch die getroffenen Näherungen für die Wärmeübergangskoeffizienten relativiert und die so durchgeführte Berechnung im Hinblick auf das Endergebnis rechtfertigt.

Der letzte Schritt in der Betrachtung des Wärmetransports ist die Wärmeleitung an die Innenseite des Keramikrohres. Die an das Rohr durch Strahlung und Konvektion übertragene Gesamtwärme beträgt im Falle eines kalten Rohres $Q_G = Q_{H \rightarrow K} + Q_K = 4024 \text{ W}$. Durch Auflösen von Formel 2.3.1-3 auf Seite 20 nach $T_{K, \text{innen}}$ ($\Delta T = T_{K, \text{außen}} - T_{K, \text{innen}}$)

$$T_{K, \text{innen}} = T_{K, \text{außen}} - \frac{Q_G}{A_K \cdot k \cdot t} \quad \text{Formel 3.3.3-3}$$

kann die Innentemperatur des Keramikrohres bestimmt werden. Aus Formel 2.3.1-1 auf Seite 18 folgt unter Verwendung der Wärmeleitfähigkeit für das keramische Al_2O_3 -Material nach Herstellerangaben $\lambda_K = 30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [FRIATEC 96], der Wanddicke $d_K = 5 \text{ mm}$ und der auf dem Keramikrohr anliegenden Leistung von insgesamt 4024 W eine innere Wandtemperatur des Keramikrohres von $T_{K, \text{innen}} = 1468 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die maximal erreichbare Temperatur deckt den Temperaturbereich ab, in dem die Messungen dieser Arbeit ausgeführt werden sollen. Eine weitere Anwendung von Formel 2.3.1-1, S. 18 ermöglicht eine grobe Abschätzung der übertragenen Wärmemenge von der Innenwand des Keramikrohres an das im Rohr strömende Gasgemisch. Da keine Daten zu Wärmeübergangskoeffizienten bei Drücken unter 1 bar und speziellen Gasgemischen existieren, wird, ausgehend von dem Wert für den Wärmeübergangskoeffizienten für mäßig bewegte Luft an senkrecht stehenden Oberflächen, ein auf den verwendeten Druck von 50 Torr korrigierter Faktor verwendet. Mit dem so erhaltenen Wert für den Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha = 3,1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ und einer inneren Rohroberfläche von 440 cm^2 ergibt sich ein Wärmeangebot von $136 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-1}$, was den in Kapitel 3.3.1 auf S. 40 erhaltenen Wert für den Wärmebedarf von $78 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-1}$ um etwa das Doppelte übersteigt.

Die hier und in Kapitel 3.3.1 durchgeführten Berechnungen wurden für eine sehr hohe Temperatur durchgeführt, bei welcher die Gase einen relativ hohen Wärmebedarf aufweisen. Bei niedrigeren Temperaturen ist das Verhältnis zwischen Wärmeangebot und Wärmebedarf entsprechend günstiger als in der durchgeführten Kalkulation. Die geplante Konfiguration aus Heizelementen, Gasflüssen und geometrischen Anordnungen ist demnach für die hier geplanten Messungen ausreichend konzipiert.

3.3.4 Elektrische Versorgung und Ansteuerung

Die Spannungsversorgung der Heizelemente erfolgte mit einem Steuerschrank der Firma Eurotherm. In diesem Schrank befinden sich als Hauptbestandteile ein *Steller* (Eurotherm, TC 3001) und ein *Drehstromtransformator*. Zur Kontrolle der Ausgangsleistung bzw. Reaktortemperatur ist ein *Regler* (Eurotherm, Programmregler 2604) und ein *Sicherheitsmodul* (Eurotherm, Temperaturbegrenzer 2132i) mit dem Steller verbunden. Zur Kühlung befindet sich außerdem ein Ventilator in der Wand des Steuerschranks, welcher eine Überhitzung von Steller und Transformator verhindern soll.

3.3.4.1 Regler und Sicherheitssysteme

Der Regler bildet die zentrale Kontrolleinheit für die Spannungsversorgung der Heizelemente. Er ist mit zwei Thermoelementen verbunden, welche die Temperaturen im Ofenraum (Typ B; Pt/30% Rh-Pt/6% Rh) und im Strömungsrohr (Typ C; Wf/5% Re-Wf/26% Re) messen. Auch der als Sicherheitsmodul eingesetzte Temperaturbegrenzer ist mit einem Typ B-Thermoelement verbunden, welches sich im Ofenraum befindet. Bei einem Fühlerbruch oder bei Überschreitung einer vorgeählten Temperaturgrenze durch Fehlfunktion des Reglers oder des elektronischen Stellers (z.B. Thyristorkurzschluß), löst das Modul einen optischen und akustischen Alarm aus und unterbricht die Spannungsversorgung der Heizelemente. Die Abschaltung erfolgt hierbei durch eine separate elektro-magnetische Schutz-einrichtung, (Leistungsschütze), welche den Steller im Notfall galvanisch vom Drehstromanschluß trennt.

Auch der Regler selbst löst die Heizelemente von der Spannungsversorgung, falls eines der beiden Thermoelemente bricht oder eine Temperatur registriert, welche ein voreingestelltes Limit übersteigt. Darüber hinaus ist am Kühlkreislauf der Edelstahltonne ein Wasserwächter installiert, der mit der Notabschaltung der elektrischen Versorgung verbunden ist und bei Unterschreitung eines Mindestflusses wiederum eine rechtzeitige Abschaltung der Heizelemente verursacht. Die Kühlkreisläufe selbst können in einem solchen Falle nicht beschädigt werden, da der Ablauf des Kühlwassers offen ist, und das sich nach der Abschaltung der Heizelemente noch für eine geraume Zeit erhitzende Wasser in die Kühlkreisläufe expandieren kann.

Werden bei hohen Leistungen die Thyristoren des Drehstromstellers durch Ausfall oder Alterung eines oder mehrerer Heizelemente ungleichmäßig belastet, wird auch dies mit einem akustisch-optischen Alarm angezeigt. Die Thyristoren sind zusätzlich mit überwachten Schmelzsicherungen ausgestattet, die die Halbleiterelemente (Thyristoren) vor Überlastung und Kurzschluß schützen sollen.

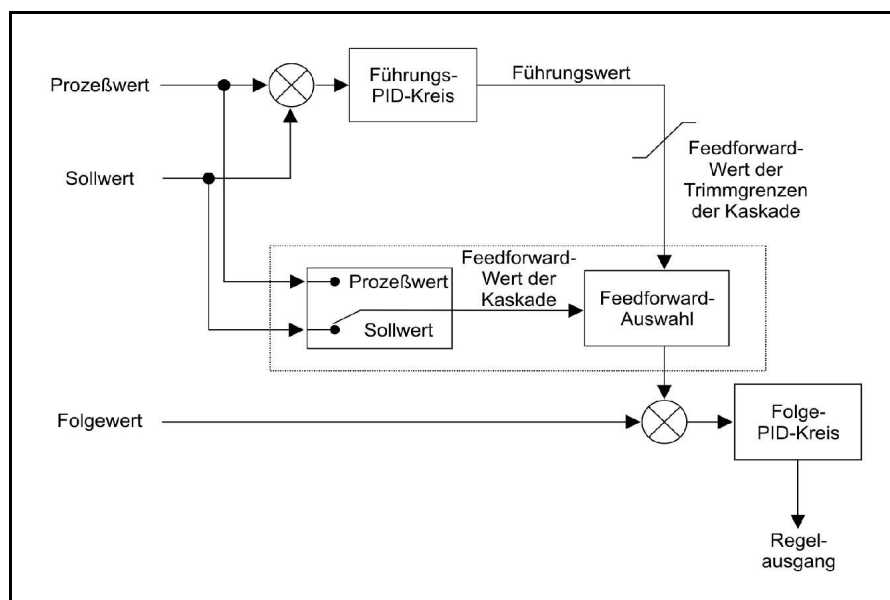


Abb. 3.3.4.1-1 Schaltung einer Kaskadenregelung.

Das Prinzip der Regelung ist das einer *Kaskadenregelung*, wie in Abbildung 3.3.4.1-1 dargestellt. Die Regelung besitzt die vier Eingangsparameter *Prozeßwert*, *Sollwert*, *Folgewert* und einen Wert, der die obere und untere *Trimmungsgrenze* definiert. Während die Werte für den Sollwert S und die Trimmungsgrenze T manuell am Regler eingestellt werden kann, erhält die Schaltung den Prozeßwert P vom im Reaktor installierten Thermoelement und den Wert für den Folgewert F vom Thermoelement, welches sich im Ofenraum befindet. Die Daten aus den Thermoelementen P und F liegen vor der Kaskadenschaltung in Form von Spannungswerten vor, welche zusammen mit den entsprechenden S- und T-Werten in der Regelung ausgewertet werden. Hierbei erfolgt zunächst eine Bestimmung der Differenz dieser Werte, bevor sie in den Führungs-PID (Proportional-Integral-Differential)-Regelkreis geleitet werden. Hier werden aus der eingehenden Temperatur- bzw. Spannungsdifferenz drei Anteile berechnet, aus denen sich ein *Führungswert* zusammensetzt. Das Proportionalitätsband ist auf einen Wert von 10 °C eingestellt, wodurch bei einer Temperaturdifferenz $> 10\text{ °C}$ die volle Leistung, bei kleineren Differenzen nur ein entsprechend proportionaler Teil der Leistung ausgegeben wird. Der Integralanteil entfernt die verbleibende Abweichung durch Anhebung oder Absenkung seines Ausgangswertes proportional zur Amplitude und Dauer des Fehlersignals bzw. dem Unterschied zwischen S und P. Der Differentialanteil ist proportional zur Änderungsrate von P.

Zu Beginn einer Aufheizphase ist die Differenz zwischen P und S am größten und der Proportionalitätsanteil liefert seinen Maximalwert, bis die Temperaturdifferenz zwischen P und S unter 10 °C sinkt. Der Integralanteil erhöht sich während des Aufheizens stetig und erreicht seinen Maximalwert, wenn sich P und S aneinander annähern. Der Differentialanteil hingegen hat zu Beginn des Aufheizens seinen Maximalwert und verringert sich bis zu dem Punkt, an dem sich P und S dem gleichen Wert nähern. Bei der Annäherung von P an S resultiert demnach der größte Wert aus dem Integralanteil, während Proportional- und Differentialanteil vernachlässigbar sind.

Bei plötzlichen Temperaturänderungen können weder Integral- noch Proportionalteil schnell genug reagieren. Der Proportionalanteil greift erst, wenn schon ein Temperaturverlust oder -anstieg von 10 °C erfolgt ist, und der Integralanteil reagiert nur langsam auf die Fehleramplitude des Eingangs. Der Differentialanteil kann durch seine direkte Abhängigkeit vom Prozeßwert mit einer sofortigen Änderung seines Ausgangssignals reagieren und das Ausgangssignal entsprechend erhöhen. Hierfür modifiziert der Differentialanteil das Proportionalitätsband des Proportionalitätsanteils, wodurch dieser Anteil eine prozentuale Vergrößerung erfährt.

Aus diesen Anteilen resultiert der Führungswert, welcher im nächsten Schritt mit dem voreingestellten Wert für die Trimmgrenzen verglichen wird. Dieser Wert entspricht einem Temperatur-Hilfssollwert, der angibt, bei welcher Temperatur unterhalb oder oberhalb der Soll-Temperatur die Ist-Temperatur sich einpendeln soll. Hiermit läßt sich eine unkontrollierte Temperaturveränderung über oder unter den eigentlichen Sollwert (Überschwingen bzw. Unterschwingen der Temperatur) vermeiden. Je nach Größe dieses Hilfssollwertes erfolgt an dieser Stelle eine Bestimmung des *Feedforward*- (Störgrößenaufschaltung) Wertes der Trimmgrenzen, wobei der eingegangene Führungswert bei Annäherung an die Trimmgrenzen entsprechend hoch oder herunter gesetzt wird. Somit erfolgt eine Limitierung der aus dem ersten Regelkreis resultierenden Spannung.

Parallel hierzu wird der *Feedforward*-Wert der Kaskade, welcher je nach Voreinstellung der Prozeß- oder der Sollwert sein können, in die eigentliche Kaskade übertragen. Wie in Abbildung 3.3.4.1-1 auf S.64 gezeigt, wurde der Sollwert als Referenz ausgewählt. Im folgenden Schritt wird aus Limitierung und Sollwert eine Spannung ermittelt, aus der die Differenz zum Folgewert bestimmt wird und daraus mittels eines weiteren PID-Regelkreises die endgültige Regelspannung erhalten wird.

3.3.4.2 Der Steller

Die benötigten 400 V Dreh- bzw. Starkstrom werden von außen direkt in den Steller geführt, von wo aus die Spannungen der einzelnen Phasen an den Transformator weitergeleitet werden. Wie in Kapitel 3.3.2.4 auf Seite 55, beschrieben, dürfen die Heizelemente im kalten Zustand nur mit einem Teil der verfügbaren Spannung langsam erwärmt werden. Die kalten Heizelemente besitzen einen sehr niederohmigen Widerstand von nur $R = 8 \text{ m}\Omega$. Da immer zwei Elemente in Reihe geschaltet sind, ergibt sich ein Serienwiderstand von $16 \text{ m}\Omega$, der in in Parallelschaltung mit der momentan eingestellten Sekundärspannung von $14,55 \text{ V}$, ein Strom von $I = U \cdot R^{-1} = 909 \text{ A}$) ergeben würde. Hieraus entstünden neben Störungen im lokalen Stromnetzwerk außerdem sehr starke Magnetfelder an den Heizelementen, welche das im kalten Zustand spröde Material zerstören könnte. Darüber hinaus würde ein solch hoher Strom Leitungen, Steller und auch den Transformator überlasten.

Von elektronischer Seite her wird dieses Problem durch *Phasenanschnitt* an den drei Phasen der zugeführten Wechselspannung gelöst. Hierbei werden nur definierte Anteile der sinusförmig verlaufenden Spannungsfunktionen effektiv an die Transformatoren weitergeleitet. In Abbildung 3.3.4.2-1 auf Seite 68 ist die Ausgangsspannung des Stellers einer Phase, welche an die Primärseite des Transformators geführt wird, blau unterlegt. Der zeitliche Verlauf ist hier stark komprimiert dargestellt; die Erhöhung des genutzten Spannungsanteils von einer Welle zur folgenden verläuft wesentlich langsamer als hier gezeigt.

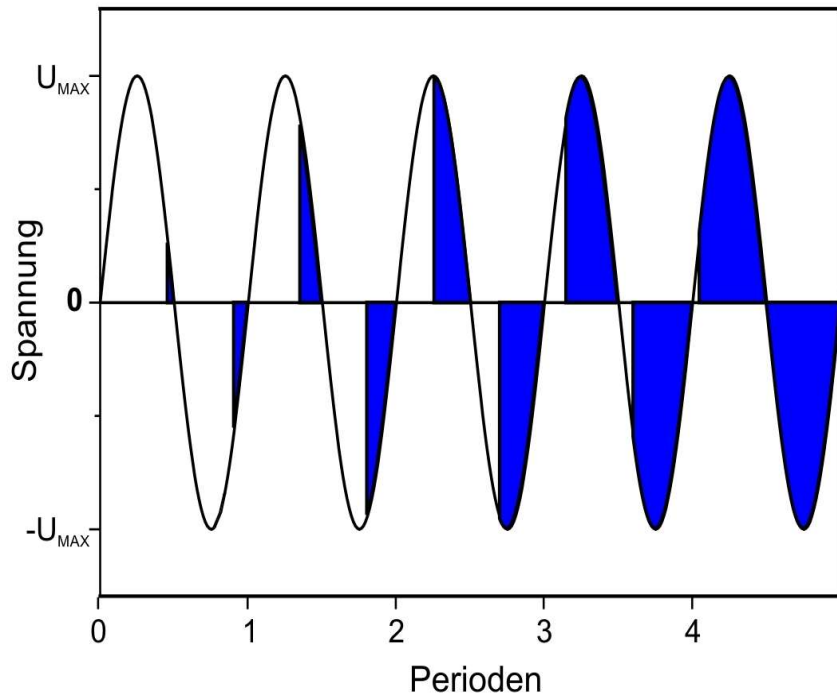


Abb. 3.3.4.2-1 Schematische Darstellung des Phasenanschnitts für eine der drei Phasen. Die Ausgangsspannung des Stellers ist blau dargestellt.

Zu Beginn einer Heizphase erhöht der Steller zunächst langsam die Spannung und überprüft dabei den Stromfluß. Ist der fließende Strom auf einen bestimmten Wert abgesunken, wechselt der Steller von Phasenanschnitt- zu Vollwellenbetrieb. Technisch wird der Phasenanschnitt mit Thyristoren realisiert. Thyristoren sind steuerbare Vierschicht-Dioden mit drei pn-Übergängen, die mit einer Steuerelektrode an einer Schicht (Gateanschluß) gezündet werden können, wodurch der zu steuernde Laststrom durch den Thyristor fließt. Fällt der Steuerstrom auf Null ab, wird der Thyristor gelöscht und der Strom ist unterbrochen. Vor einer Zündung wird der Phasennullpunkt durch eine Nullpunkterkennung erfaßt und die Thyristoransteuerung mit der Eingangsphase synchronisiert. Bei Phasenanschnitt wird der Thyristor innerhalb einer Halbwelle gezündet, während im Vollwellenbetrieb die Zündung kurz nach dem Nulldurchgang erfolgt. Der Nachteil im Phasenanschnitt-Betrieb sind die schnellen Stromanstiege aufgrund der sehr kurzen Schaltzeiten der Thyristoren. Hieraus resultieren elektromagnetische Störungen im

gesamten Stromnetz, welche sich auch auf alle anderen verwendeten Geräte, wie z. B. Photomultiplier oder andere Verstärker auswirken können. Im Vollwellenbetrieb sind diese Störungen nicht mehr vorhanden bzw. erheblich reduziert.

Im Vollwellenbetrieb erfolgt die Leistungsabgabe in Form von Impulsgruppen. Diese werden manuell von einer bis 255 Einzelperioden voreingestellt, was bei einer Frequenz des Wechselstroms von 50 Hz einer Einschaltzeit von 20 ms bis 5,1 s entspricht. Hierdurch wird eine gleichförmige und stabile Leistungsabgabe ermöglicht, die Über- und Unterschwingungen minimiert. Der Thyristorsteller paßt sich somit an die Regelstrecke an, welche durch alle nachfolgenden Bauteile wie Transformator und Heizelemente, Trägheiten, Temperaturübergänge, Widerstände und andere Störeinflüsse definiert ist.

3.3.4.3 Der Transformator

Die vom Steller abgegebene Spannung kann für den Betrieb der Heizelemente nicht direkt verwendet werden, da selbst nach dem Phasenanschnitt die Spannung zu hoch und der Strom entscheidend zu klein wären. Aus diesem Grunde muß die Spannung durch eine Transformation erniedrigt werden, um an die Leistungsdaten der Heizelemente angepaßt zu werden.

Die drei vom Steller modifizierten Drehstrom-Phasen werden an einen Drehstromtransformator weitergeleitet, den man sich als drei getrennte Transformatoren mit einem gemeinsamen dreischenkigen Eisenkern vorstellen kann. Jeder dieser Transformatoren besteht aus übereinander liegenden, galvanisch getrennten Primär- und Sekundär-Kupferwicklungen, die über den Eisenkern magnetisch gekoppelt sind. Die maximal abnehmbare Nennleistung beträgt im Dauerbetrieb $10,2 \cdot 10^3 \text{ V} \cdot \text{A}$, und

die primäre Eingangsspannung 400 V. Der Strom variiert je nach Anzapfung zwischen 8,4 und 15,4 A, und der Transformator liefert sekundärseitig nominal eine variable Spannung von $(20,8 \pm 6,2)$ V. Der maximale effektive Ausgangsstrom beträgt 218 A, was hauptsächlich durch den Kabelquerschnitt begrenzt wird.

Die *Schaltungsarten* „Stern“ oder „Dreieck“ geben Aufschluß über die Zusammenschaltung der einzelnen Primär- bzw. Sekundär-Stränge des Transformators. Sind alle Wicklungsenden herausgeführt, lassen sie sich je nach Erfordernissen zu einem Stern oder einem Dreieck verschalten, und auf die Ein- und Ausgangsspannungen anpassen. Die gelieferte Schaltungsart war eine Stern/Stern/0-Schaltung (Sternschaltung für Primär- und Sekundärwicklung). Hierbei wird die Strangspannung von 230 V durch Hintereinanderschalten der Primärwicklungen aufgrund der um 120° verschobenen Drehstromphasen geometrisch um $\sqrt{3}$ auf 400 V aufaddiert. Die Stern/Stern/0-Schaltung wurde von uns zu einer Stern/Dreieck-Schaltung (Sternschaltung für Primärwicklung; Dreieckschaltung für Sekundärwicklung) umgebaut. Dadurch konnte die Zünd- und Regel-Elektronik des Stellers die ansonsten resultierende Phasendrehung zwischen Eingangsspannung und Ausgangsstrom besser verarbeiten, und außerdem erhöhte sich dadurch der maximal verfügbare Ausgangsstrom. Durch die Dreieckschaltung bei den Sekundärwicklungen werden die einzelnen Strangströme des Transformators durch Parallelschalten von 126 A geometrisch um $\sqrt{3}$ auf 218 A aufaddiert.

Bei Vortests zeigte sich allerdings, daß sich die Heizelemente gegenüber den relativ dicken Zuleitungskabeln mit 50 mm^2 wie ein Kurzschluß verhielten, wodurch nahezu keine Erwärmung der Heizelemente erreicht werden konnte. Um die Stäbe aus ihrem Kaltwiderstand zu "erwecken", mußte die Strombegrenzung sehr hoch gewählt werden, was zu Stromspitzen von bis zu 1040 A mit einer Dauer von $500 \mu\text{s}$ führte. Da die Leistungsausbeute aber immer noch sehr gering ausfiel, wurden die Leitungsverluste durch Parallelschalten von zwei 50 mm^2 Zuleitungen pro Phase reduziert. Um trotz undefinierbarer Übergangswiderstände eine gleichmäßige

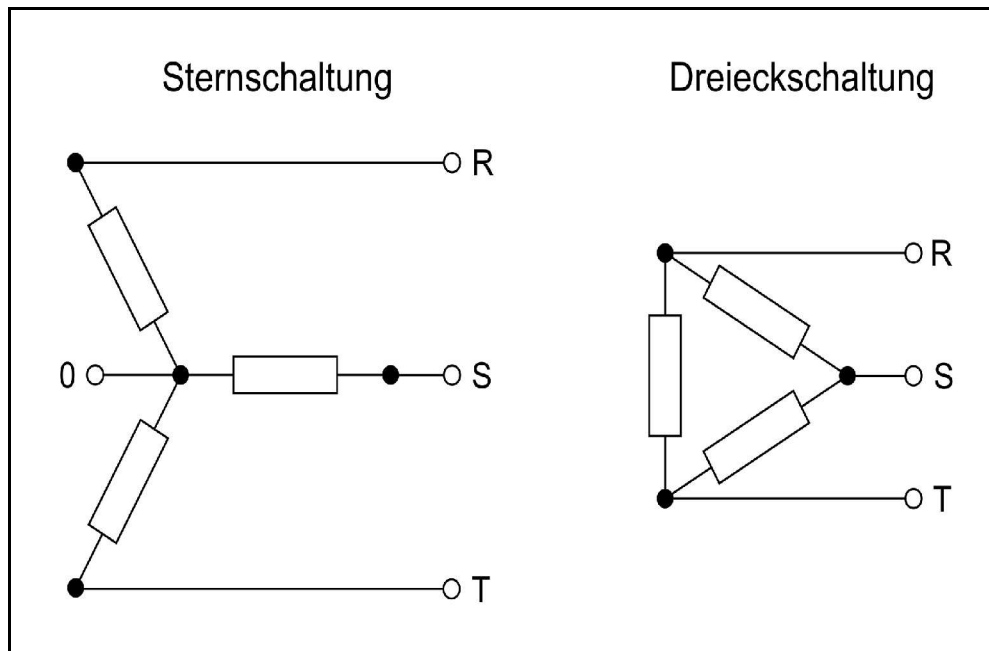


Abb. 3.3.4.3-1 Stern- und Dreieckschaltung im Dreiphasensystemen.

Stromaufteilung zu je 600 A-Stromspitzen auf die Kabel zu gewährleisten, wurden die Knotenpunkte aufgetrennt und beide Enden eines Trafostranges durch ein 50 mm²-Kabel mit den beiden seriell geschalteten Heizstäben verbunden.

3.3.4.4 Verschaltung der Heizelemente

Der durch zwei parallel angeordnete Heizelementschenkel fließende Strom, verursacht elektromagnetische Kräfte zwischen den Schenkeln. Fließt der Strom in beiden Schenkeln in die gleiche Richtung, ziehen sich die beiden Schenkel an, haben die Ströme entgegengesetzte Richtungen, kommt es zu einer Abstoßung zwischen den Schenkeln. Die abstoßenden Kräfte führen zu einer Verringerung des Abstandes zwischen zwei benachbarten Elementen, wodurch sich, zusammen mit der wirkenden Schwerkraft, ein Gleichgewicht der Abstände einstellt, wenn die Elemente heiß sind. Das Ausmaß der Annäherung zweier Elemente ist abhängig von

der Länge der Heizelemente und dem Abstand ihrer Schenkel zueinander. Dieser Abstand darf dementsprechend einen bestimmten Mindestwert nicht unterschreiten. In dem hier verwendeten Ofen haben sowohl die Schenkel eines Heizelementes, wie auch zwei benachbarte Heizelemente einen Schenkelabstand von 50 mm.

Beim Anschluß der Elemente an die Stromversorgung ist darauf zu achten, daß der Strom, der durch zwei benachbarte Elemente fließt, entgegengesetzte Richtungen aufweist. Somit stoßen sich benachbarte Elemente grundsätzlich ab, was im Idealfall, falls die abstoßenden Kräfte überall die gleiche Größenordnung haben, zu einem Gleichgewicht führt, bei dem sich die Abstände der Schenkel untereinander nicht verändern. Dies wird im Regelfall allerdings nicht erreicht, und der Abstand zwischen benachbarten Elementen ist meist kleiner als 50 mm.

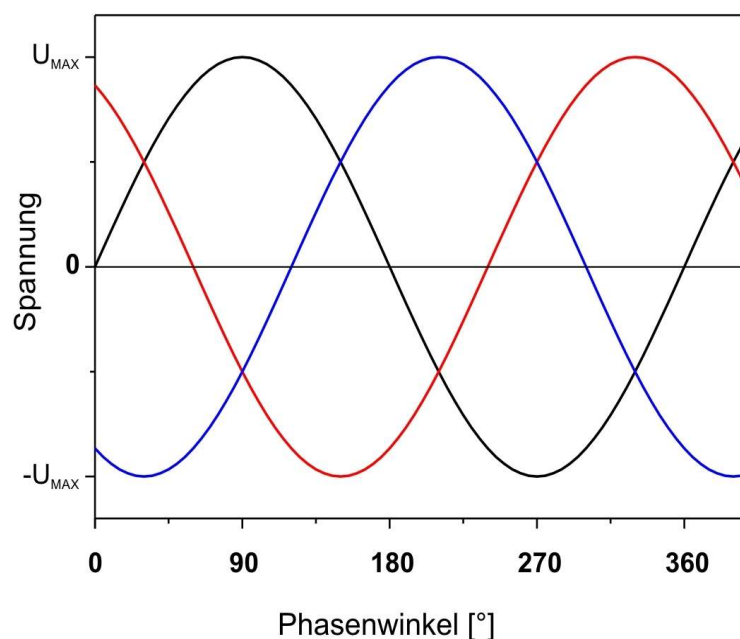


Abb. 3.3.4.4-1 Versatz der einzelnen Phasen im Drehstrom.

Die Stromversorgung erfolgt über drei, in einem Winkel von 120° zueinander versetzten Phasen, was in Abbildung 3.3.4.4-1 dargestellt ist. Optimalerweise haben die Ströme, welche durch zwei nebeneinander angeordnete Schenkel zweier

benachbarter Heizelemente fließen, einen Phasenunterschied von 120° . Trotzdem kommt es im vorliegenden Fall dabei zu Anziehungseffekten zwischen den Schenkeln benachbarter Heizelemente.

Zur Minimierung der beschriebenen Addition der magnetischen Effekte wurde eine Verschaltung der Elemente konzipiert, welche in Abbildung 3.3.4.4-2 dargestellt ist. Die drei Phasen des Drehstroms sind dort in verschiedenen Farben dargestellt und die relativen Stromrichtungen mit Pfeilen symbolisiert.

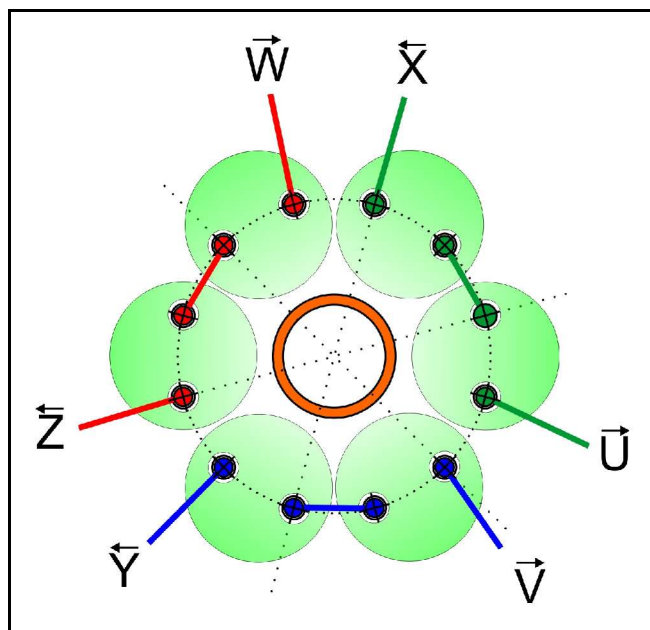


Abb. 3.3.4.4-2 Beschaltungsskizze für die Heizelemente.

Durch diese Verschaltung wird sichergestellt, daß niemals Ströme gleicher Amplitude und entgegengesetztem Vorzeichen in benachbarten Schenkeln zweier nebeneinander montierten Heizelementen entstehen können. Im schlimmsten Fall entsteht neben einer maximalen Amplitude eine Spannung, die den halben Amplitudenwert erreicht.

3.3.5 Kühlung und Isolation

Wie schon bei der Auflistung der Anforderungen (s. Kap. 3.1, S. 33), welchen der Hochtemperaturströmungsreaktor genügen muß beschrieben, benötigt der Bau eines Experiments dieser Größe und Vielschichtigkeit eine möglichst detaillierte und vor allem vorausschauende Planung, um möglichst alle eventuell entstehenden Probleme schon im Vorfeld zu berücksichtigen. Beim Bau eines Hochtemperaturreaktors ist die Planung einer ausreichenden Kühlung, sowie einer angemessenen Isolierung von großer Wichtigkeit. Hierbei besteht die Herausforderung in der Konstruktion, die Stellen zu identifizieren, an welchen eine Kühlung oder Isolation erforderlich wird und auf welche Art und Weise dies an den verschiedenen Punkten zu realisieren ist.

Eine Isolierung ist für die geplante Konstruktion ausschließlich für den Ofenraum und den Bereich bis zu dem Punkt, an dem die Messungen stattfinden, erforderlich, um ein Erreichen der benötigten Temperaturen im Reaktionsvolumen sicherzustellen. Im weiteren Verlauf müssen die heißen Gase wieder abgekühlt werden, um die nachfolgenden Bereiche der Apparatur zu schonen. Die Isolation muß einen übermäßigen Wärmeverlust verhindern, um mit der zur Verfügung stehenden Leistung, die erforderte Temperatur im Ofenraum und im Reaktionsvolumen zu erreichen und aufrecht zu erhalten. Ein zu massiver Wärmeverlust würde zwar die Strahlungsleistung der Heizelemente nicht verringern, jedoch die am Keramikrohr und damit auch im Reaktionsvolumen erreichbare Maximaltemperatur reduzieren.

Bei der Konstruktion einer wirksamen Isolation mußten verschiedene Aspekte beachtet werden. Die Wirksamkeit einer Isolation ist immer direkt mit der Dicke der isolierenden Schicht verbunden. Ist die gewählte Isolation nicht ausreichend konzeptioniert, können die dadurch verursachten Wärmeverluste so groß werden, daß die Wärmequelle diese Verluste nicht mehr kompensieren kann, wodurch eine bestimmte Temperatur nicht mehr zu erreichen ist. Ein weiterer problematischer Effekt äußert sich bei einer unzureichenden Isolation durch die starke Erwärmung

der Isolation in deren Außenbereich. Hiervon können neben mechanischen Bauteilen, welche sich außerhalb der Ofenkonstruktion bzw. im näheren Umfeld der Isolierung befinden, auch optische Elemente betroffen sein. Optische Elemente wie Fenster, Linsen oder Spiegel verändern ihre optischen Eigenschaften bei Temperaturänderungen des Materials aus dem sie bestehen. Dies kann bei Linsen, je nach Ausmaß der Temperaturänderungen zu deutlichen Veränderungen optischer Parameter wie der Brennweite führen. Bei Spiegeln können Temperaturänderungen Abweichungen im Reflektionsverhalten verursachen. Darüber hinaus weisen viele Spiegel Spezialbeschichtungen auf, die ein hohes Reflektionsvermögen für bestimmte Wellenlängen und auch verschiedene Einfallswinkel besitzen. Diese Oberflächenbeschichtungen können durch zu hohe Temperaturen geschädigt oder zerstört werden.

Die Berechnung der Isolation wurde von der Herstellerfirma Promat GmbH in Ratingen nach speziellen Anforderungsparametern durchgeführt. Das Isolationsmaterial sollte einer maximalen inneren Ofentemperatur von 1800 °C widerstehen und eine maximale Außentemperatur von etwa 200 °C erreichen. Bauteile der Apparatur, welche sich außerhalb der Isolation befinden, sollen im weiteren Verlauf durch eine die heiße Isolation abschirmende Kühlung geschützt werden, was in der endgültigen Konstruktion durch eine wassergekühlte Edelstahl-Doppelwandtonne realisiert wurde (s. Abb. 3.5-3 in Kap. 3.5, S. 94).

Insgesamt wurden im gesamten Strömungsreaktor vier Kühlkreisläufe mit Wasser als Kühlmittel und einer mit Preßluft verbaut. Darüber hinaus befindet sich vor der Kühlfalle mit Flüssigstickstoff eine weitere wassergekühlte Kühlfalle, welche eine Vorkühlung der heißen Gase bewirken soll, damit diese nicht nur vom Flüssigstickstoff gekühlt werden müssen und dieser sich zu schnell verbraucht. Die Kühlkreisläufe befinden sich in der gekühlten Gaszuleitung, am Flansch unterhalb des gefederten Tisches, im Gehäuse des Channel-Photomultipliers und, wie schon beschrieben, in der Edelstahl-Doppelwandtonne. Mit dem letzten hier aufgeführten

Kreislauf ist ein Wasserwächter verbunden, welcher bei Unterbrechung des Kühlwassers die Spannungsversorgung der Heizelemente unterbricht. Die Dosierung des Kühlwassers erfolgte manuell und wurde je nach Grad der lokalen Erwärmungen erhöht oder verringert. Die Preßluftkühlungen befinden sich direkt auf der Keramikseite der Verflansungen von den fünf seitlichen Keramikrohren mit den metallischen Bauteilen und am unteren Ende des Hauptrohres. Die Dosierung der Preßluft erfolgte entsprechend den wie bei den anderen Kühlkreisläufen. Eine Darstellung der verwendeten Kühlsysteme befindet sich auf Seite 94 in Abbildung 3.5-3.

3.3.6 Thermoelemente und Temperaturmessungen

Zur Messung der Temperatur bieten sich aufgrund ihrer vergleichsweise einfachen Anwendung Thermoelemente an, die den thermoelektrischen Effekt ausnutzen, der an der Verbindungsstelle zweier Metalle auftritt. Die Elemente sind für verschiedene Temperaturbereiche kommerziell verfügbar und können durch Verwendung verschiedenster Dimensionierungen bezüglich Längen und Drahtstärken ein breites Anforderungsspektrum abdecken. Darüber hinaus erlaubt die direkte Umwandlung der temperaturabhängigen Thermospannung in Thermostrom eine direkte Einspeisung in den Regler, der die Spannungsversorgung der MoSi_2 -Heizelemente steuert.

Wie in Kapitel 3.3.4 auf Seite 63 schon beschrieben, wurden ein Typ B- (Pt/30% Rh-Pt/6% Rh) und ein Typ C- (Wf/5% Re-Wf/26% Re) Thermoelement zur direkten Überwachung des Ofenraumes (Typ B) und zum Erhalt einer Referenztemperatur aus dem Ofen (Typ C) verwendet. Ein drittes Element (Typ C) welches mittels einer Quetschverbindung fixiert ist, wodurch es in vertikaler Position

verstellbar ist (s. Kap. 3.5, S. 88), befindet sich in der Mitte des Reaktorrohres, wo es zur Messung der Temperatur der strömenden Gase verwendet wird. Die Thermoelemente sind über entsprechende Thermoleitungen mit dem Regler verbunden.

Aufgrund der speziellen Anforderungen bezüglich der Dimensionierungen von Länge und Durchmesser wurden keine fertig gemantelten Thermoelemente verwendet, sondern entsprechend den Bedürfnissen selbst zusammgebaut. Zum Schutz der Thermoelemente wurden Keramikstäbe ($\varnothing = 6 \text{ mm}$) mit zwei Kapillar-Bohrungen ($\varnothing = 1,5 \text{ mm}$) verwendet. Um die spitzenförmig verdrillte Kontaktstelle der Thermoelemente ganz in die Keramik schieben zu können, wurde ein Teil des Steges zwischen den Kapillaren mit Hilfe eines Diamantschleifers entfernt. Um die Thermoelemente außerdem vor Korrosionsprozessen bei höheren Temperaturen zu schützen, wurde die

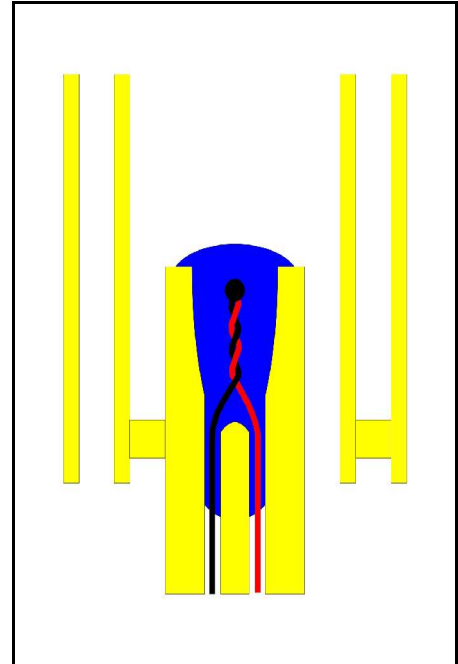


Abb. 3.3.6-1 Schematische Skizze des doppelt abgeschirmten Thermoelementes mit Pfropf aus Keramikkleber (blau).

Aushöhlung mit der Thermoelementspitze mit Keramikkleber ausgefüllt und bei $\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgebacken. Das Typ C-Element, welches zur Messung der Temperatur im Reaktor zum Einsatz kam, wurde darüberhinaus am Ende mit der Kontaktstelle der beiden Drähte mit zwei 5 cm langen Rohrstücken, mit den Außendurchmessern 12 mm und 19 mm, versehen. Das Ende des Keramikstabes ragt dabei zentrisch in die ineinander geschobenen Rohrstücke, welche mit passenden Keramikstücken aneinander und am Keramikstab fixiert sind, wie in Abbildung 3.3.6-1 gezeigt ist.

Aus dieser Anordnung resultiert ein doppelt abgeschirmtes Thermoelement, bei dem ein Temperaturmeßfehler durch Wärmeabstrahlung an die Umgebung minimiert wird. Nach einer Untersuchung von Fontijn et al. kann der Fehler einer mit dieser

Anordnung erhaltenen Temperatur um etwa 30% reduziert werden. Zur Untersuchung der Effekte verschiedener Abschirmungen verwendeten sie eine Konstruktion, ähnlich der in Abb. 3.3.6-1 gezeigten. Allerdings enthielt ihr Aufbau ein zweites Thermoelement unterhalb des abgeschirmten Bereichs [FONTIJN 79].

3.3.7 Keramik-Metall-Verbindungen

An den Al_2O_3 -Rohrenden der Seitenarme und des Strömungsrohres mußten Abschlüsse bzw. Verbindungen zu bestimmten Komponenten der Apparatur konzipiert werden. Aufgrund des Herstellungsverfahrens der keramischen Bauteile, wodurch keine Keramikelemente mit exakten Abmessungen erhalten werden können, konnten entsprechende Werkstücke nicht auf herkömmlichem Wege durch Sinterung von aus feinem Al_2O_3 -Pulver vorgeformten Objekten, erhalten werden. Aus demselben Grund sind solche keramischen Bauteile auch nicht kommerziell erhältlich. Die Möglichkeit, die benötigten Bauteile aus Keramikblöcken herauszufräsen stellte aufgrund der damit verbundenen enormen Kosten keine wirkliche Möglichkeit zur Realisierung der Rohranschlüsse bzw. -übergänge dar. Da außer dem Strömungsrohr mit den Seitenarmen alle restlichen Bauteile des Reaktors aus Edelstahl bestehen wurde auch für die Abschlüsse und Verbindungen der Keramikrohre Metall als Werkstoff ausgewählt. Die einfache Handhabung dieses Materials gewährleistet die Herstellung von Flanschen, welche auf die verwendeten, genormten Kleinflanschbauteile normiert sind, an welche die Keramik angeschlossen werden sollte.

Die Abschlüsse mußten zum Teil nur das Rohrende abdichten und den Einbau eines Fensters ermöglichen, oder aber zusätzlich eine Verbindung zu weiteren Teilen der Apparatur herstellen. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungs-

koeffizienten von Keramik ($8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Metall (V2A-Stahl: $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) durfte deshalb kein direkter Kontakt bestehen, da die bei Temperaturänderung auftretenden Spannungen durch die unterschiedlichen Ausdehnungen der Materialien zu Undichtigkeiten führen oder die Keramik zerstören könnten. Aus diesem Grunde konnte auch ein herkömmlich verwendetes Lötverfahren, bei dem zunächst eine metallische, molybdänhaltige Schicht auf die Keramik gebrannt wird, die anschließend mit Metallen durch Löten verbunden werden kann, nicht zur Verbindung von Keramik und Metall verwendet werden. Die Enden des Strömungsrohres konnten durch Wahl einer ausreichenden Länge weit genug vom Ofenraum weg plaziert werden.

Die entsprechende Konstruktion an den Seitenrohren erforderte die Berücksichtigung mehrerer Faktoren. Der erste Schritt zur Minimierung der thermischen Effekte bestand in der Maximierung des Abstandes der Keramik-Metall-Verbindungsstellen von der heißen Zone durch Verwendung möglichst langer Seitenarme. Die Länge der Seitenarme wurde so gewählt, daß sich die Verbindungen außerhalb des Ofenbereichs befanden. Limitiert wurde diese Seitenrohrlänge lediglich dadurch, daß bei der thermischen Ausdehnung des Strömungsrohres die Seitenarme eine Veränderung ihrer vertikalen Position erfahren. Deswegen lassen sich an den Verbindungsstellen zwar die metallseitigen Ansätze, nicht aber die keramischen Seitenrohre selbst unterstützen. Infolge dieser thermischen Ausdehnung der Keramik, relativ zu der restlichen Apparatur, würde eine Unterstützung der Seitenrohre zu Spannungen auf der Keramik führen. Die Keramik müßte bei einer solchen Anordnung demzufolge das Gewicht der gesamten Keramik-Metallverbindung tragen. Die Länge konnte deswegen nicht beliebig groß gewählt werden.

Eine Verbindung aus hochflexiblen Edelstahlbälgen zwischen Metall und Keramik sollte die vom metallischen Teil unabhängige Bewegungsfreiheit der Keramik ermöglichen. Zur Entlastung der Seitenrohre wurden die Verbindungen zudem aus

Aluminium gefertigt, was eine Gewichtseinsparung von 66 % gegenüber Stahl zur Folge hatte ($\rho(\text{Al}) = 2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\rho(\text{V2A}) = 7,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Da Aluminium außerdem einen wesentlich höheren Wärmeleitkoeffizienten besitzt, wird Wärme über dieses Material sehr schnell abtransportiert, was die Gestaltung einer sehr effektiven Kühlung dieser Bauteile ermöglicht ($\lambda(\text{Al}) = 220 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $\lambda(\text{V2A}) = 15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [KUCHLING 99].

Beim Verschweißen von Metallteilen ist zu beachten, daß die zu verbindenden Werkstücke in etwa dieselben Materialdicken aufweisen. Beide Teile müssen bei diesem Vorgang mittels eines Lichtbogens kurzzeitig lokal auf ihre Schmelztemperatur erhitzt werden, damit es zu einer Verbindung kommen kann. Beim Versuch zwei Metallteile unterschiedlicher Dicke miteinander zu verschweißen kann es deshalb passieren, daß das eine Metallstück aufgrund seiner geringeren Dicke schon schmilzt, während das andere noch zu kalt ist um eine Verbindung einzugehen. Das Material der Edelstahlhälge ist so dünn, daß Flansche derselben Dicke nicht zu realisieren waren. Für die keramikseitige Balg-Flansch-Verbindungsstelle wären Flansche aus Edelstahl viel zu schwer und die Verbindung eines Edelstahlbalges mit einem Aluminiumflansch ist durch Schweißen nicht zu erreichen.

Eine vakuumdichte Verbindung mußte durch ein rein mechanisches Konzept erreicht werden. Die Realisierung dieser flexiblen Keramik-Metall-Verbindung ist in Abbildung 3.3.7-1 gezeigt. Sowohl der Übergang des Balgs zur Keramik als auch zum metallischen Ende wird durch Flansche umgesetzt die das jeweilige Abschlußblech des Balgs auf einen weiteren Flansch pressen, in welchem in einer Vertiefung ein Viton-O-Ring eingesetzt ist. Die Flansche sind dabei so konstruiert, daß die O-Ringe beim Zusammenschrauben der Flansche um 0,1 mm zusammengedrückt werden. Am metallseitigen Ende des Balges ist der den O-Ring enthaltende Flansch gleichzeitig mit einer Halterung für ein Fenster versehen. Das Fenster kann mit einer zweiten aufschraubbaren Halterung an dieser Position fixiert werden. Je

nach Anforderung ist diese zweite Halterung am Ende als einfacher Abschluß oder Kleinflansch konstruiert, wodurch der Anschluß an weitere Elemente ermöglicht wird.

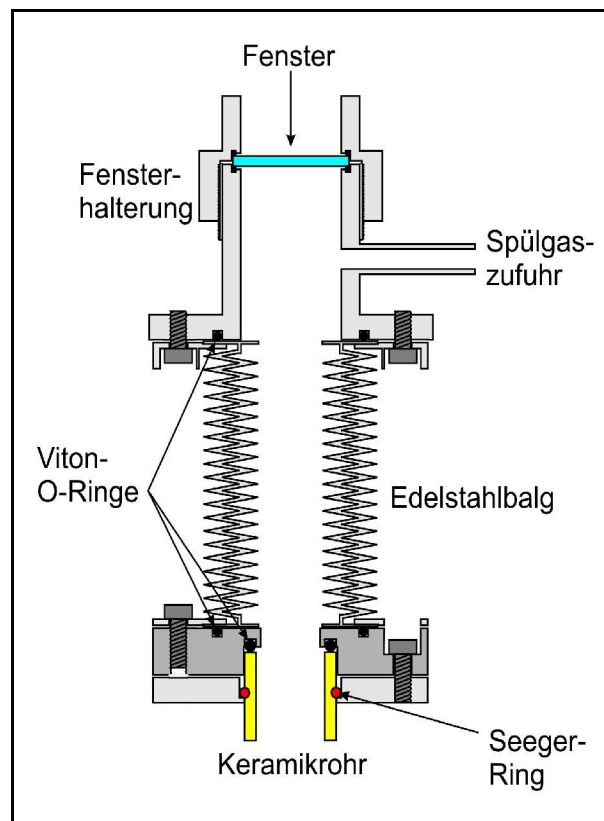


Abb. 3.3.7-1 Schematische Zeichnung einer Keramik-Metall-Verbindung.

Der Flansch, der die Verbindung zum Balg auf der Keramikseite herstellt, hat auf der dem Balg abgewandten Seite eine Vertiefung für einen kleineren und dickeren O-Ring, welcher denselben Durchmesser besitzt wie das Keramikrohr und dessen Stärke auch der Wanddicke des Keramikrohres entspricht. In einem Abstand von 7,9 mm vom Ende des Keramikrohres befindet sich eine Vertiefung in der Rohraußenwand, in welche ein sogenannter Seeger-Ring (in Abbildung 3.3.7-1 rot dargestellt) eingelassen ist. Dabei handelt es sich um einen offenen Metallring der durch Aufbiegen über das Rohrende gezogen und dann in die Vertiefung eingelassen werden kann. Durch einen weiteren Flansch kann die Keramik an diesem Ring auf den O-Ring gezogen werden, wobei auch hier die Dichtung durch

eine Stauchung des O-Rings um 0,1 mm zustande kommt. Die einzelnen Flansche sind mit jeweils 6 Schrauben an ihrem Nachbarflansch befestigt um einen gleichmäßigen Sitz auf den O-Ringen zu gewährleisten.

An den Enden des Strömungsrohres wurde dasselbe Prinzip angewendet. Hier ist allerdings kein Balg eingebaut, sondern das Rohr ist direkt über die Seeger-Ringe auf die Apparatur verschraubt. Während das obere Ende des Rohres an einem Manipulator fixiert ist, mit dessen Hilfe sich die vertikale Position des Rohres variieren läßt, ist das Rohr am unteren Ende auf einer gefederten Platte befestigt. Die thermische Ausdehnung des Rohres kann von dieser Platte kompensiert werden, so daß keine Spannungen auf dem heißen Rohr entstehen können. Die obere und untere Keramik-Metall-Verbindungen sind in Abbildung 3.3.7-2 dargestellt.

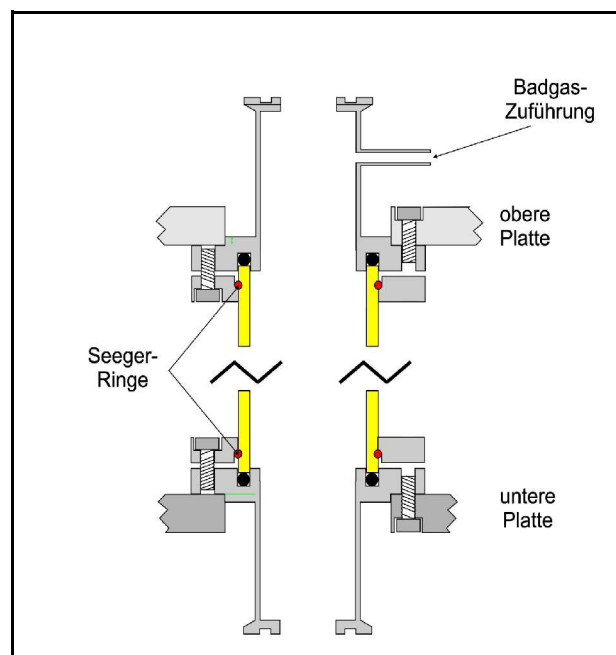


Abb. 3.3.7-2 Keramik-Metall-Verflanschungen am Strömungsrohr.

Wie hier zu sehen ist, wurde den Verbindungen mittels Flanschen hergestellt, welche direkt mit der Apparatur verbunden sind und auf der Gegenseite zur Keramikverbindung einen genormten Kleinflanschanschluß besitzen. Durch den größeren Durchmesser der hier verwendeten Vitonringe ($\varnothing_{\text{innen}} = 50 \text{ mm}$), war eine gleichmäßige Verschraubung des Flansches, welcher die Keramik am Seeger-Ring auf den O-Ring preßt von allergrößter Wichtigkeit, da ein leichtes Verkippen der Keramik ein Wegrutschen des Vitonringes verursachen kann. Zur Minimierung dieser Möglichkeit wurde in die entsprechenden Flansche eine Vertiefung gefräst, in welchen die Ringe sitzen. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mußte aber die Vertiefung, verglichen mit der Wandstärke der Keramik, eine größere Breite aufweisen.

3.4 Optik

3.4.1 Der Channel-Photomultiplier

Das in der Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ mittels laserinduzierter Fluoreszenz erzeugte Wasserstoffatomsignal wird unter Verwendung eines Channel-Photomultiplier (CPM) detektiert. Hierbei handelt es sich um einen Sekundärelektronenvervielfacher, der im Unterschied zu herkömmlichen Photomultipliern (PMT) ohne Dynoden auskommt. Wie bei den PMTs wird auch hier ein sehr schwaches Lichtsignal über eine halbdurchlässige Photokathode, die sich an der Innenseite des Eingangsfensters befindet, in Photoelektronen konvertiert. Auf ihrem Weg von der Kathode zur Anode passieren die Photoelektronen daraufhin einen dünnen, gewunden Kanal aus einem mit einem halbleitenden Material beschichtetem

Glasröhrchen. Bei jeder Kollision eines Elektrons mit der Oberfläche der Wand des Glasröhrchens emittiert diese eine Vielzahl von Sekundärelektronen, welche ihrerseits durch weitere Kollisionen den gleichen Effekt auslösen. Jede dieser Kollisionen ist dabei mit einer Dynode eines herkömmlichen PMTs vergleichbar. Auf diese Weise verursachen die Sekundärelektronen auf ihrem Weg von der Kathode zur Anode einen Lawineneffekt, der in einer Verstärkung von bis zu 10^8 resultiert. Die gewundene Form (s. Abb. 3.4.1-1) des Glasröhrchens verstärkt diesen Multiplikationseffekt noch zusätzlich. Der einsatzbereite CPM ist in ein Kunststoffröhrchen eingeschmolzen, was einen mechanischen Schutz für das Glasröhrchen darstellt. An dessen hinteren Ende befinden sich die Kabel für die Spannungsversorgung der Kathode, die Hochspannungszuleitung und das Koaxialkabel zur Datenweiterleitung.

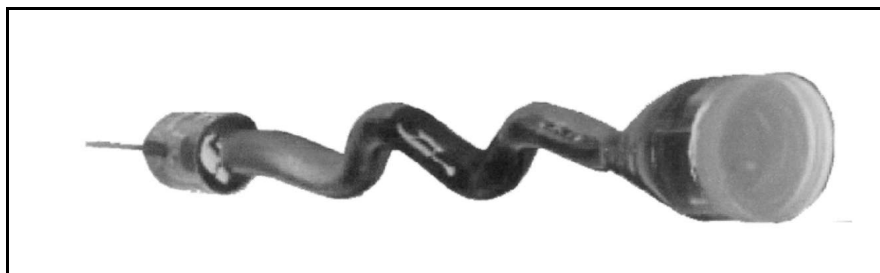


Abb. 3.4.1-1 Photo eines CPM ohne Gehäuse.

Das Material des Eingangsfensters und der Photokathode unterscheiden sich nicht von denen, wie sie üblicherweise bei PMTs für den Wellenlängenbereich von 115-200 nm eingesetzt werden. So besteht die Kathode, die bei PMTs für diesen Spektralbereich normalerweise aus Cäsiumiodid oder Cäsiumtellurid gefertigt sind auch hier aus CsTe, während das Fenster aus dieser Wellenlänge transmittierendem Magnesiumdifluorid (MgF_2) gefertigt ist. Tabelle 3.4.1-1 gibt einen Überblick der Eigenschaften eines CPM im Vergleich zu PMTs.

| Charakteristische Größe | CPM | PMT |
|-------------------------------------|----------------|---------------|
| Verstärkung | $3 \cdot 10^8$ | $10^5 - 10^7$ |
| Hochspannungsversorgung [kV] | 3 | 2 - 3 |
| Effektiver Kathodendurchmesser [mm] | 5 | 10 - 127 |
| Außendurchmesser [mm] | 10,5 | 13 - 133 |
| Dunkelstrom [nA] | 0,002 | 0,1 - 10 |
| Signal-Anstiegszeit [ns] | 3 | 1,4 - 15 |
| Anodensensitivität [A/W] | $6 \cdot 10^5$ | $10^3 - 10^4$ |
| Maximale Betriebstemperatur [°C] | 130 | 30 |

Tab. 3.4.1-1 Gegenüberstellung von CPM und PMT.

Wie hier zu sehen ist, hat der CPM gegenüber dem PMT entscheidende Vorteile für den Einbau in die hier geplante Apparatur. Neben den hervorragenden Eigenschaften bezüglich Verstärkung und Dunkelstrom ist neben einer relativ hohen maximalen Betriebstemperatur außerdem die Größe des Detektors von entscheidender Bedeutung. Auch die Tatsache, daß der CPM nicht wie PMTs einen extra Sockel zur Stromversorgung benötigt, woraus eine weitere Platzersparnis resultiert, macht den CPM zum idealen Detektor für den hier geplanten Einsatz.

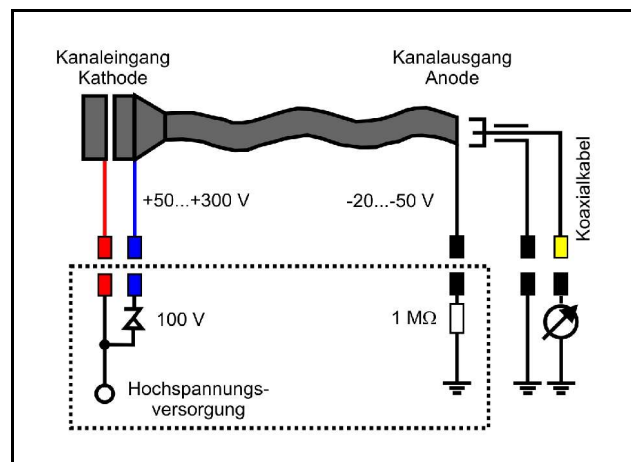


Abb. 3.4.1-2 Schaltplan für die Stromversorgung eines CPM.

In Grafik ist die Verschaltung eines CPM dargestellt. Durch die dynodenlose Konstruktion entfällt deren separate Ansteuerung mittels eines entsprechenden Sockels, was eine immense Platzersparnis bedeutet. Die Verwendung eines Bauteiles in dieser Größenordnung ermöglichte die Konstruktion eines Gehäuses, welches den CPM ausreichend vor den hohen Temperaturen schützen konnte, wie im folgenden Kapitel beschrieben ist.

3.4.2 Die Abbildungsoptik

Alle optischen Elemente innerhalb des HTP-Reaktors und dem optischen Aufbau, der zur Generierung der VUV-Strahlung benötigt wurde, waren aus MgF_2 , welches ein hohes Transmissionsvermögen für Strahlung bis zu einer Wellenlänge von bis zu 115 nm aufweist. Während die zur Darstellung dieser Strahlung verwendeten Bauteile und deren Funktionen detailliert im Kapitel über den Nachweislasers beschrieben sind (s. Kap. 5.2, S. 120), soll hier auf die Optik eingegangen werden, welche zur Detektion des LIF-Signals verwendet wurde. In dem ersten in unserer Gruppe verwendeten Strömungsreaktor, wurden die LIF-Signale aus den Reaktionen mittels eines Photomultipliers detektiert, vor welchem sich ein L_α -Filter (ARC, Modell 130-B-1D) zur Unterdrückung des Photolysestreulichtes befand. Die Geometrien in diesem Reaktor machten eine zusätzliche Abbildungsoptik überflüssig, da das LIF-Signal direkt vor dem L_α -Filter generiert wurde, wodurch ein ausreichend großer Anteil des Signals den dahinter befindlichen PMT erreichen konnte.

Bei dem geplanten Hochtemperaturreaktor konnte eine so kurze Distanz zwischen Reaktionszone und Detektor aufgrund der thermischen Verformung der Optiken und der Zerstörung des CPM unmöglich realisiert werden. Zum Schutz vor den

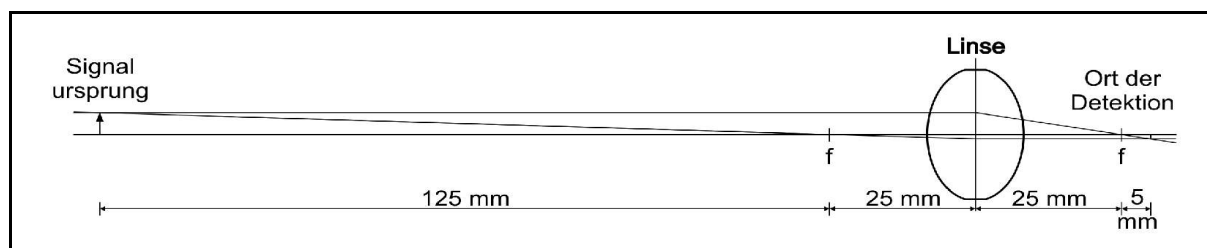


Abb. 3.4.2-1 Konstruktion des Strahlenganges für die Detektion des Wasserstoff-LIF-Signals aus der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$.

hohen Temperaturen wurde der Detektor deshalb in ein wassergekühltes Gehäuse montiert, dessen Einbauort eine ausreichende Entfernung zwischen CPM und der heißen Reaktionszone sicherstellte. Vor den CPM bzw. hinter den L_α -Filter wurde eine MgF_2 -Linse mit einer Brennweite von 25 mm eingebaut. Wie in Abb. 3.4.2-1 gezeigt, beträgt die Entfernung zwischen Linse und Reaktionszone 150 mm, die zwischen CPM und Linse 30 mm.

Die effektive Öffnung des CPM hat einen Durchmesser von 5 mm, was die Fläche der Kathode ausmacht. Eine exakte Einhaltung der angegebenen Entfernungen ist für eine optimale Signalausbeute unabdingbar. Deswegen wurde, wie in Abb. 3.4.2-2 gezeigt, der CPM nicht starr fixiert eingebaut, sondern beweglich in eine auf den Strahlengang zentrierte Messinghülse. Darüber hinaus ist die Position des Gehäuses durch die flexible Verbindung mit dem Edelstahlbalg relativ zur Keramik leicht zu ändern, was eine weitere Möglichkeit zur Ausrichtung des CPM auf das LIF-Signals darstellt. Diese Messinghülse ist auf einem Edelstahlrohrstück befestigt, welches zugleich die Verbindung zu einer Turbomolekularpumpe darstellt, welche das Gehäuse des CPM kontinuierlich auspumpt. Außerdem ist diese Hülse nur dort rundum geschlossen, und an ihrem vorderen Ende nach oben hin offen, um ausreichend Raum für das Koaxialkabel zur Signalübertragung und das Kabel für die Hochspannungsversorgung zu gewährleisten.

Wie bei den vier Seitenarmen, ist auch hier eine Zuleitung für das Spülgas Argon vorhanden, welches den L_{α} -Filter und die dahinter befindliche Linse vor aggressiven Gasen und hoher Hitzeeinstrahlung schützen soll. Um in dem kleinen Raum zwischen der Linse und dem L_{α} -Filter denselben Druck wie auch im Reaktor zu gewährleisten, ist, wie in Abb. 3.4.2-2 zu sehen ist, eine Bohrung in der Halterung eingefügt, welche zum einen die Linse in ihrer Position fixiert und desweiteren den L_{α} -Filter beinhaltet.

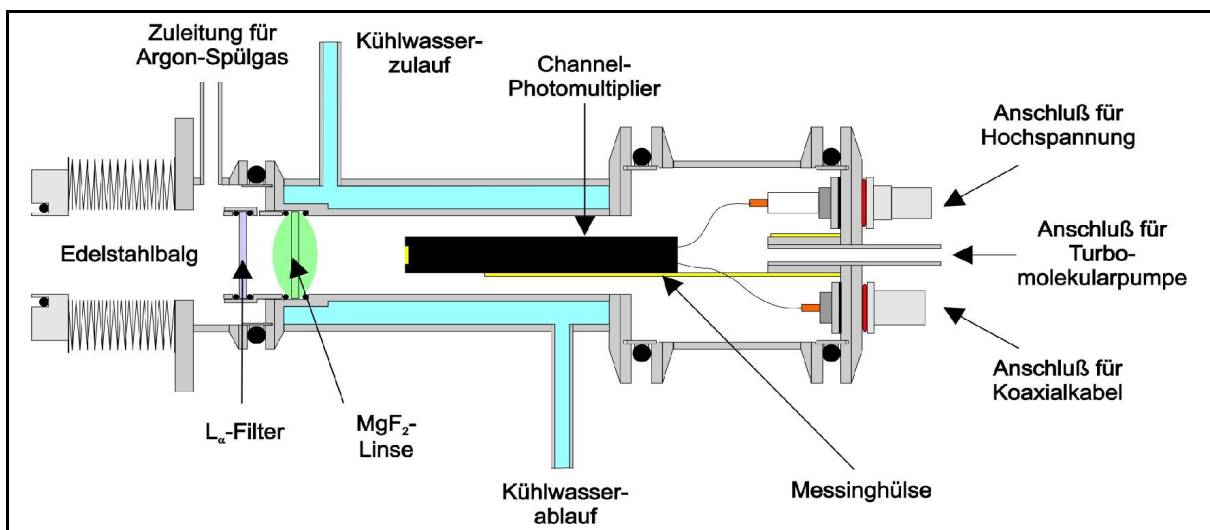


Abb. 3.4.2-2 Wassergekühltes Gehäuse mit Channel-Photomultiplier.

3.5 Konzeptionierung

Die ersten Planungsansätze berücksichtigten bei weitem nicht alle in Kap. 3.1, S. 33 beschriebenen Anforderungen, und waren zu Beginn noch stark an den Konstruktionen der Reaktoren der Arbeitsgruppe von Prof. Fontijn angelehnt, in welcher gestaffelt angeordnete Heizelemente verwendet wurden (s. Abb. 3.5-1, links). In den

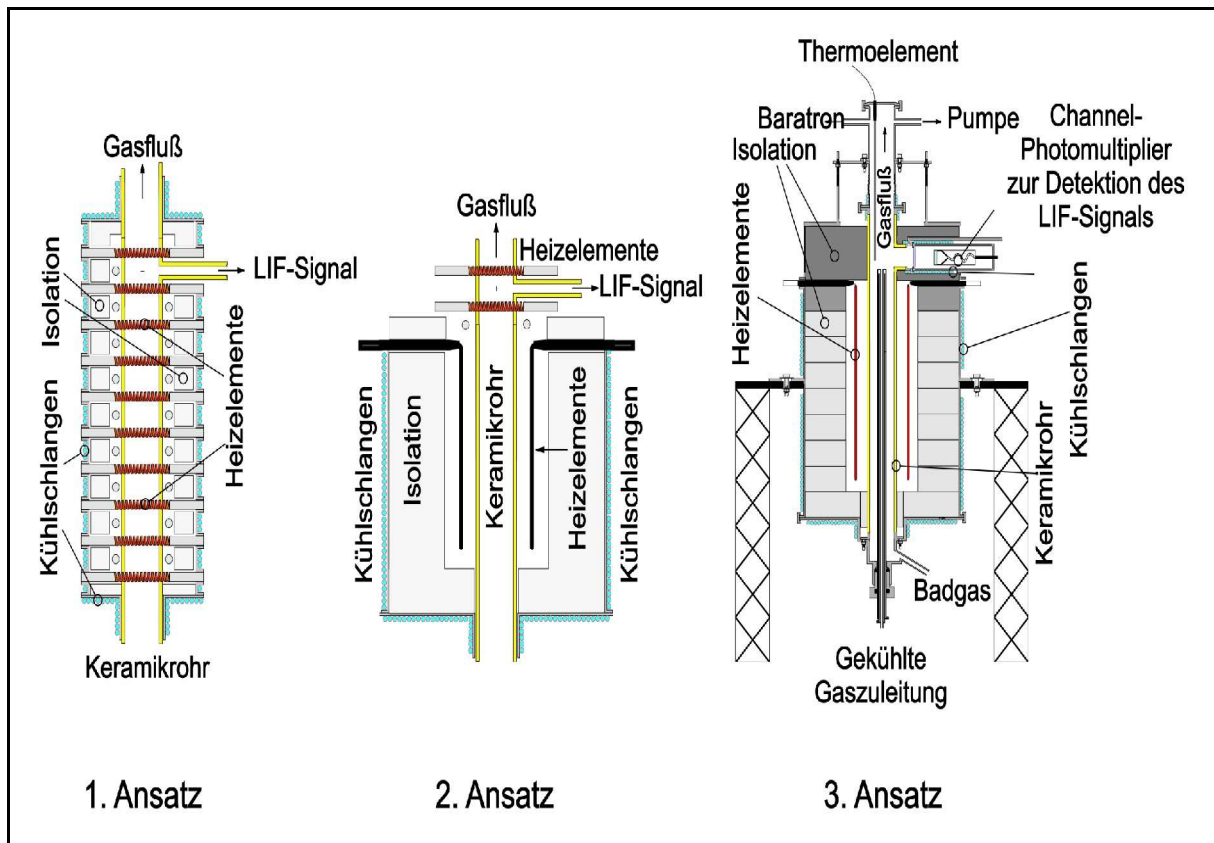


Abb. 3.5-1 Erste Konfigurationsansätze für den Hochtemperaturströmungsreaktor.

darauf folgenden Planungen wurden diese durch vertikale Elemente ausgetauscht. In den folgenden Konfigurationsansätzen wurde die Detektionszone auf Höhe der im Labor bestehenden optischen Ebene erniedrigt, wodurch die Flußrichtung der Gase umgekehrt werden mußte (s. Abb. 3.5-2) um ausreichend Platz für den Ofen zu schaffen. Auch die Art der Heizelemente wurde hierbei vom gewinkelten U-förmigen Heizstäben zu geraden Elementen geändert. Ab dem vierten Konfigurationskonzept (Abb. 3.5-2, 1. Ansatz), wurde ein Channel-Photomultiplier (CPM, s. Kap. 3.4, S. 83) in die Planungen mit aufgenommen, der aufgrund seiner geringen Größe und hohen Sensitivität, verglichen mit herkömmlichen PMTs für den Einbau in engen Bereichen prädestiniert ist. Darüber hinaus ist nur durch diese Platzersparnis der Einbau einer ausreichenden Kühlvorrichtung für den Detektor realisierbar. Wie ab der folgenden Konstruktionsskizze zu sehen ist (Abb. 3.5-2, 2. Ansatz), wurde die Ausrichtung des CPM in seinem Kühlgehäuse um 45° zur optischen Ebene gedreht, da dies zum einen einer weiteren Platzersparnis führt und

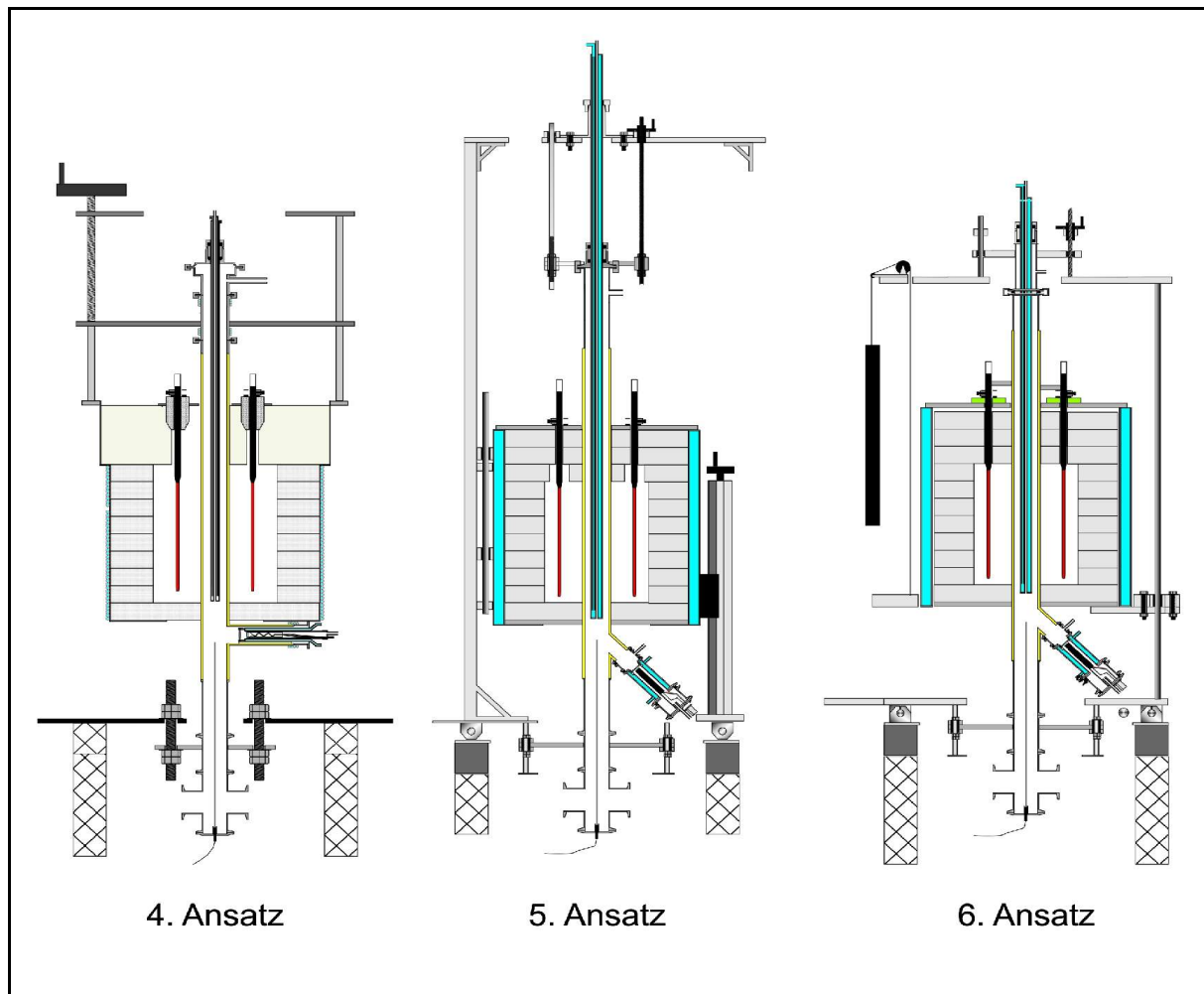


Abb. 3.5-2 Weitere Konfigurationsansätze für den Hochtemperaturströmungsreaktor (Beschriftung wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen; die Bauteile entsprechen denen in Abb. 3.5-1 und 3.5-3).

im Hinblick auf die benötigten Bohrungen im vertikalen Hauptrohr, in welches auch die Zu- und Ausgänge für den Photolyse- und den Detektionslaser vorhanden sein müssen, eine höhere Stabilität mit sich bringt.

Ab dieser Konfiguration wurden außerdem die bisherigen Kühlschlangen durch eine Doppelwand-Edelstahltonne ersetzt, woraus eine großflächigere Kühlung und eine Vereinfachung in der Realisierung resultiert. Das Problem der Kompensierung der thermischen Längenausdehnung der Keramik wurde erstmals in dieser Konfiguration Rechnung getragen. Die Keramik ist hier lediglich an ihrem oberen Ende fixiert und wird am unteren Ende durch eine Führung über Präzisionskugellager an

drei Stahlwellen auf der korrekten vertikalen Achse gehalten, wodurch eine Ausdehnung der Keramik möglich ist. Eine Höhenverstellung der Keramik ist durch einen Manipulator am oberen Ende der Keramik realisierbar. Desweiteren ist durch den hier gezeigten Ansatz die gesamte Konstruktion auf einem Tisch zu montieren, der auf Präzisionskugellagern auf Edelstahlwellen bewegbar ist, die ihrerseits fest auf einen Unterbau montiert sind. Die Höhenverstellbarkeit des Ofens, unabhängig von den übrigen Bauteilen, wurde hier mit einer Konstruktion gelöst, bei der die Tonne, welche die Isolierung und die Heizelemente beinhaltet, fest mit einer auf einem drehbaren Gewindestab basierenden Einheit verbunden ist. Da allerdings die mit Wasser gefüllte Tonne zusammen mit der Isolierung und den Heizelementen eine Gesamtmasse von ca. 50 kg aufweist, und eine Höhenverstellung mittels eines Gewindestabes eine instabile Konstruktion ergibt, wurde auf eine andere Lösung zurückgegriffen. Das Problem wurde, wie in Abb. 3.5-2 (6. Ansatz) zu sehen ist, mittels Gegengewichten gelöst, welche zusammen das gleiche Gewicht haben, wie die Edelstahltonne, an der sie über Rollen befestigt sind. Die Tonne läuft dabei an Präzisionskugellagern über drei Edelstahlwellen und ist so einfach zu bewegen.

Der Hochtemperatur-Strömungsreaktor besteht aus einem vertikal ausgerichteten Aluminiumoxid-Keramikhauptrohr, in welches auf Höhe der optischen Ebene fünf optische Zugänge in Form von keramischen Rohren stecken. Vier dieser Zugänge sind orthogonal zum Hauptrohr und zueinander in einem Winkel von 90° angebracht. Das fünfte Rohr liegt zwischen zwei der Zugänge in einem Winkel von 45° zum Hauptrohr, wobei die Rohrmittelachse auf den Kreuzungspunkt der Mittelachsen der vier Zugänge ausgerichtet ist. Oberhalb der optischen Ebene befindet sich das Hauptrohr in einer Ofentonne, welche unabhängig vom Hauptrohr vertikal verschiebbar ist. Die hieraus entstandene und in den Experimenten verwendete Endkonfiguration ist in Abb. 3.5-3, S. 94 dargestellt. Die Tonne besteht aus einer wassergekühlten, zylindrischen Edelstahl-Doppelwand innerhalb derer sich Ringe aus feinporösem Isolationsmaterial befinden (Promat, Promaform 1800). Die Isolationsringe besitzen einen Außendurchmesser von 387 mm und eine Höhe

von 40 mm. Sieben dieser Ringe mit einem Innendurchmesser vom 220 mm bilden die seitliche Ofenraumbegrenzung und beinhalten in dem Raum zwischen ihrer Innenoberfläche und dem Keramikrohr die Heizelemente. Nach oben ist der Ofenraum mit drei Ringen abgeschlossen, welche einen Innendurchmesser von 60 mm aufweisen. Ein vierter Ring derselben Abmessungen dient dem Ofenraum als Boden. Der enge Abschluß zwischen den oberen und unteren Ringen zum Keramikrohr hin minimiert die Wärmeverluste im Bereich zwischen Isolation und Keramikrohr, ohne die freie Beweglichkeit des Ofens unabhängig von der Position des Strömungsrohres zu beeinträchtigen. Um eine maximale Annäherung der heißen Ofenzone an die optische Ebene erreichen zu können, wurde nur ein einziger Ring für die Bodeninsolation eingebaut. In den oberen drei Ringen befinden sich zwölf Bohrungen für die sechs MoSi₂-Heizelemente, welche oberhalb der Isolierung mit Klemmen auf einer auf der Doppelwandtonne aufliegenden Mineralfaserplatte (Promat, Promapack 900) fixiert sind. Die Heizelemente hängen spannungsfrei in dem Raum zwischen Isolation und Hauptrohr. Um einen Austausch einzelner defekter Heizelemente zu ermöglichen, sind jeweils nur die drei oberen und die acht unteren Ringe mit einem Hochtemperatur-Keramikkleber (Promat, Kerathin K, Qualität 1800) aufeinander fixiert. Dadurch kann der die Heizelemente tragende Deckel vom restlichen Ofen abgehoben und die Elemente leicht ausgetauscht werden.

Aufgrund des hohen Gewichtes von wassergekühlter Tonne, Isolation und Heizelementen, ist die Tonne über drei Rollen mit Gewichten verbunden, die in etwa dieselbe Masse aufweisen. Die Tonne wird außer durch die Gegengewichte nur noch durch Präzisionskugellager in ihrer Position fixiert, die an drei vertikal verlaufenden Edelstahlwellen entlang laufen. Dadurch ist die Höhe der Tonne ohne große Anstrengungen leicht durch einfaches anheben oder herunterdrücken zu verstellen. Auf dem Tisch verankerte Abstandshalter verhindern ein zu weites Absenken des Ofens, um einen unerwünschten Kontakt der Tonne mit den Seitenarmen zu verhindern.

An den Seitenarmen wird die Längenausdehnung bei höheren Temperaturen durch Bälge kompensiert, welche sowohl vertikale wie auch horizontale Änderungen leicht ausgleichen können. Das Hauptrohr ist nach unten hin dicht mit einer federnd gelagerten Platte verbunden, deren Federung ungefähr mit derselben Kraft nach oben drückt, mit der die auf ihr liegende Keramik schwerkraftbedingt nach unten wirkt. An dieser Platte ist außerdem ein kreuzförmiger Kleinflansch befestigt, an welchem neben einem Druckmeßkopf und dem Zugang der Vakuumpumpe über eine Quetschverbindung das zur Messung der Temperatur in der Reaktionszone verwendete Thermoelement eingebracht ist. Das Gewicht dieser Bauteile wurde bei der Konzeptionierung der benötigten Federung berücksichtigt. Das obere Ende des Hauptrohres ist fest mit einer höhenverstellbaren Vorrichtung verbunden, mit der eine temperaturbedingte Ausdehnung der Keramik nach unten, und die damit verbundene Verschiebung der Seitenarme aus der Höhe der optischen Ebene, kompensiert werden kann. Außerdem befindet sich eine wassergekühlte Gaszuleitung in dem Hauptrohr, welche sich mittels einer Quetschverbindung in der Höhe variieren läßt und das Zuströmen thermisch instabiler Gase ermöglicht. Hierbei ist das Ziel, durch Senken der gekühlten Gaszuleitung bei optimaler Durchmischung aller Gase und homogener Temperaturverteilung die thermische Zersetzung des so eingebrachten Gases zu minimieren. Der gesamte Aufbau ist über drei Edelstahlwellen mit einem horizontal verschiebbaren Tisch verbunden, mit dessen Hilfe der Reaktor optimal auf den Nachweislasersstrahl ausgerichtet werden kann. Darüber hinaus ist diese Vorrichtung für die Justage des Nachweislasers unbedingt erforderlich (s. Kapitel 5.2, S. 120).

In den Abbildungen 3.5-3 und 3.5-4 ist der fertige Hochtemperatur-Strömungsreaktor schematisch bzw. als Photographie dargestellt, wie er für die hier präsentierten Untersuchungen gebaut und verwendet wurde. Das Photo beinhaltet außerdem die zur Darstellung der VUV-Strahlung verwendete Kr/Ar-Zelle.

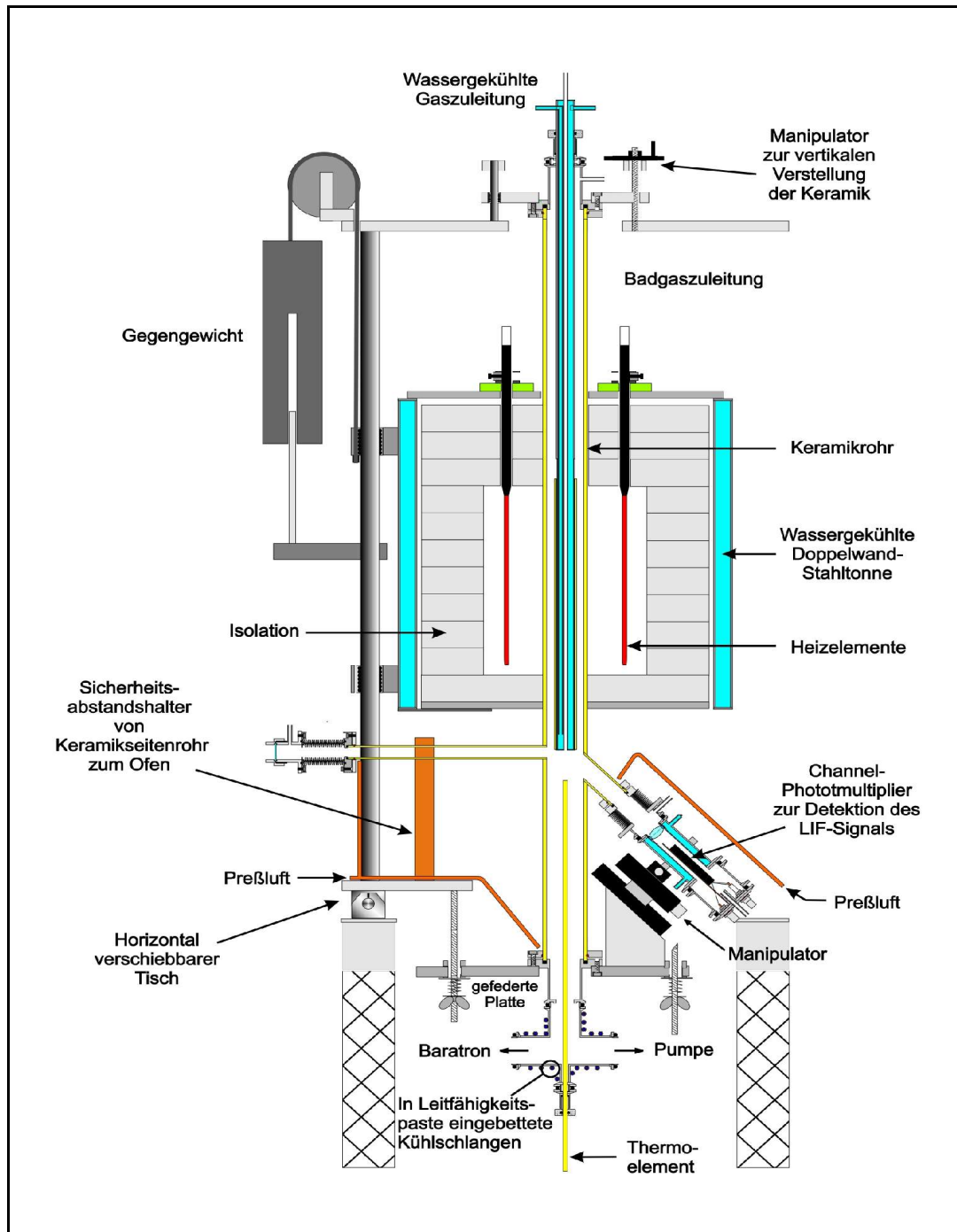


Abb. 3.5-3 Schematische Zeichnung des für diese Arbeit verwendeten Hochtemperaturströmungsreaktors.

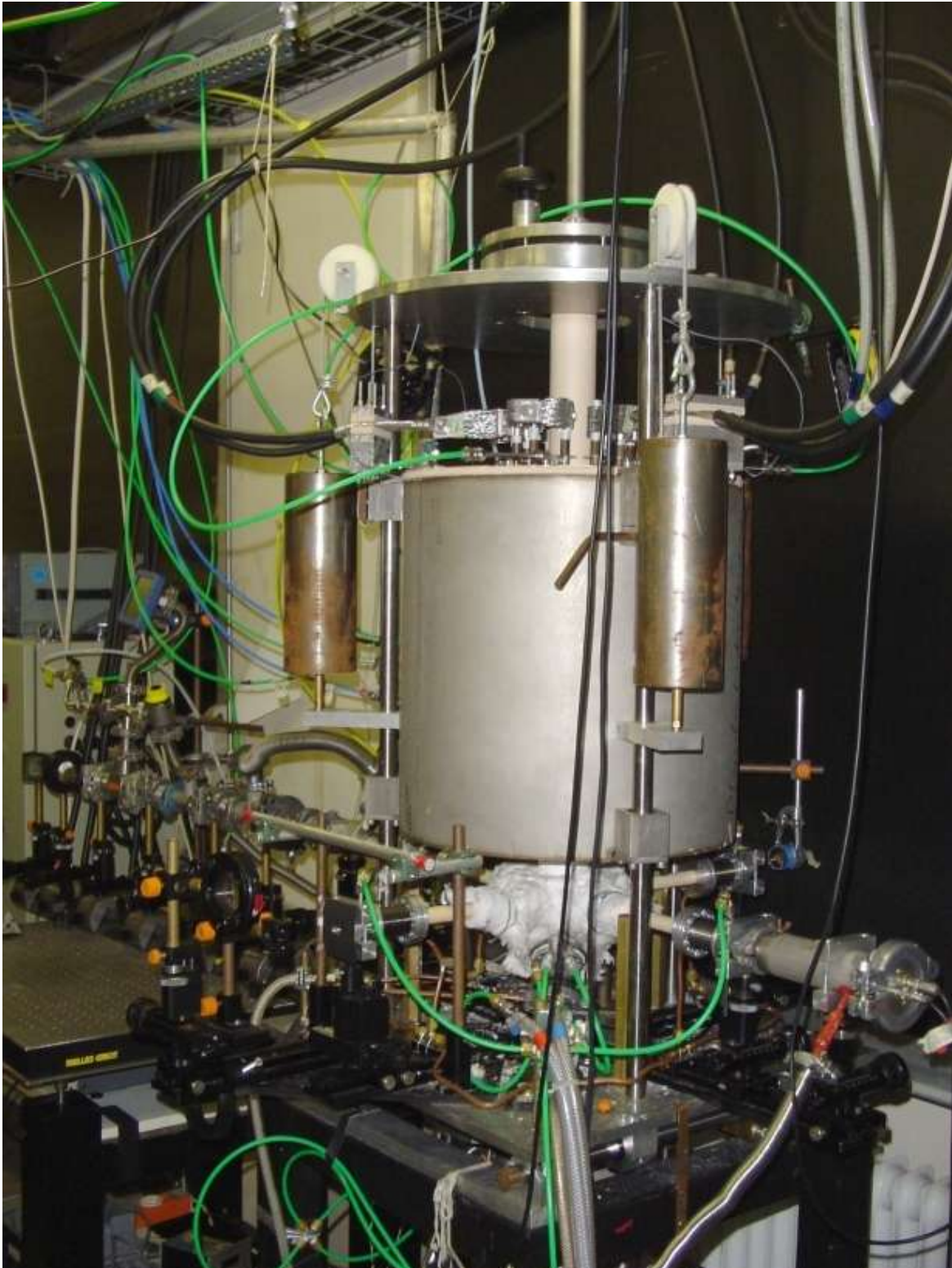


Abb. 3.5-4 Photographie des Hochtemperatur-Strömungsreaktors.

3.6 Strömungssimulationen

Für eine Strömungssimulation an der in dieser Arbeit verwendeten Konfiguration wurden die in Kapitel 2.6.2 auf Seite 29 erhaltenen Formeln zunächst modifiziert. Der Term f , der in der Gleichung für die Impulserhaltung 2.6.2-6 auf Seite 30 die Gravitation berücksichtigt, kann für die hier verwendete Anordnung aufgrund der niedrigen Drücke vernachlässigt werden. Die aus den Dichten dieser niedrigen Drücken resultierenden Gravitationskräfte $F_G = \rho \cdot g$ haben verglichen mit den im Strömungsreaktor wirkenden Kräften keinen Einfluß, und können in Gleichung 3.6-2 außer Acht gelassen werden. Man erhält somit den in Formel 3.6-2 gezeigten Ausdruck für die Impulserhaltung.

$$\frac{\partial \rho Y_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho Y_k \mathbf{v}) = -\nabla \cdot \mathbf{F}_k \quad \wedge \quad k \in S \quad \text{Formel 3.6-1}$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} + \mathbf{p} \mathbf{I} + \mathbf{F}_{Q,d}) = 0 \quad \text{Formel 3.6-2}$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \cdot \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{F}_{E,d} - \mathbf{u} \cdot \nabla p + \mathbf{F}_{Q,d} : \nabla \mathbf{u} - \sum_k h_k \nabla \cdot \mathbf{F}_k = - \sum_{k \in S} h_k m_k \quad \text{Formel 3.6-3}$$

Der in Formel 2.6.2-7 (s. S. 30) zeitliche Energieänderung beschreibende Term p/t ist für isobare Prozesse gleich Null, und wird in der hier verwendeten Formel 3.6-3 nicht mehr betrachtet.

Das für die Simulationen verwendete Berechnungsgitter (s. Kap. 2.6.3, S. 31) weist entsprechend den Anforderungen am oberen Ende, an dem die Gase einströmen sollen, und im Bereich der optischen Zone eine feinere Struktur, als in den übrigen Bereichen auf. Um dem Auftreten von Inhomogenitäten entgegenzuwirken, befindet sich in diesem Bereichen die höchste Dichte der Berechnungseinheiten.

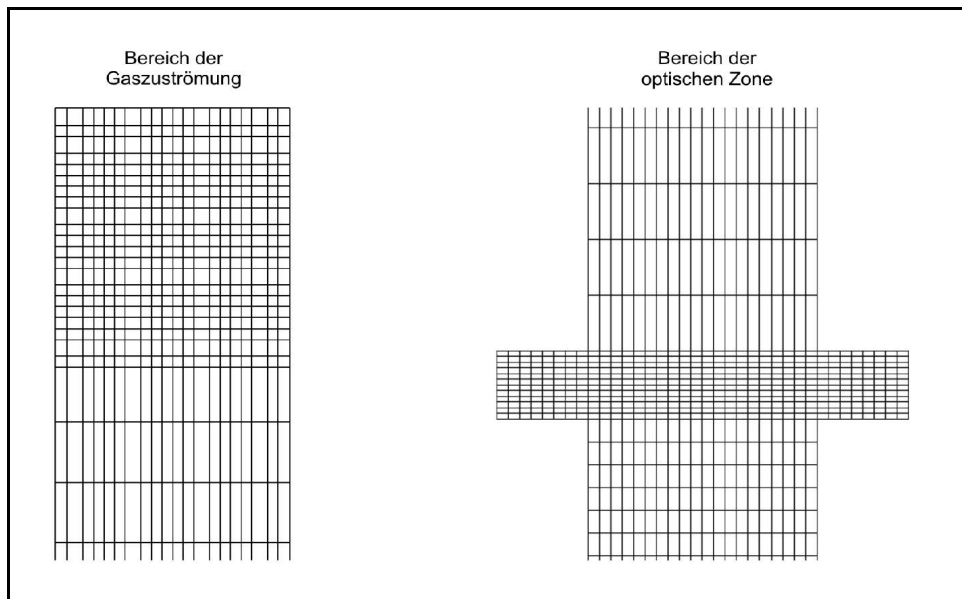


Abb. 3.6-1 Für die Simulationen verwendete Gitter.

Unter Verwendung der in Abbildung 3.6-1 gezeigten Gitter wurden die Temperaturverläufe im Strömungsreaktor simuliert. Hierbei waren zunächst nur die Entwicklung der Temperatur selbst interessant, die sich bei Variation der Einschubtiefe einer gekühlten Gaszuleitung ergeben.

Man kann erkennen, daß sich die Temperatur in der optischen Zone, welche sich etwa am unteren Endes des Strömungsrohres befindet, mit größeren Einschubtiefen der gekühlten Gaszuleitung rapide verringert. Als weiteres Ergebnis kann allerdings auch die hohe Temperatur betrachtet werden, die man bei geringeren Einschubtiefen an der optischen Zone erreichen kann, obgleich diese sich außerhalb der geheizten Zone befindet. Durch die Bestätigung der geplanten Konfiguration aufgrund dieser Simulationsergebnisse wurde der Strömungsreaktor aufgebaut.

Ein weiterer wichtiger Punkt war die Sicherstellung einer möglichst perfekten Durchmischung der an der Reaktion beteiligten Komponenten. Da eine Mischung aus Wasserstoff und Distickstoffmonoxid über die gekühlte Gaszuleitung und das Badgas Argon über einen separaten Anschluß in den Reaktor strömten, mußten sich die Gase im Bereich zwischen dem Ende der gekühlten Gaszuleitung und der

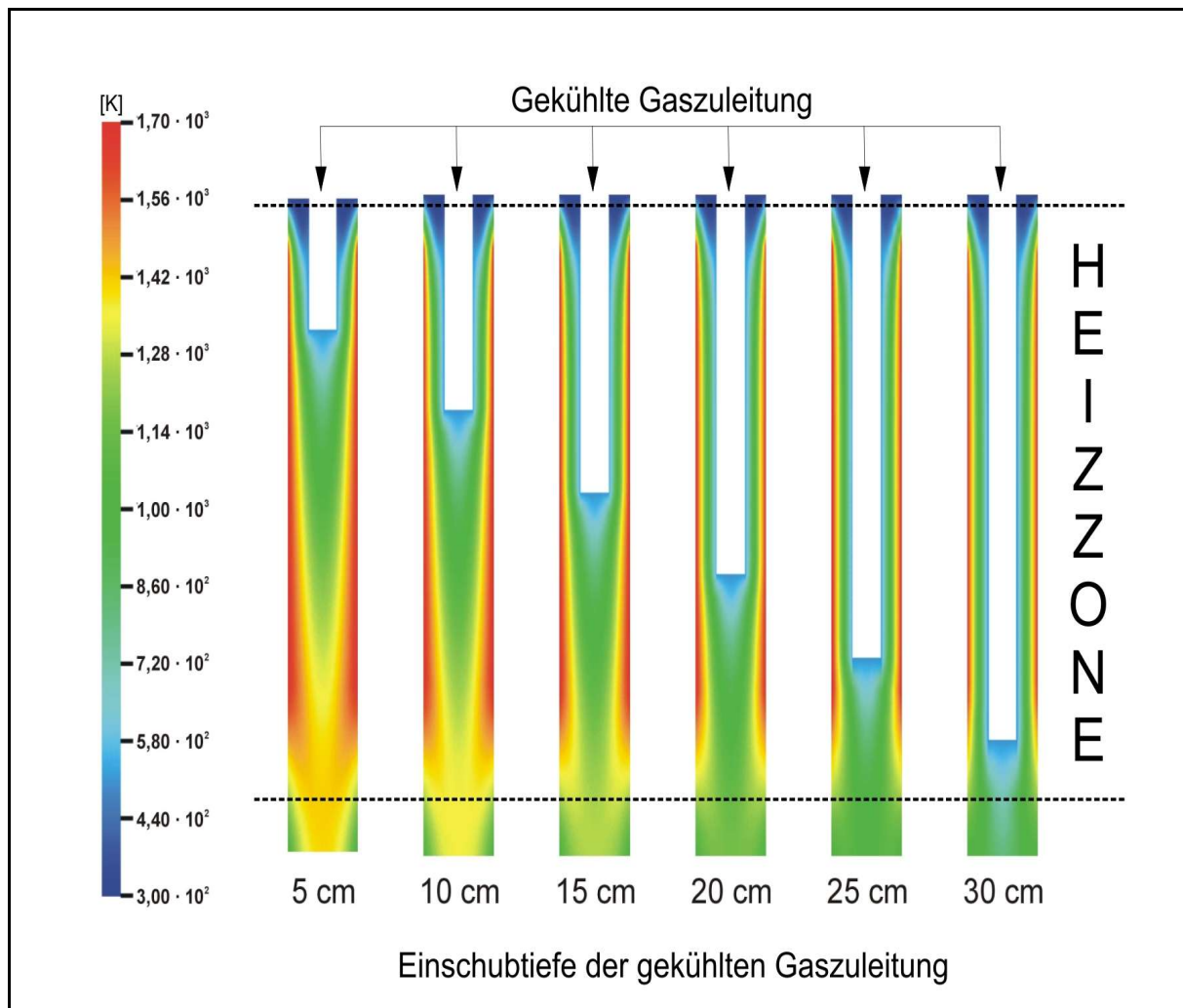


Abb. 3.6-2 Simulationen des Temperaturverlaufs für verschiedene Einschubtiefen eine gekühlten Gaszuleitung. Simulationsbedingungen: $\Phi = 2000 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $p = 1 \text{ bar}$, $v(\text{Ar}) = 2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $T(\text{Heizzone}) = 1700 \text{ K}$.

optischen Ebene durchmischen. Dies war notwendig, da die genaue Zusammensetzung des Gasgemisches nur über deren Flüsse und den Gesamtdruck zu bestimmen waren, und in die spätere Auswertung einfließen. Eine inhomogene Durchmischung hätte die Verwendung falscher Konzentrationen bei der Erstellung der Anpassungsfunktionen zur Folge gehabt.

Der in Abbildung 3.6-3 gezeigte Verlauf der N_2O -Konzentration innerhalb des Strömungsrohres verdeutlicht, daß die Verteilung der Gase oberhalb der Argon-Zuströmung aus den Seitenrohren (Optik) homogen ist. Auf Höhe der optischen

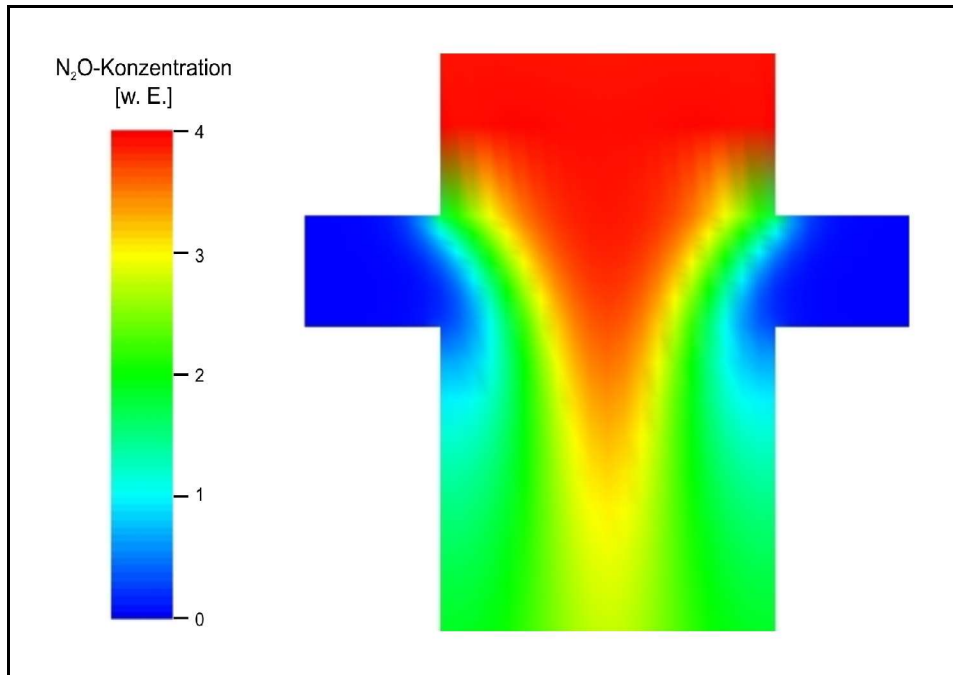


Abb. 3.6-3 N_2O -Konzentration im Bereich der optischen Zone. Randbedingungen für Modellierung: $p = 43,9$ Torr, $T = 780$ K, $v_{\text{Hauptrohr}} = 0,86$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_{\text{Seitenrohr}} = 0,55$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $Y_{\text{N}_2\text{O}} = 0,02$, $Y_{\text{Ar}} = 0,98$ (im oberen roten Bereich).

Ebene bleibt diese Zusammensetzung nur in der Mitte des Strömungsfeldes konstant. Da sich dort das Detektionsvolumen befindet sind keine Einflüsse der Zuströmungen aus den Seitenrohren auf die kinetischen Untersuchungen zu erwarten. In der hier, mit einer für das Experiment typischen N_2O -Konzentration durchgeführten Simulation, wurde zudem die Geschwindigkeit des Argonflusses, im Vergleich zu den späteren Experimenten, sehr hoch gewählt, um diese Effekte in ihren Grenzbereichen untersuchen zu können.

4 Stand der Forschung

Bislang durchgeführte Untersuchungen experimenteller Art und deren Ergebnisse werden in diesem Kapitel präsentiert. Außerdem wird das Reaktionssystem vorgestellt, auf dessen Grundlage numerische Simulationen für die Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ durchgeführt wurden.

4.1 Die Reaktion $O(^1D) + H_2$

Atomarer Sauerstoff ist ein wichtiger Bestandteil der oberen Atmosphäre. Er kann außer im Grundzustand $O(^3P)$ auch im metastabilen $O(^1D)$ - oder $O(^1S)$ -Zustand vorliegen. Geschwindigkeitskonstanten von $O(^1D) + H_2$, CH_4 , H_2O und N_2O sind durchweg größer als die entsprechenden Reaktionen mit $O(^3P)$. Auch wenn $O(^1D)$ nicht in der hohen Konzentration wie $O(^3P)$ in der Atmosphäre vorliegt, ist der elektronisch angeregter Sauerstoff die Hauptquelle für hochreaktive Radikale wie OH oder NO , welche in signifikantem Maße am Abbau der Ozonschicht beteiligt sind [DEMORE 97]. Während in der unteren bis mittleren Stratosphäre der Abbau des Ozons hauptsächlich durch den NO_x -Zyklus bestimmt wird [NICOLET 75], ist in der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre der OH/HO_2 -Zyklus für den Abbau des Ozons verantwortlich [WIESENFELD 82]. Reaktionen zwischen elektronisch angeregtem Sauerstoff und H_2 , H_2O , N_2O und CH_4 sind hierbei die Hauptquelle der OH - und NO_x -Radikale. Die $O(^1D)$ -Radikale werden hauptsächlich durch Photolyse von Ozonmolekülen erzeugt [OKABE 78]. Der größte Teil des atmosphärischen $O(^1D)$ wird durch Deaktivierungen bei Stößen mit Sauerstoff oder Stickstoff in weniger reaktives $O(^3P)$ umgewandelt [WINE 81].

Die Produktion von Hydroxylradikalen in der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ ist eine der Schlüsselreaktionen für den Abbau von Ozon in der Stratosphäre. Hierbei können sowohl das Wasserstoffatom wie auch das Hydroxylradikal als Katalysatoren für den Abbau von Ozon fungieren :



Neben $X = H$ und OH sind aber auch die Spezies $X = NO$ und Cl aktiv am Ozonabbau beteiligt. Elektronisch angeregte Sauerstoffatome können auf zwei verschiedene Arten produziert werden [WAYNE 91]:

| Höhe | Wellenlänge | Reaktion | |
|-----------|-------------------------------|---|-----------------|
| 80-110 km | $\lambda \leq 175 \text{ nm}$ | $O_2 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$ | Reaktion. 4.1-4 |
| 40 km | $\lambda < 310 \text{ nm}$ | $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$ | Reaktion. 4.1-5 |

Aufgrund der hohen Relevanz für atmosphärische Prozesse waren und sind die Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ wie auch die Reaktion $O(^1D) + D_2 \rightarrow OD + D$ oder $O(^1D) + HD \rightarrow OD + H$ bzw. $O(^1D) + HD \rightarrow OH + D$ Objekt vieler theoretischer und experimenteller Untersuchungen. Für die Untersuchung der Titelreaktion $O(^1D) + H_2$ kamen neben resonanzfluoreszenz-spektroskopischen Methoden [TALUKDAR 96], [WINE 81] auch Bestimmungen der Winkelverteilungen in Molekularstrahlexperimenten [BUSS 81], [LIU 02], [HSU 99a], [HSU 99b] und laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie [LAURENT 95], [MICKULECKY 92], [MATSUMI 93], [KOPPE 93a] zur Anwendung. Aus diesen Experimenten resultierte eine Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion von $k(300 \text{ K}) = (1,10 \pm 0,10) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [ATKINSON 04].

Außer experimentellen Untersuchungen existiert eine große Zahl theoretischer Arbeiten zu dieser Reaktion. Neben quasiklassischen Trajektorien-Rechnungen (QCT) wurden auch umfangreiche quantenmechanische Studien und Kombinationen aus Experiment und theoretischer Analyse durchgeführt (s. Kap. 4.2.1, S. 104, Kap. 4.2.2, S. 106 und Kap. 4.2.3, S. 108).

Die Reaktion $O(^1D) + H_2$ gilt als Prototyp für Reaktionen, die einem sogenannten Insertionsmechanismus aufweisen. Im hier betrachteten Fall nähert sich ein $O(^1D)$ -Atom in einem Winkel von 90° der Wasserstoffbindung (C_{2v} -Symmetrie) und schiebt sich in die H-H-Bindung. Dabei wird über einen barrierelosen Reaktionsweg ein H_2O -Zwischenkomplex ausgebildet, der auf dem Minimum ($\sim 7,3$ eV) der entsprechenden attraktiven Potentialhyperfläche (PES) liegt, und diese für Kollisionsenergien $< 1,8$ kcal·mol⁻¹ dominiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit der entsprechenden Reaktion mit $O(^3P)$ ist aufgrund einer Barriere im Vergleich um sieben Größenordnungen kleiner als die Reaktion mit $O(^1D)$ [BUSS 81].

Die dynamischen Aspekte dieser Reaktion lassen sich hauptsächlich durch den elektronischen Grundzustand des Wassermoleküls $H_2O(X^1A_1)$ charakterisieren. Eine exakte theoretische Untersuchung wird allerdings dadurch erschwert, daß die PES mehrere Bindungszustände ermöglicht. Das $O(^1D)$ -Atom ist fünffach entartet, wodurch sich insgesamt fünf PES ergeben von denen die Grundzustandsfläche $1^1A'$ und die beiden angeregten Zustände $1^1A''$ und $2^1A''$ an der Gesamtreaktivität der Reaktion Teil haben. Da die angeregten PES nur mit elektronisch angeregten Produkten korrelieren, können diese ausschließlich über nicht-adiabatische Effekte mittels Kopplung mit dem $1^1A'$ -Zustand an der Reaktion teilnehmen. Die Reaktionsdynamik unter Einbindung dieser angeregten Zustände für Kollisionsenergien $> 1,8$ kcal·mol⁻¹ ist durch einen Abstraktionsmechanismus gekennzeichnet [AOIZ 02a].

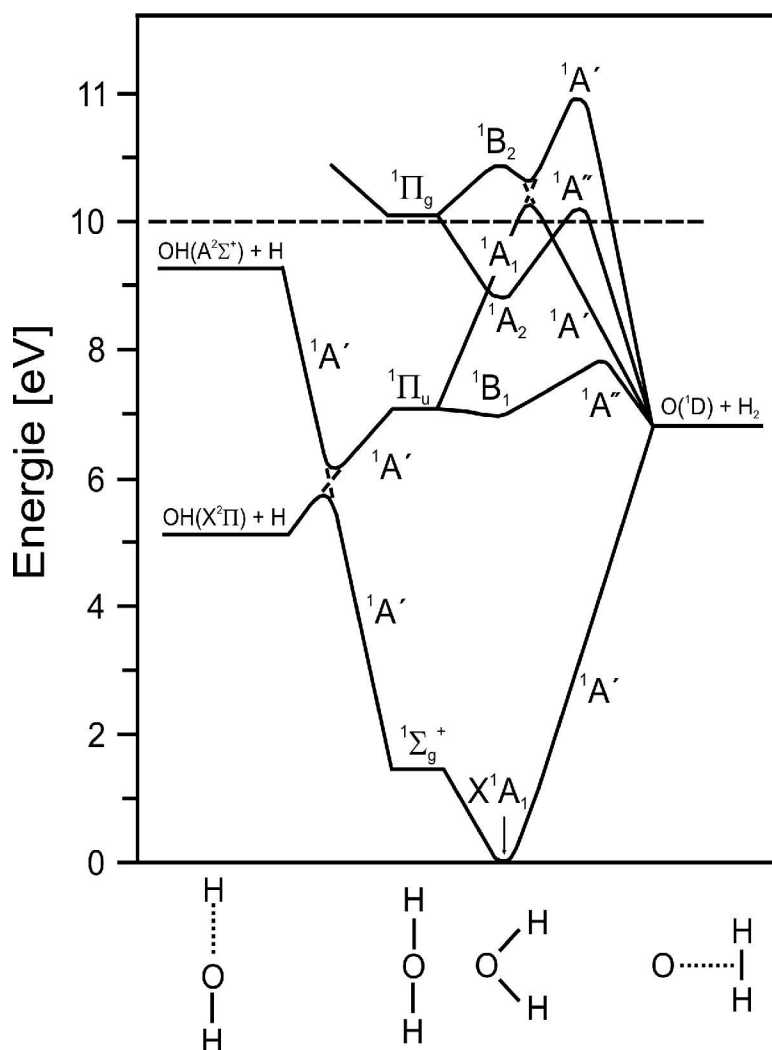


Abb. 4.1-1 Quantitatives Korrelationsdiagramm der an der Reaktion O(¹D) + H₂ beteiligten Potentialflächen nach Durand et al. [DURAND 85].

In Abb. 4.1-1 sind mit der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ verknüpfte *ab initio* Potentialflächen für in einem quantitativen Korrelationsdiagramm zusammengefaßt. Der betrachtete Energiebereich reicht hierbei vom $H_2O(X^1A_1)$ -Grundzustand in lateraler C_{2v} -Symmetrie bis zum Dissoziationskontinuum der Spezies $O(^3P) + 2 H(^2S)$ bei etwa 10 eV. Die vier energetisch höher gelegenen Flächen beschreiben den bei höheren Kollisionsenergien konkurrierenden Abstraktionsmechanismus. Die am tiefsten liegende Fläche beschreibt den Insertionsmechanismus, der unterhalb der Grafik schematisch dargestellt ist. Entfernt man aus dem linearen H-O-H-Komplex ($D_{\infty h}$ -Symmetrie) ein Wasserstoffatom, so entsteht zunächst ein $H_2O(^1\Sigma_g^+)$ -Zustand,

der asymptotisch mit elektronisch angeregterem $OH(A^2\Sigma^+)$ und $H(^2S)$ korreliert. Die angeregten Zustände B^1A' und $^1A''$ hingegen führen zu einem entarteten $^1\Pi_u$ -Zustand, der mit den Grundzustandsprodukten $OH(^2\Pi)$ und $H(^2S)$ korreliert. Dadurch kommt es im Fall einer linearen Dissoziation des H-O-H-Komplexes zu einer links in Abb. 4.1-1 gezeigte Kurvenkreuzung (konische Durchschneidung) der PES. Bei dem bei Raumtemperatur dominierenden Insertionsmechanismus korrelieren die Reaktanten in der rechtwinkligen C_{2v} -Symmetrie über die $^1A'$ -Fläche direkt mit den Produkten im elektronischen Grundzustand. Hierbei wird die in Abb. 4.1-1 gezeigte, tiefe H_2O -Mulde durchwandert. Für die unter experimentellen Bedingungen zugänglichen Energien, sind lediglich die beiden niedrigsten PES von Bedeutung, was auch die Barrieren in den restlichen PES zum Ausdruck bringen.

4.2 Aktuelle Untersuchungen

4.2.1 Experimentelle Studien

Die erste experimentelle Arbeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k(300\text{ K})$ der Reaktion $O(^1D) + H_2$ wurde 1968 von Young et al. durchgeführt. Die Darstellung von $O(^1D)$ erfolgte durch Photolyse von Sauerstoff bei einer Wellenlänge von 147 nm mittels einer Xenonlampe. Detektiert wurde die Chemilumineszenz angeregter NO_2 -Moleküle aus der Reaktion von $O(^3P)$ mit NO . Die Grundzustands-Sauerstoffatome stammten aus stoßdeaktivierten $O(^1D)$ -Atomen, deren Konzentration auf diese Weise bestimmt werden konnte. Durch Zugabe einer mit $O(^1D)$

reagierenden Spezies wie Wasserstoff konnte so die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden. Young et al. erhielten mit dieser Technik eine Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von $k(300\text{ K}) = 1,91 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [YOUNG 68].

In einer Studie von Koppe et al. wurden die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsquerschnitt der Reaktionen $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ und $\text{O}(^1\text{D}) + \text{D}_2$ unter Einzelstoßbedingungen bestimmt. Die mittlere Stoßenergie der Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ Radikalen aus der Photodissoziation von N_2O bei 193 nm und Wasserstoffmolekülen betrug dabei im Massenschwerpunktsystem der reagierenden Teilchen $E_{c.m.} = 0,12 \text{ eV}$. Diese Stoßenergie entspricht einer Temperatur von 1200 K, wofür die Messungen eine Geschwindigkeitskonstante von $k(1200\text{ K}) = (2,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ergaben. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß es sich um keine thermische Messung handelte, da sich die Wasserstoffmoleküle in ihrem Grundzustand bei Raumtemperatur befanden [KOPPE 93a].

Eine aktuelle experimentelle Untersuchung stammt von Talukdar et al. [TALUKDAR 96]. Die Generierung der $\text{O}(^1\text{D})$ -Spezies erfolgte hier durch Photodissoziation von Ozon bei 248 nm und Detektion der Spezies $\text{O}(^3\text{P})$ und $\text{H}(^2\text{S})$ mittels Resonanzfluoreszenz-Spektroskopie unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung. Mit derselben $\text{O}(^1\text{D})$ -Quelle untersuchten Matsumi et al. die Reaktion durch Detektion der Wasserstoffatom unter Verwendung von REMPI und VUV-LIF [MATSUMI 93]. Ogren et al. untersuchten die Reaktion durch Detektion von O_3 bei einer Wellenlänge von 265 nm (Hartley-Band) mittels Transmission [OGREN 82].

Trotz unterschiedlicher Meßverfahren und Druckbereiche konnte die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bestimmt bzw. reproduziert werden. Demnach besitzt die Reaktion im gesamten Bereich von 3-760 Torr eine Geschwindigkeitskonstante von $k(300\text{ K}) = (1,10 \pm 0,09) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Bei der Reaktion von $\text{O}(^1\text{D})$ mit H_2 wird ein in hohem Maße schwingungssangeregter H-O-H-Komplex gebildet, der innerhalb einiger Schwingungsperioden in die Produkte zerfällt. Auch der über den

Abstraktionsmechanismus gebildete H-H-O-Komplex weist nur eine sehr kleiner Lebensdauer auf [KOPPE 93a], [BERG 91], [KUNTZ 88]. Da diese Komplexe vor einem deaktivierenden Stoß mit anderen Molekülen in die Produkte zerfallen, ist somit die, bei den bisherigen Experimenten beobachtete, Druckunabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zu erklären.

4.2.2 Theoretische Studien zur Dynamik

Quantenmechanische Streurechnungen ergaben, daß nur zwei der insgesamt fünf mit den Reaktanten $O(^1D)$ und $H(^2S)$ korrelierenden adiabatischen PES für die Reaktion von Bedeutung sind, sofern die Feinstrukturaufspaltung der Reaktanten berücksichtigt wird. Von den verbleibenden PES $1^1A'$, $2^1A'$ und $1^1A''$ trägt die energetisch niedrigste $1^1A'$ -Fläche den größten Teil zu der Reaktion bei. Diese Fläche besitzt eine tiefe Mulde ($\sim 7,3$ eV) [AOIZ 02a], die den elektronischen Grundzustand des H_2O -Moleküls charakterisiert. Die Kopplung zwischen $1^1A'$ und der nicht-reaktiven $2^1A'$ -PES, welche eine Barriere von 0,1 eV aufweist [TAKAYANAGI 02], erfolgt durch konische Durchschneidung bei kleinen Abständen [DRUKKER 99].

Von Gray et al. durchgeführte quantenmechanische Wellenpaket-Berechnungen [GRAY 99a] und quantenmechanische Streurechnungen von Takayanagi et al., welche den Einfluß nichtadiabatischer Kopplungen untersuchte, ergaben, daß die Fernbereich-Kopplungen zwischen dem $1^1A'$ - und dem $2^1A'$ -Zustand zu einer Erhöhung der Reaktivität bei kleineren Kollisionsenergien führt [TAKAYANAGI 02]. Der kollineare Übergangszustand der $1^1A''$ -Fläche ermöglicht einen Abstraktionsmechanismus, der mit dem Insertionsmechanismus des $1^1A'$ -Grundzustandes konkurriert. Alle drei verwendeten Flächen ($1^1A'$, $2^1A'$, $1^1A''$) wurden von Dobbyn

und Knowles (DK) unter Berücksichtigung nichtadiabatischer Kopplungen zwischen den Flächen $1^1A'$ und $2^1A'$ auf einem sehr hohen Niveau der *ab initio*-Theorie berechnet [DOBBYN 97], [DOBBYN 98].

Honvault und Launay führten eine sorgfältige quantenmechanische Berechnung der integralen und differentialen Reaktionsquerschnitte auf der Grundzustandsfläche von Dobbyn und Knowles aus [HONVAULT 01]. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, wie auch einer weiteren, auf der $1^1A'$ -Fläche durchgeführten Studie, zu welcher das ABC-Programm verwendet wurde, mit welchem quantenmechanische Streurechnungen durchgeführt werden können [SKOUTERIS 00], stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten der Verteilung der Produkt-Schwingungszustände und der Winkelverteilung von Aoiz et al. [AOIZ 01a]. Es konnte gezeigt werden, daß der Beitrag der $1^1A''$ -Fläche von signifikanter Bedeutung für die Reaktion ist. Darüber hinaus konnten interessante Unterschiede zwischen dem Insertionsmechanismus der $1^1A'$ - und dem Abstraktionsmechanismus der $1^1A''$ -Fläche identifiziert werden. So besteht beim Abstraktionsmechanismus eine ausgeprägtere Ausrichtung, bzw. eine schwächer ausgeprägte Polarisierung der Rotation in den OH-Produkt-radikalen, als bei dem Insertionsmechanismus.

Dieses Ergebnis wurden in einer anderen Studie zur Reaktion $O(^1D) + HD$ vorausgesagt, in der der Insertionsmechanismus mittels QCT (Quasi-Classical-Trajectory calculations) auf der $1^1A'$ -Grundzustands-PES und der Abstraktionsmechanismen mit QCT und quanten-mechanischen Methoden auf der angeregten $1^1A''$ -PES untersucht wurde (DK-PES) [AOIZ 01b]. Auch innerhalb der Untersuchungen der Gruppe von Yang besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischen Betrachtungen (QCT) auf den DK-PES. Durch Kreuzung eines $O(^1D)$ - mit einem D_2 - bzw. H_2 -Molekularstrahles konnte die Winkelverteilung der Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome aus den Reaktionen $O(^1D) + D_2$ [LIU 01b] und $O(^1D) + H_2$ [LIU 00], [AOIZ 02a] mit der *Rydberg-Atom "tagging" TOF-Technik* (Time Of Flight) untersucht werden. Die Ergebnisse aus

diesen Studien konnten durch spätere QCT- und quantenmechanische Betrachtungen bestätigt werden. Aus der Winkelverteilung der H- bzw. D-Atome bei höheren Kollisionsenergien ist ein durch den Abstraktionsmechanismus verursachter Anteil "rückwärtsgestreuter" H- bzw. D-Atome detektierbar. Der Großteil dieser Atome stammt allerdings aus dem Insertionsmechanismus [AOIZ 02b].

Die Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ war Objekt vieler quantenmechanischen Wellenpaket-Berechnungen nach der Methode von Gray et al. [GRAY 98], die hauptsächlich auf der DK-PES durchgeführt werden. Unter Verwendung einer Näherung für die Helizitäts-Entkopplung wurden von dieser Gruppe integrale Reaktionsquerschnitte der Reaktion bestimmt [GRAY 00]. Diese Näherung konnte auch zur Untersuchung der hier behandelten Reaktion herangezogen werden [CARROLL 01]. Eine Abschätzung der Verteilung der Produkt-Schwingungszustände wurde von Hankel et al. auf Basis eines *capture model* für $J > 0$ durchgeführt [HANKEL 00]. Nach diesen Untersuchungen steigt die Reaktionswahrscheinlichkeit für steigende Rotationszustände des Wasserstoffmoleküls. Kleine Rotationszustände verursachen eine Anregung der symmetrischen Streckschwingung im HOH-Komplex. Für einen reaktiven Zerfall muß die Symmetrie allerdings aufgebrochen werden, was durch antisymmetrische Streckschwingungen favorisiert ist. Diese Schwingungen werden durch höhere Rotationszustände des H_2 -Moleküls begünstigt, was zum Zerfall des Komplexes in die Produkte OH und H führt [CARROLL 01].

4.2.3 Theoretische Studien zur Geschwindigkeitskonstanten

Theoretische Untersuchungen zur Geschwindigkeitskonstante der hier behandelten Reaktion wurden erstmals 1975 von Tully ausgeführt. In einer RRKM Studie zu Reaktionen des elektronisch angeregten Sauerstoffs $O(^1D)$ mit atmosphärischen

Molekülspezies in einem Temperaturbereich von 100-2100 K, ermittelte er eine Geschwindigkeitskonstante von $k(300\text{ K}) = 2,87 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Für höhere Temperaturen steigt der Wert bis auf etwa $4,00 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für eine Temperatur von 2100 K an. Allerdings wurden hier die angeregten Zustände zwar grob beschrieben, jedoch nicht in die Rechnungen eingebracht [TULLY 75].

Durch Kombination einer PES, welche mit spektroskopischen Daten erhalten wurde [POLYANSKY 94], mit einem Ausdehnungspotential zur Beschreibung von Mehrkörperproblemen [MURRELL 84] erstellten Varandas et al. eine *single-valued energy-switching* PES für das Wassermolekül. Mittels QCT konnten die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion in einem Temperaturbereich von 100-500 K bestimmt werden. Demnach steigt die Geschwindigkeitskonstante in diesem Bereich von etwa $1,25 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 100 K bis ca. $1,77 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 500 K stetig an [VARANDAS 97]. In einer weiteren QCT-Studie auf dieser PES, in welcher besonders die Barrieren für verschiedene Reaktionssymmetrien untersucht wurden, konnten Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, welche eine bessere Übereinstimmung mit den bei Raumtemperatur existenten, experimentellen Ergebnissen aufweisen. Der untersuchte Temperaturbereich umfaßte auch hier 100-500 K und weist denselben Verlauf auf, wie in der vorangegangenen Studie. Diese Verbesserung konnte durch Einfügung einer minimalen Barriere von $0,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in den Eingangskanal des C_{2v} -Reaktionsweges erreicht werden [VARANDAS 00]. In diesen Studien wird explizit von einem adiabatischen Mechanismus auf der Grundzustandsfläche ausgegangen. Die Möglichkeit eines Abstraktionsmechanismus bei höheren Temperaturen wird nicht berücksichtigt, allerdings auch nicht völlig ausgeschlossen.

Der Einfluß des angeregten $1^1A''$ -Zustandes auf die Reaktion wurde von Schatz et al. untersucht. Durch Anwendung der RKHS-Methode (Reproducing Kernel Hilbert Space) auf eine mittels *ab initio*-Berechnungen erhaltene PES konnte eine analytische PES erhalten werden, auf welcher dann QCT-Rechnungen durchgeführt wurden. Die

hier erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für Temperaturen von 200-1000 K zeigen eine deutlich stärkere Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit für höhere Temperaturen, als bei Varandas et al., und steigen im betrachteten Temperaturbereich von $1,44 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bis $1,95 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [SCHATZ 97]. Die Resultate dieser Untersuchung zeigen, daß die $1^1A''$ -Fläche trotz einer Barriere von $2,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlichen Einfluß auf die Gesamtreaktivität der Reaktion nimmt. Weitere quantenmechanische [DRUKKER 99] und QCT-Untersuchungen [HSU 99a] ermöglichen eine quantitative Betrachtung der Einflüsse angeregter Zustände auf der Reaktion $\text{O}(^1D) + \text{H}_2$.

Außer der Grundzustandsfläche $1^1A'$ tragen auch die beiden ersten angeregten PES $1^1A''$ und $2^1A'$ zur Reaktion bei. Oberhalb 400 K kann der Reaktionsquerschnitt bei Kollisionsenergien $> 3,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ durch Beiträge der $1^1A''$ erhöht werden. Bei einer Temperatur von beispielsweise 1000 K beträgt diese Zunahme etwa $0,3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nicht-adiabatische Kopplungen zwischen den Zuständen $1^1\Sigma^+$ ($1^1A'$) und $1^1\Pi$ - ($1^1A''$, $2^1A'$) bei kollinearen Geometrien, können einen Beitrag bis zu 10% zum Reaktionsquerschnitt erreichen.

Brandão et al. führten QCT-Studien auf einer DMBE-PES (Double Many Body Expansion) für den Grundzustand des Wassermoleküls durch, welche im gleichen Jahr von dieser Gruppe unter Verwendung von ab initio-Daten und Einbeziehung von Fernbereich-Wechselwirkungen, entwickelt wurde [BRANDÃO 03b]. Durch Korrektur der erhaltenen Daten im Hinblick auf die von Schatz et al. beschriebenen Einflüsse der $1^1A''$ - und $2^1A'$ -Zustände, konnte die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bis zu einer Temperatur von 1000 K berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion ist in dieser Untersuchung, verglichen mit den vorangegangenen am stärksten ausgeprägt. Der Wert steigt von der bei 300 K experimentell bestätigten $k(300 \text{ K}) = 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $k(1000 \text{ K}) = 1,70 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [BRANDÃO 03a].

Die neuesten Untersuchungen zu dieser Reaktion stammen von Liu et al., welche quantenmechanische Berechnungen auf der DMBE-PES von Brandão et al. durchführten, allerdings ohne die dort angewendeten Korrekturen von Schatz et al. zu berücksichtigen. Die hier erhaltenen Werte stimmen entsprechend mit den Werten von Brandão et al. vor deren Korrektur überein [LIN 04].

In Abbildung 4.2.3-1 sind die theoretischen und experimentellen Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ zusammengefasst.

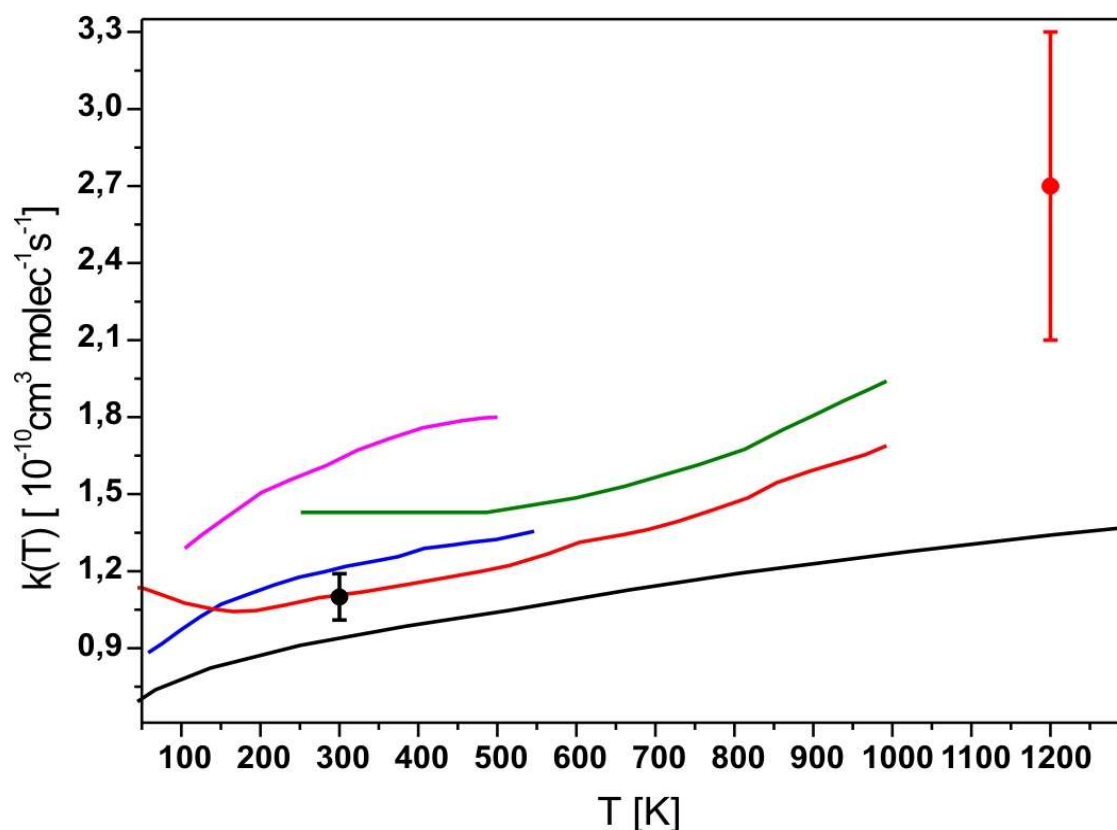


Abb. 4.2.3-1 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ bei verschiedenen Temperaturen. Experimentelle Werte: • [TALUKDAR 96], [MATSUMI 93], [OGREN 82]; • [KOPPE 93a] Theoretische Werte — [VARANDAS 97]; — [SCHATZ 97]; — [VARANDAS 00]; — [BRANDÃO 03a] (korrigiert); — [LIN 04].

4.3 Photodissoziation von Distickstoffmonoxid

Das linear gebaute N₂O-Molekül (D_{∞h}-Symmetrie) besitzt die folgenden Molekülparameter [OKABE 78], [GREENWOOD 90], [JUG 78]:

| | Bindungslänge [pm] | Bindungsordnung | Dissoziationsenergie
[kcal·mol ⁻¹] |
|-------------|--------------------|-----------------|---|
| N-N-Bindung | 112,6 | 2,73 | 115,12 |
| N-O-Bindung | 118,6 | 1,61 | 38,56 |

Tab. 4.3-1 Spezifische Parameter für das N₂O-Molekül.

Die Dissoziationsgrenze der N-O-Bindung würde durch Absorption eines Photons der Wellenlänge $\lambda = 742$ nm erreicht. Das N₂O-Molekül beginnt jedoch erst unterhalb einer Wellenlänge von 240 nm in signifikanter Weise wie auch in der unten stehenden Tabelle 4.3-1 ersichtlich ist.

Unterhalb einer Wellenlänge von 240 nm beginnt das N₂O-Molekül, in signifikanter Weise Licht zu absorbieren und besitzt bei etwa 182 nm ein Absorptionsmaximum mit einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma = 1,47 \cdot 10^{-19}$ cm²·molec⁻¹. In geringerem Ausmaß kann das Molekül [OKABE 78].

| | | | |
|-----------------------|---|------------|-----------------|
| N ₂ O + hv | → O(³ P) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) | λ < 742 nm | Reaktion. 4.3-1 |
| | → O(¹ D) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) | λ < 341 nm | Reaktion. 4.3-2 |
| | → N(⁴ S) + NO(X ² Π) | λ < 252 nm | Reaktion. 4.3-3 |
| | → O(¹ S) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) | λ < 212 nm | Reaktion 4.3-4 |

Tab. 4.3-2 Photodissoziationskanäle von N₂O in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Bei einer Wellenlänge von 193 nm dominiert Kanal 4.3-2 über die anderen möglichen Dissoziationswege. In einer Studie von Felder et al., in der die Photofragmente aus der N_2O -Dissoziation bei 193 nm spektroskopisch untersucht wurden, konnte gezeigt werden, daß die Kanäle 4.3-1, 4.3-3 und 4.3-4 nur vernachlässigbar kleine Ausbeuten hervorbringen [FELDER 91]. Hauptprodukt der photolytischen Spaltung von N_2O sind die in Kanal 4.3-2 beschriebenen Produkte, wobei das entstandene $\text{O}(^1\text{D})$ eine sehr hohe Strahlungslebensdauer von $\tau=150$ s aufweist [OKABE 78]. Eine Bestimmung der Quantenausbeute für Kanal 4.3-3 bei der Photodissoziation von N_2O bei 193 nm lieferte einen Wert von $(2,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$ [NAKAYAMA 03]. Bei Untersuchungen zur Stoßdeaktivierung von $\text{O}(^1\text{D})$ -Atomen aus der Photolyse von N_2O bei 193 nm und O_2 bei 157 nm mit Stickstoff, konnten Matsumi et al. einen minimalen Beitrag des 4.3-1-Kanals zur Gesamt Sauerstoffausbeute feststellen [MATSUMI 96]. Ein direkter Nachweis der $\text{O}(^3\text{P})$ -Spezies aus der 193 nm-Photolyse von N_2O gelang Brouard et al. über den $\text{O}(3p^3\text{P} \leftarrow ^3\text{P}_j)$ -Übergang bei 226 nm mittels (2+1) REMPI [BROUARD 03]. In einer Studie von Nishida et al. wurde mittels VUV-LIF die Quantenausbeute für Kanal 4.3-1 direkt bestimmt. Demnach beträgt der Anteil dieses Reaktionsweges an der Gesamt-Sauerstoffausbeute bei der Photolyse von N_2O bei 193 nm lediglich $(0,5 \pm 0,2) \%$ [NISHIDA 04].

In Abbildung 4.3-1 ist das Korrelationsdiagramm für die Reaktionen $\text{O} + \text{N}_2$ und $\text{NO} + \text{N}$ mit den entsprechenden Zuständen von N_2O aufgetragen. In dieser Betrachtung wird von einer C_s -Symmetrie in den Zwischenprodukten ausgegangen [MEAGHER 00]. Theoretische Untersuchungen von Hopper et al. haben gezeigt, daß die Dissoziation von N_2O im Bereich von 200 nm hauptsächlich über den $2^1\text{A}'$ -Zustand erfolgt, wobei der benachbarte $1^1\text{A}''$ -Zustand einen geringen Einfluß nehmen kann [HOPPER 84]. Aus dem Diagramm läßt sich entnehmen, daß die Bildung von $\text{O}(^3\text{P})$ außer durch direkte photolytische Anregung in den Tripletzustand auch durch einen spinverbotenen Übergang von einem angeregten Singulettzustand zu einem Tripletzustand erfolgen kann.

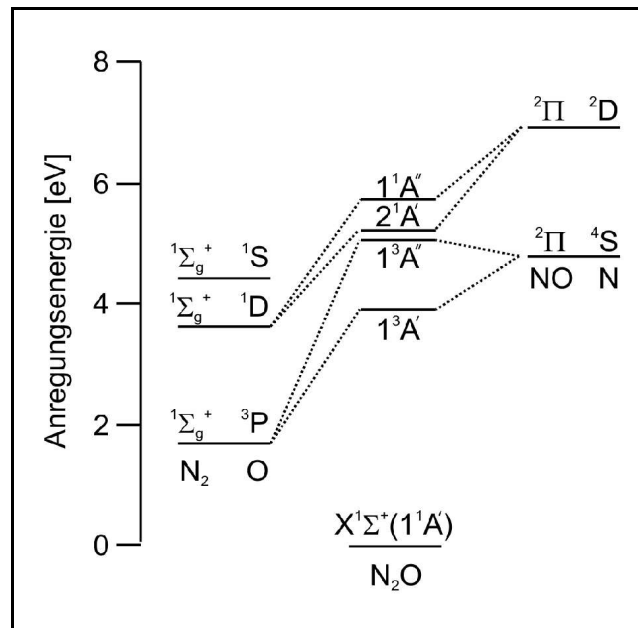


Abb. 4.3-1 Adiabatisches Korrelationsdiagramm für das N_2O -System [HOPPER 84].

Distickstoffmonoxid ist als Vorläufermoleküle für elektronisch angeregten Sauerstoff $O(^1D)$ ideal geeignet. N_2O besitzt eine wohl definierte Quantenausbeute von eins, wodurch es bei dynamischen Messungen absoluter Konzentrationen eine gute Kalibrationsquelle darstellt. Darüber hinaus entsteht bei der Photodissoziation lediglich noch chemisch inerte Stickstoff, der keine störenden Nebenreaktionen verursachen kann.

5 Experiment

In diesem Kapitel wird der verwendete experimentelle Aufbau beschrieben. Desweiteren wird das Meßverfahren und die Verarbeitung der bei zum Teil hohen Temperaturen ermittelten kinetischen Daten erläutert.

5.1 Photolyselaser und Hochtemperaturströmungsreaktor

Das Kernstück des für diese Arbeit verwendeten Versuchsaufbaus bildet eine Reaktionszelle aus einer Aluminiumoxid-Keramik, durch welche man Gase oder Gasgemische mit definiertem Fluß strömen lassen kann. Der für die Photolyse benötigte Pumpelaserstrahl und der VUV-Probelaserstrahl, welcher zum Nachweis der untersuchten Spezies dient, lassen sich orthogonal zueinander durch MgF_2 -Fenster in den Reaktor einkoppeln.

Zur Photolyse der Distickstoffmonoxidmoleküle dient ein Excimerlaser (Lambda Physik LPX 205i), der mit einer Argon-Fluor-Mischung gefüllt ist und einen Laserstrahl mit rechteckigen Profil ($\sim 15 \times 40$ mm) der Wellenlänge 193 nm generiert. Bei einer Pulsdauer von 15-20 ns beträgt die Ausgangsenergie dieses Lasers für die angegebene Wellenlänge etwa 300 mJ/Puls. Der Photolyselaserstrahl wird über mehrere Spiegel und ein Prisma schließlich durch eine Linse ($f = 300$ mm) in einen der vier Seitenarme des Reaktor fokussiert. Hierbei tritt der Strahl durch ein MgF_2 -Fenster in den Seitenarm ein und erreicht nach einem Blendensystem, welches der Reduktion von Streulicht dient, die Reaktionszone. Dort beträgt die Energie des Lasers nur noch etwa 5-15 mJ/Puls. Hinter der Reaktionszone tritt der Strahl erneut in einen Seitenarm ein und passiert ein weiteres Blendensystem, bevor er durch ein

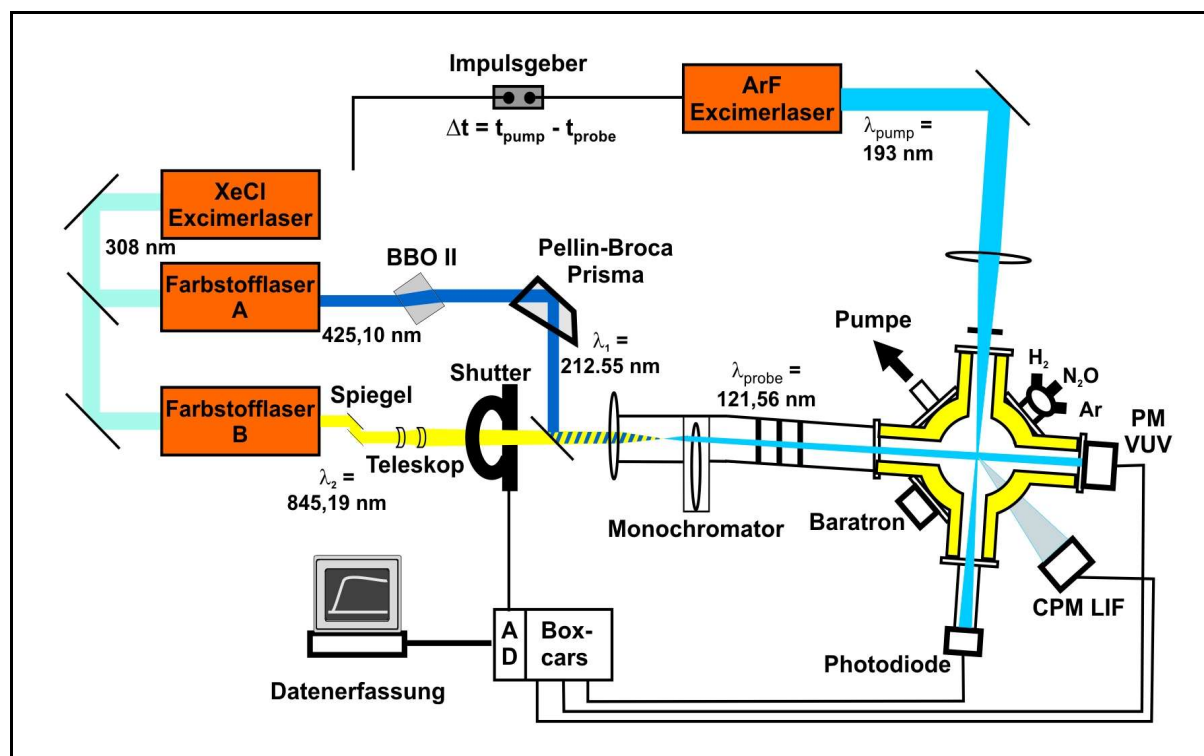


Abb. 5.1-1 Schematische Skizze des Hochtemperatur-Strömungsreaktors mit dem Lasersystem.

MgF₂-Fenster den Reaktor verläßt. Hinter dem Seitenarm befindet sich eine Photodiode, welche zur Energiemessung des Photolyaselaserstrahls dient. Mit ihrer Hilfe werden Instabilitäten in der Laserintensität erfaßt und damit die LIF-Signale innerhalb einer Messung korrigiert.

Der Nachweislaser (Probe-Laser) wird orthogonal zum Photolyaselaser durch ein MgF₂-Fenster in einen Seitenarm in den Reaktor eingebracht und verläßt diesen durch einen weiteren Seitenarm, welcher wiederum mit einem MgF₂-Fenster abgeschlossen ist. Auch die Energie des Nachweislasers wird hinter der Zelle aufgezeichnet, wobei hierfür allerdings ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zum Einsatz kommt (Hamamatsu R1459). Dieser dient zur Erfassung von Schwankungen in der Laserintensität des Nachweislasers, welche zur Korrektur der LIF-Signale benötigt werden. Desweiteren ist dieser SEV zur Justage des VUV-Laserstrahls unbedingt erforderlich.

Das LIF-Signal der Wasserstoffatome aus der Reaktion von O (1D) mit Wasserstoff wird in einem Winkel von 45° unterhalb der optischen Zone detektiert, in welcher der Pump- und der Probelaserstrahl verlaufen. Hierfür ist ein fünfter, kurzer Seitenarm im entsprechenden Winkel in das Keramikrohr eingefügt. Am Ende dieses Seitenrohres befindet sich ein solar-blind Engpassfilter (Lyman-Alpha (L_α)-Filter, Acton Research 122-VN). Hinter diesem ist eine Fokussierlinse ($f = 25$ mm) eingebaut welche das entstehende LIF-Signal auf den nachfolgenden Channel-Photomultiplier (CPM) fokussiert.

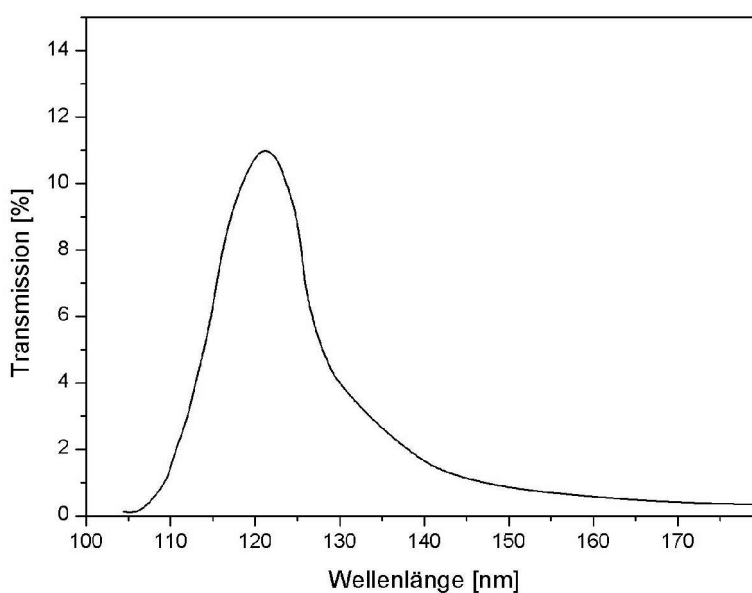


Abb. 5.1-2 Transmissionskurve des L_α -Filters.

Die Signale der Photodiode (Photolyse), des SEV (Transmission) und des CPM (LIF) werden an einen Boxcarintegrator (Stanford Research Systems, Modell SRS 250) geleitet, welcher über einstellbare Zeitfenster verfügt, innerhalb denen Signale integriert werden. Die so erhaltenen Daten werden über einen Analog-Digital-Wandler mittels einer GPIB-Verbindung (General Purpose Interface Bus) an ein GPIB-Interface (National Instruments) in einem Laborrechner (Intel Pentium II, 400 MHz) weitergeleitet. Mittels der mit dem Interface verbundenen Software LABVIEW 7.1 können Messungen direkt am Bildschirm verfolgt und abgespeichert

werden. Speziell entwickelte Messprogramme ermöglichen zudem Messungen, bei welchen die Wellenlänge des Detektionslasers variiert wird oder aber die Zeit zwischen Pump- und Probelaser bei feststehender Wellenlänge. Das zweite Messverfahren wird mit Hilfe eines, wiederum über GPIB angesteuerten, Verzögerungsgenerator (SRS DG 535) realisiert. Der zeitliche Fehler zwischen den durch diesen Generator ausgelösten Laserpulsen beträgt etwa 200 ps, ist allerdings im Hinblick auf die Fluktuationen der Hochspannungsentladungen in den beiden Excimerlasern, welche sich auf etwa 5-10 ns belaufen, vernachlässigbar. Die zeitliche Differenz zwischen den beiden Laserpulsen wird durch ein Digitaloszilloskop (LeCroy 9350A, 500 MHz) visualisiert, welches direkt mit dem LIF-Signal aus dem Boxcarintegrator gespeist wird und kann so während der Messungen „online“ überwacht werden.

Bei kleinen Zeitdifferenzen zwischen Pump- und Probelaserpuls (~60 ns) stammt ein Teil des LIF-Signals vom Streulicht des Photolyselasers. Um diesen Anteil zu berücksichtigen, befindet sich im Strahlengang des Nachweislasers ein Verschlußmechanismus (Shutter), welcher mittels GPIB über einen Digitalausgang des Boxcars gesteuert wird. Durch Vergleich der LIF-Signale bei geschlossenem Shutter und blockiertem Strahlengang des Nachweislasers kann der durch das Photolysestreulicht verursachte Anteil im LIF-Signal entsprechend subtrahiert werden. Jeder Messpunkt repräsentiert den Mittelwert aus 30-50 LIF-Signalen bei einer Repetitionsrate von 6 Hz.

Der Fluß, der für die Reaktion benötigten Gase, wurde durch Massenflußregler (Tylan) gesteuert, welche vor den Messungen mit Stickstoff kalibriert wurden. Zur Gewährleistung konstanter Gasflüsse durch die Zelle, was zur Sicherstellung definierter Reaktionsbedingungen für die einzelnen Messungen und zur Evakuierung der Zelle unabdingbar ist, wurde eine, mit einer Wälzpumpe

kombinierten, Drehschieberölpumpe angeschlossen. Der Druck in der Reaktionszelle wurde sowohl mit einem 1 Torr als auch mit einem 100 Torr-MKS-Baratron überwacht.

Die Temperaturmessung im Reaktionsgemisch erfolgte, wie in Kapitel 3.3.6 auf S. 76 beschrieben, mittels eines doppelt abgeschirmten Wolfram-Rhenium-Thermoelementes (W/5% Re-W/25% Re), welches mit dem Kontrollschrank für die Energieversorgung der MoSi₂-Heizelemente verbunden ist. Das Ablesen der Temperatur erfolgt an der Anzeige des Reglers (EUROTHERM-Regler 2604) für den Kontrollschrank (s. Kapitel 3.3.4, S. 63). Die Temperaturmessung erfolgte jeweils vor und nach einer Messung auf Höhe der optischen Ebene. Da sich die Änderungen der H₂-Konzentration durch die Variation des H₂-Flusses nur wenig auf den Gesamtfluß auswirkten, waren die vorzunehmenden Änderungen im Druck minimal. Hierfür wurde das Ventil, welches den Reaktor mit der Vakuumpumpe verbindet, leicht gedrosselt oder geöffnet. Da die Temperaturmessungen genau auf Höhe der optischen Ebene stattfinden mußten, wurde das Thermoelement für jede Messung bis zu diesem Punkt hochgeschoben. Hierfür wurde eine, auf den Durchmesser des Keramikrohres, welches das Thermoelement beinhaltet, aufgebohrte Quetschverbindung verwendet. Diese ermöglichte eine Fixierung oder das vertikale Verschieben des Thermoelementes. Nachdem die angezeigte Temperatur sich stabilisiert hatte und notiert wurde, konnte das Thermoelement wieder aus der optischen Ebene abgesenkt werden.

Die für die Reaktion und zum Betrieb der Excimerlaser verwendeten Gase sind in Tabelle mit Verwendungszweck und Reinheit laut Bezugsquelle aufgelistet.

| Gas | Verwendungszweck | Bezugsquelle | Reinheit |
|------------------------------------|--|------------------|------------------|
| HCl in Helium (5 Vol.%) | XeCl-Excimerlaser | Messer-Griesheim | - |
| F ₂ in Helium (5 Vol.%) | ArF-Excimerlaser | Linde | - |
| Xenon | XeCl-Excimerlaser | Messer-Griesheim | 99,990 Vol.% |
| Argon | ArF-Excimerlaser,
Badgas der Reaktion | Messer-Griesheim | 99,998 Vol.% |
| Helium | ArF-Excimerlaser | Messer-Griesheim | 99,996 Vol.% |
| Neon | XeCl-Excimerlaser | Messer-Griesheim | >99,99 Vol.
% |
| Distickstoffmonoxid | Reaktionsgas | Messer-Griesheim | 99,998 Vol.% |
| Wasserstoff | Reaktionsgas | Messer-Griesheim | 99,995 Vol.% |

Tab. 5.1-1 Zusammenstellung der bei den Experimenten verwendeten Gase.

5.2 Der Nachweislaser

Für den Nachweis von Atomen unter Verwendung der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie wird aufgrund der großen energetischen Abstände ($\Delta E(\text{H } 1s \text{ } ^2\text{S} \rightarrow 2p \text{ } ^2\text{P}) \sim 10,2 \text{ eV}$) Laserstrahlung im vakuum-ultravioletten Spektralbereich benötigt. Die Strahlung muß über einen bestimmten Wellenlängenbereich abstimbar, schmalbandig und gepulst sein. Diesen Anforderungen entsprechen kommerziell erhältliche Laser leider noch nicht. Aus diesem Grunde mußte ein komplexes Lasersystem verwendet werden, welches mit Hilfe eines nichtlinearen optischen Prozesses die Generierung der VUV-Laserstrahlung ermöglichte. Das verwendete System soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

Zur Erzeugung der VUV-Laserstrahlung von 121,56 nm, welche für die Detektion von Wasserstoffatomen benötigt wird, werden die Laserstrahlen zweier durch einen Excimerlaser synchron gepumpter Farbstofflaser A und B (s. Abb. 5.1-1, S. 116) in einer mit Krypton und Argon gefüllten Gaszelle (50 mbar Kr, 200 mbar Ar) überlagert. Dem im Bereich zwischen 120 bis 123 nm negativ dispersen Krypton wird zur Generierung von Wellenlängen um 121,6 nm positiv disperses Argon zugesetzt, welches eine optimale Phasenanpassung ermöglicht. Werden alle Phasenbedingungen erfüllt, wird durch den Effekt der Vierwellenmischung, der bereits in Kapitel 2.4, S. 22 beschrieben wurde, die benötigte Laserstrahlung erzeugt, deren Frequenz dem Übergang $H\ 1s\ ^2S \rightarrow 2p\ ^2P$ entspricht.

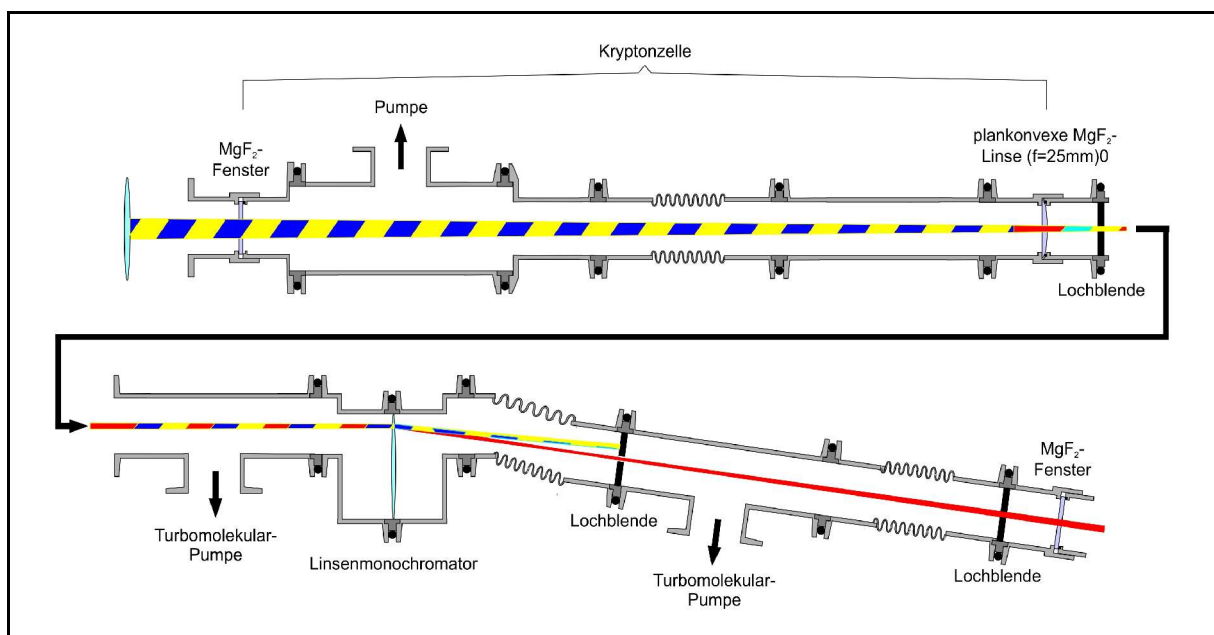


Abb. 5.2-1 Experimenteller Aufbau zur Erzeugung des Nachweislasers.

Der Excimerlaser (Lambda Physik, LPX 210i) emittiert mit der verwendeten Gasmischung (HCl, Xenon, Neon) Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 308 nm. Bei einer Repetitionsrate von 6 Hz und einer Pulsdauer von etwa 20 ns beträgt die Ausgangsenergie pro Puls ca. 550 mJ. Über Umlenkspiegel werden die beiden Farbstofflaser A (Lambda Physik, FL2002) und B (Lambda Physik, Scanmate 2) simultan gepumpt. Während der Farbstofflaser A mit einer methanolischen Lösung

von Coumarin 120 (0,82 g/l, $\lambda_{\text{MAX}} = 441 \text{ nm}$) betrieben wird, arbeitet Farbstofflaser B mit einer Lösung von Styryl 9 in Dimethylsulfoxid (DMSO; 1,10 g/l, $\lambda_{\text{MAX}} = 850 \text{ nm}$). Farbstofflaser A erzeugt Laserstrahlung mit der Wellenlänge 425,10 nm, welche nach Durchgang durch einen frequenzverdoppelnden β -Bariumborat-Kristall (Lambda Physik, BBO II) mit einer Wellenlänge im UV-Bereich von 212,55 nm exakt auf den Zwei-Photonen-Übergang von Krypton ($4p(S_0) \rightarrow 4p^5 5p[1/2,0]$) abgestimmt ist (second harmonic generation, SHG) und während der Messungen nicht variiert wird. Der resultierende Laserstrahl besteht neben dem frequenzverdoppelten Anteil noch aus der Fundamentalen mit 425.1 nm. Durch Verwendung eines Pellin-Brocca Prismas, welches sich im Strahlengang direkt hinter dem Laser befindet, wird die Fundamentale aus dem Gesamtstrahl separiert und der Strahl um 90° abgelenkt. Die so erhaltene Laserstrahlung der Wellenlänge 212,55 nm wird daraufhin an einem dichroitischen Kombinierspiegel nochmals um 90° abgelenkt. Die Pulsenergie des frequenzverdoppelten Laserstrahls beträgt an dieser Stelle 0,2 bis 0,9 mJ. Der Kombinierspiegel wird zudem vom Laserstrahl aus Farbstofflaser B durchstrahlt, so daß hiernach beide Laser kollinear liegen.

Farbstofflaser B erzeugt Laserstrahlung im infraroten Spektralbereich bei 845 nm. Der Laserstrahl wird zunächst über zwei Spiegel ($\sim 820\text{-}840 \text{ nm}$, max. Refl. bei 45°) grob vertikal und horizontal auf den Laserstrahl von Farbstofflaser A ausgerichtet. Danach folgt ein Teleskop, mit dessen Hilfe man den Laserstrahl aus Farbstofflaser B exakt auf den von Farbstofflaser A ausrichten kann. Hinter dem Kombinierspiegel hat der IR-Laserstrahl eine Pulsenergie von 0,5 bis 1,5 mJ. Die beiden Laserstrahlen werden über zwei Prismen, welche die Strahlen um jeweils 90° umlenken, auf eine Linse ($f = 300 \text{ mm}$) gebracht, welche die Laserstrahlen durch ein MgF_2 -Fenster in die Gaszelle mit der Mischung aus Krypton und Argon fokussiert.

An dem Ort, an welchem die Foki der beiden überlappenden Strahlen liegen, entsteht die VUV-Laserstrahlung. Diese breitet sich in derselben Richtung aus wie auch die Fundamentalen der beiden Farbstofflaser. Aus diesem Gemisch muß der

UV-Laserstrahl sorgfältig entfernt werden, da hierdurch störende und unerwünschte Photodissoziationen verursacht werden können. Die Strahlung des IR-Lasers hat im allgemeinen keinen Einfluß auf die Messungen. Ab diesem Punkt bestehen alle optischen Komponenten aus MgF_2 , da dieses Material neben LiF das Einzige ist, welches L_α -Strahlung bis 115 nm in ausreichender Quantität transmittiert, aber eine wesentlich niedrigere Hygroskopie als LiF aufweist (LW 20°C LiF: 0,148 %/00; MgF_2 : 0,009 %/00). Eine plankonvexe MgF_2 -Linse ($f = 150$ mm), welche sich direkt hinter den Foki befindet trennt die Kryptonzelle von den weiteren Komponenten ab und fokussiert die Strahlen bis kurz vor eine MgF_2 -Fokussierlinse (Linsenmonochromator, $f = 250$ mm), welche randnah auf Höhe des Linsenzentrums von den Strahlen durchstrahlt wird. Die Apparatur hinter der plankonvexen Linse ist mit einer Turbomolekularpumpe gekoppelt und auf einen Druck von 10^{-4} bis 10^{-5} Torr evakuiert. Die Laserstrahlen werden von dem Linsenmonochromator fokussiert und aufgrund der chromatischen Aberration je nach Wellenlänge unterschiedlich gebrochen. Dabei kommt es zu einer „Auffächerung“ der Laserstrahlen in der horizontalen Ebene. Bei der Brechung der Strahlen wird die kurzwellige VUV-Strahlung mit 8° am stärksten abgelenkt. Im Fokus des UV-Lasers (212,55 nm), welcher um $5,5^\circ$ gebrochen wird, ist eine Lochblende angebracht, die je nach Einstellung nur den UV- oder VUV-Laser passieren läßt. Nach einer weiteren Lochblende gelangt der VUV-Laserstrahl durch ein weiteres MgF_2 -Fenster und einen Seitenarm schließlich in die Detektionszone und verläßt den Reaktor durch einen weiteren Seitenarm.

Mit Hilfe der beiden Lochblenden läßt sich eine Vorjustage vornehmen bei der zunächst nur der UV-Laser in horizontaler und vertikaler Ebene gerade durch alle optischen Komponenten geführt wird. Durch die Ablenkung des UV-Lasers am Linsenmonochromator lassen sich die Positionen der beiden Lochblenden ermitteln, bei welchen der VUV-Laserstrahl passieren kann. Die hierfür erforderliche horizontale Verschiebung der Lochblenden erfolgt dabei mit einem Manipulator und dem verschiebbaren Tisch (s. Kapitel 3.5, S. 88).

5.3 Messverfahren

Vor den eigentlichen Messungen wurde der Reaktor über mehrere Stunden langsam aufgeheizt ($\sim 100^\circ\text{C}/\text{h}$), um eine gleichmäßige und schonende Verteilung der Temperatur zu gewährleisten. Die verschiedenen Wasser- und Druckluftkühlungssysteme liefen in dieser Zeit zum Schutz der verschiedenen Bauteile (s. Kapitel 3.3.5 S. 74). Desweiteren strömte während der Aufheizphase Argon durch den Reaktor, welcher mit dem zwischen Reaktor und Vakuumpumpe befindlichen Ventil auf etwa den Druck eingestellt wurde, der auch bei der folgenden Messung vorlag. Die Temperaturen im Ofen und in der optischen Ebene wurden währenddessen ständig kontrolliert. Sobald die Temperatur in der optischen Ebene den gewünschten Wert erreichte, wurde eine Reaktionsmischung aus N_2O , H_2 und Argon vorgelegt und die Stabilisierung der Temperatur abgewartet, bevor die Messung der Wasserstoffkonzentrationsprofile schließlich begann. Die Detektion der Wasserstoffatom-LIF-Signale erfolgte dabei, wie schon in Kapitel 5.1, S. 127 beschrieben, mit einem CPM und die erhaltenen Signale wurden über einen Boxcar-Integrator zusammen mit den dazugehörigen Zeitwerten aus dem Pulsgenerator an einen Rechner zur Visualisierung und Speicherung geleitet.

Um eine gute Auflösung zu erreichen durften die zeitlichen Schrittweiten nicht zu groß gewählt werden. Dies bezieht sich vor allem auf Messungen mit höheren Wasserstoffkonzentrationen innerhalb einer Meßreihe. Eine weitere qualitative Verbesserung konnte durch Erhöhung der Mittelungen pro Messpunkt erreicht werden. Hierdurch ließ sich die Qualität des Signal-Rausch-Verhältnis dramatisch erhöhen. Da allerdings die Intensität des Nachweislasers regelmäßig nachjustiert werden mußte, was innerhalb einer Messung nicht möglich war, durfte eine einzelne Messung ein bestimmtes zeitliches Limit von etwa 30 Minuten nicht überschreiten. In

Abbildung 5.3-1 ist ein typisches Wasserstoffprofil gezeigt, wie man es bei der Reaktion zwischen elektronisch angeregtem Sauerstoff und Wasserstoff detektieren kann.

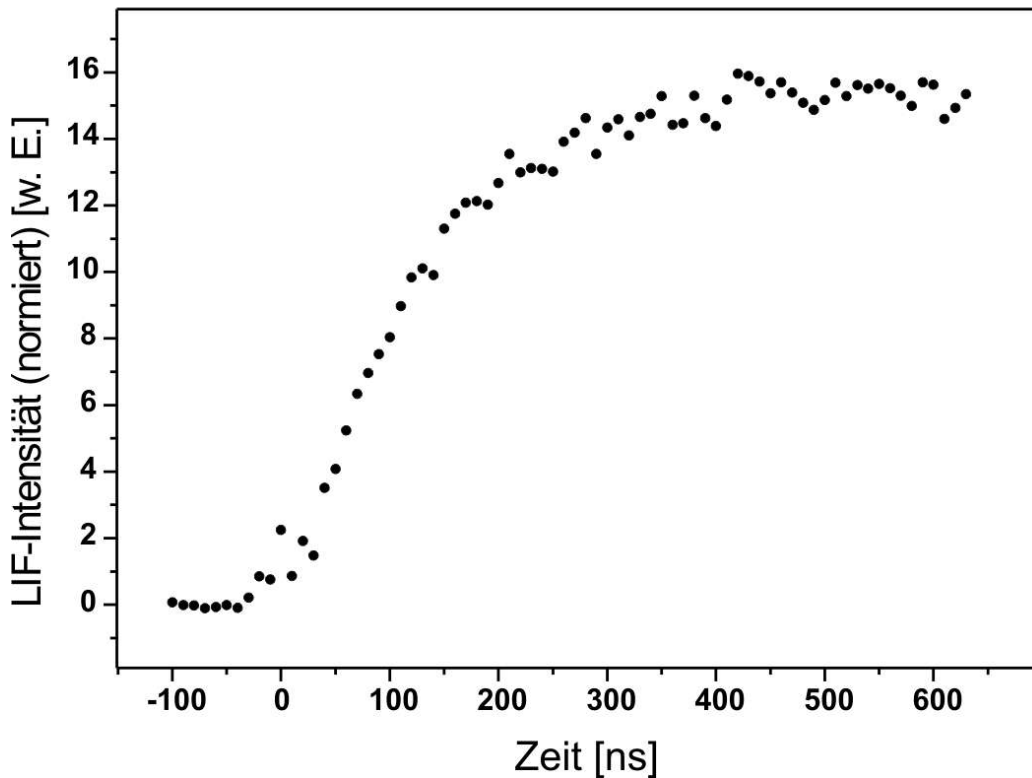


Abb. 5.3-1 Typisches Wasserstoffsignal aus der Reaktion $O(^1D) + H_2$, normiert auf Transmission und Photolyseintensität. $T = 300\text{ K}$, $p = 13,7\text{ Torr}$, $[H_2] = 7,36 \cdot 10^{16}\text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$, $[N_2O] = 8,02 \cdot 10^{15}\text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$, $[Ar] = 3,58 \cdot 10^{17}\text{ molec}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Nach Abschluß einer jeden Messung wurde das Thermoelement in die optische Ebene gebracht und nach der Stabilisierung die Temperatur kontrolliert. Daraufhin wurden die Gasflüsse für die nächste Messung eingestellt und nach erneuter Temperaturstabilisierung das Thermoelement aus der optischen Ebene entfernt um die neue Messung zu beginnen.

Eine Meßreihe besteht aus 5-6 Wasserstoffatom-Zeitprofilen, welche sich untereinander in der verwendeten Wasserstoffkonzentration unterscheiden. Den Abschluß einer jeden Meßreihe bildete eine Messung zur Bestimmung der

Diffusionskonstante k_D , die als Parameter in die Ermittlung der Anpassungsfunktion an die experimentellen Daten einfließt. Hierbei werden bei einer mittleren Wasserstoffkonzentration die H-LIF-Signale bis einige Mikrosekunden nach dem Photolysepuls aufgezeichnet. Durch Anlegen einer exponentiellen Anpassungsfunktion an die Messkurve kann dann mittels der Beziehung

$$[H]_t = [H]_{t=0} \cdot e^{(-k_D \cdot t)} \quad \text{Formel 5.3-1}$$

die Diffusionskonstante k_D bestimmt werden.

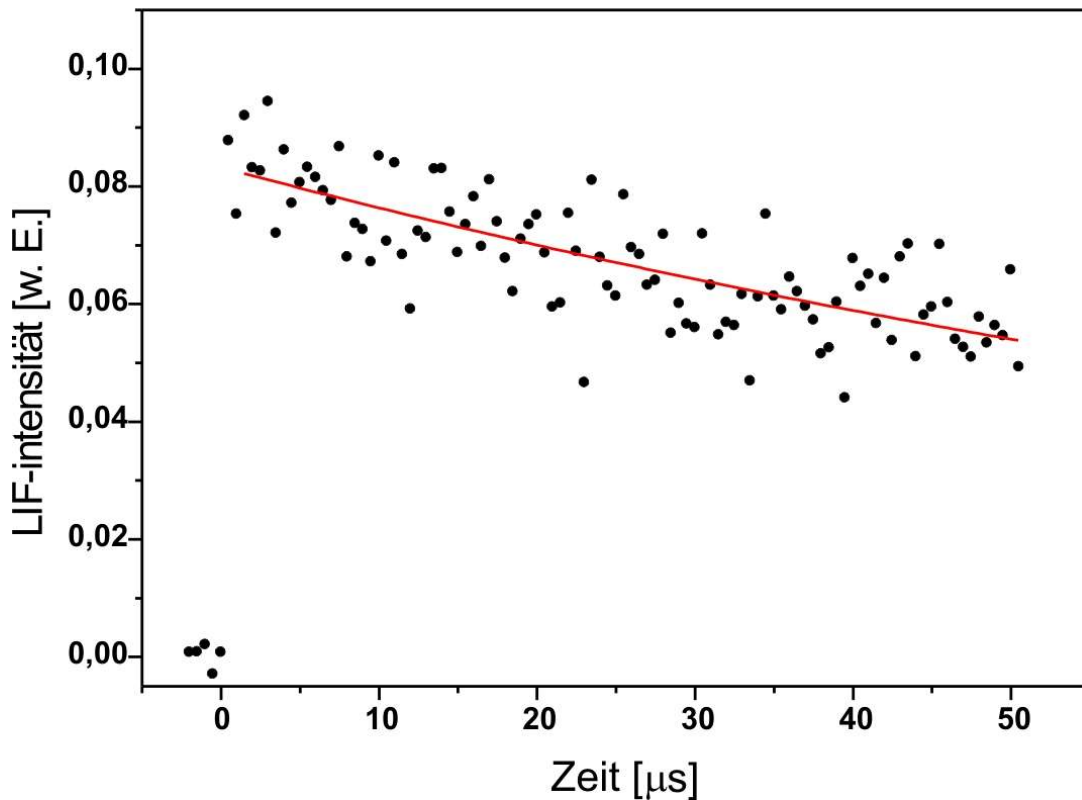


Abb. 5.3-2 Messung zur Bestimmung der Diffusionskonstante. • Experimentelle Daten, — Anpassungsfunktion nach Formel 5.3-1, $T=370$ K, $p=41,7$ Torr, $[H_2] = 6,09 \cdot 10^{16}$ molec·cm⁻³, $[N_2O] = 6,77 \cdot 10^{15}$ molec·cm⁻³, $[Ar] = 3,02 \cdot 10^{17}$ molec·cm⁻³.

In Abbildung 5.3-2 ist eine typische Messung zur Bestimmung der Diffusionskonstante k_D gezeigt.

Bei der Auswertung der Profile wurden unter Berücksichtigung fester Reaktionsparameter wie Teilchenkonzentrationen, Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeiten beteiligter Nebenreaktionen, die Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung ermittelt, aus welchen man nach Auftragen gegen die Wasserstoffkonzentration $[H_2]$ die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ bei der verwendeten Temperatur erhält.

5.4 Auswerteverfahren

Aus den in den Reaktionen verwendeten Flüssen der einzelnen Gase und dem Gesamtdruck wurden zunächst die Partialdrücke der Gase, und daraus die Konzentrationen der verschiedenen Komponenten bei der entsprechenden Temperatur errechnet. Die so erhaltenen Konzentrationen des Badgases Argon und des $O(^1D)$ -Vorläufermoleküls N_2O wurden direkt für die Ermittlung der Anpassungsfunktion an die experimentellen Daten verwendet. Die Wasserstoffkonzentration wurde im darauf folgenden Schritt für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante benötigt.

Den gegen die Zeit aufgetragenen Wasserstoff-LIF-Signalen werden unter Verwendung der in Kapitel 2.1 auf Seite 4 ermittelten Formel, welche hier in modifizierter Form nochmals gezeigt ist (Formel 5.4-1, S. 128), Funktionen angepaßt, woraus die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung erhalten werden kann. Die Konzentrationen für N_2O und Argon wurden in Einheiten von $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$ als Startparameter in die Anpassung eingesetzt. Für die Startkonzentration der $O(^1D)$ -Atome $[O]_{t=0}$ wurde davon ausgegangen, daß etwa 5% des vorhandenen N_2O photolysiert werden ($[O]_{t=0} = 0,05 \cdot [N_2O]$). Weitere Parameter für die Anpassung

waren die Geschwindigkeitskonstanten für die Abreaktion des N_2O mit elektronisch angeregtem Sauerstoff $O(^1D)$ ($k_{N_2O} = 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) und dessen Stoßdeaktivierung mit Argon ($k_Q = 5,00 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Formel 5.4-1

$$[H]_t = k_{\text{pseudo}} \cdot [O]_{t=0} \cdot A$$

$$\left[\frac{k_{OH} \cdot [H_2] - k' + k_{OH} \cdot [H_2]^2}{(k_D - k') \cdot (k_{OH} \cdot [H_2] - k')} \cdot (e^{-k' \cdot t} - 1) - \frac{[H_2]}{k_D - k_{OH} \cdot [H_2] - \left(\frac{k_D}{k_{OH} \cdot [H_2]} + 1\right) \cdot k'} \cdot (e^{-k_{OH} \cdot [H_2]}) \right] + B$$

$$k' = k_{\text{pseudo}} + k_{N_2O} \cdot [N_2O] + k_Q \cdot [Ar]$$

Die bei der Anpassung variabler Parameter waren $k_{\text{pseudo}} = k_H \cdot [H_2]$, A und B. Da die in Kapitel 2.1 ermittelte Anpassungsfunktion von absoluten Werten ausgeht, die experimentellen Daten aber in willkürlichen Einheiten vorliegen, müssen die Daten aus der Anpassung mit einem Faktor A multipliziert werden, um in eine dem Experiment angepaßte Größenordnung gebracht zu werden. Der Parameter B kompensiert minimale Abweichungen der experimentellen Werte vom Nullpunkt der Koordinate des normierten LIF-Signals.

Für eine Abschätzung der Konzentration der $O(^1D)$ -Radikale [O], welche bei der Photodissoziation von N_2O bei 193 nm gebildet werden, benötigt man neben der N_2O -Konzentration und der Laserintensität I auch den Absorptionsquerschnitt von N_2O bei 193 nm $\sigma_{N_2O}^{193nm}$. Die Ausgangsleistung des ArF-Lasers betrug etwa $100 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Konzentration der N_2O -Moleküle betrug während den Experimenten ca. $[N_2O] = 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$ und der Absorptionsquerschnitt von N_2O bei 193 nm beträgt $\sigma_{N_2O}^{193nm} = 1,21 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$. Bei einer Wellenlänge von 193 nm beträgt die Energie eines einzelnen Photons $1,03 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, woraus mit der Gesamtenergie eine Intensität von $I = 2,43 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ resultiert. Durch Multiplikation von Intensität, Konzentration und Absorptionsquerschnitt erhält man $[O] = 2,94 \cdot 10^{13} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$,

was einer Ausbeute von 0,3 % entspricht. Da die Intensität des Photolyselasers während der Messungen, aufgrund von sich bildenden Ablagerungen auf den Umlenkspiegeln, ständig abnimmt, ist die hier ermittelte $O(^1D)$ -Konzentration nur ein grober Schätzwert.

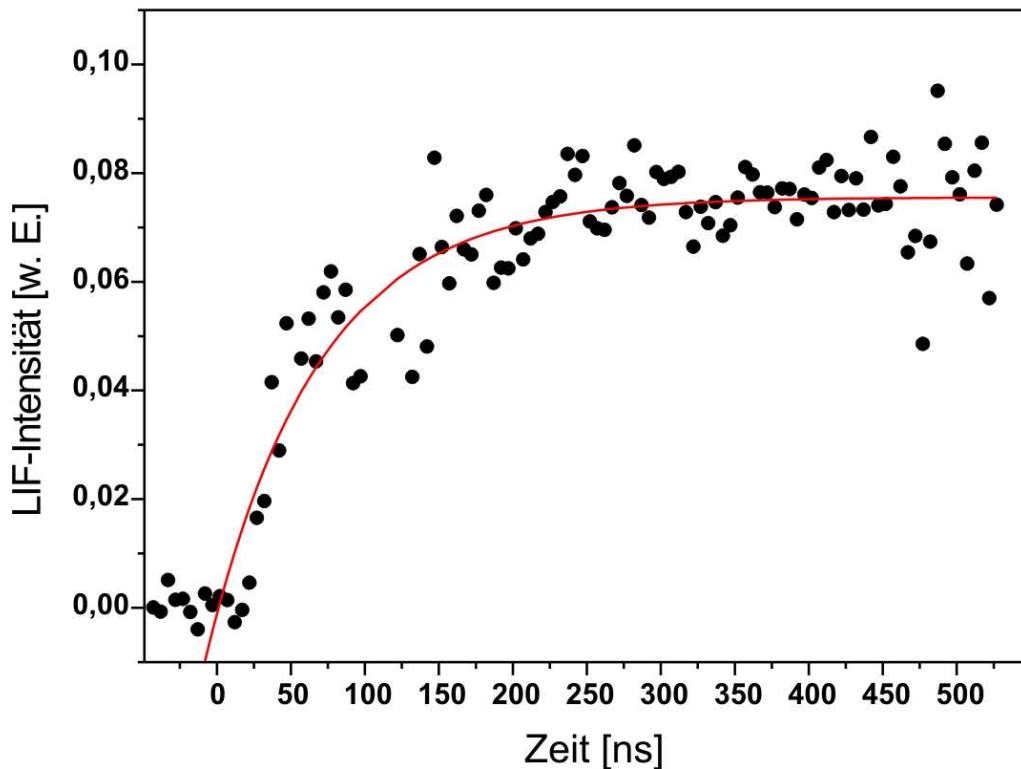


Abb. 5.4-1 Normiertes H-LIF-Profil (•) und Anpassungsfunktion (—) bei $T = 780$ K. $p_T = 43,8$ Torr; $[H_2] = 8,93 \cdot 10^{16}$ molec·cm⁻³, $[N_2O] = 9,87 \cdot 10^{15}$ molec·cm⁻³, $[Ar] = 4,43 \cdot 10^{17}$ molec·cm⁻³; $[O]_{t=0} = 4,94 \cdot 10^{14}$ molec·cm⁻³.

An dem in Abbildung 5.4-1 dargestellten Profil sollen die erhaltenen Parameter beispielhaft erörtert werden. Das Profil wurde bei einer Temperatur von 780 K und einem Gesamtdruck von 43,8 Torr aufgezeichnet. Neben den konstant gehaltenen Parametern k_{N_2O} , k_D , k_Q , k_{OH} , $[N_2O]$ und $[Ar]$ sind im Folgenden die Parameter zusammengestellt, welche für die in Abbildung 5.4-1 dargestellten Anpassungsfunktion benötigt bzw. ermittelt wurden,

$$k_{\text{N}_2\text{O}} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[\text{N}_2\text{O}] = 9,87 \cdot 10^{15} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$k_{\text{Q}} = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[\text{Ar}] = 4,43 \cdot 10^{17} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$k_{\text{D}} = 1,49 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{O}]_{t=0} = 3,0 \cdot 10^{13} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$A = 1,15 \cdot 10^{-22}$$

$$B = -0,02$$

$$k_{\text{pseudo}} = 1,35 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Die Güte der Anpassung ergibt sich zum einen durch den X^2 -Test, der ein Maß für die Streuung der experimentell gemessenen Werte um die Anpassungsfunktion darstellt, und zum anderen aus dem in Kapitel 2.2 auf Seite 16 beschriebenen Runs-Test. Während der X^2 -Test nur eine Untersuchung der Streuung darstellt, kann mit dem Runs-Test eine Überprüfung der Zufälligkeit der Abweichungen der experimentellen Daten von der Anpassungsfunktion durchgeführt werden. Je kleiner das Signal-Rausch-Verhältnis in einer Messung ist, umso wichtiger wird der Runs-Test gegenüber dem X^2 -Test da der Runs-Test unempfindlicher gegenüber Störungen

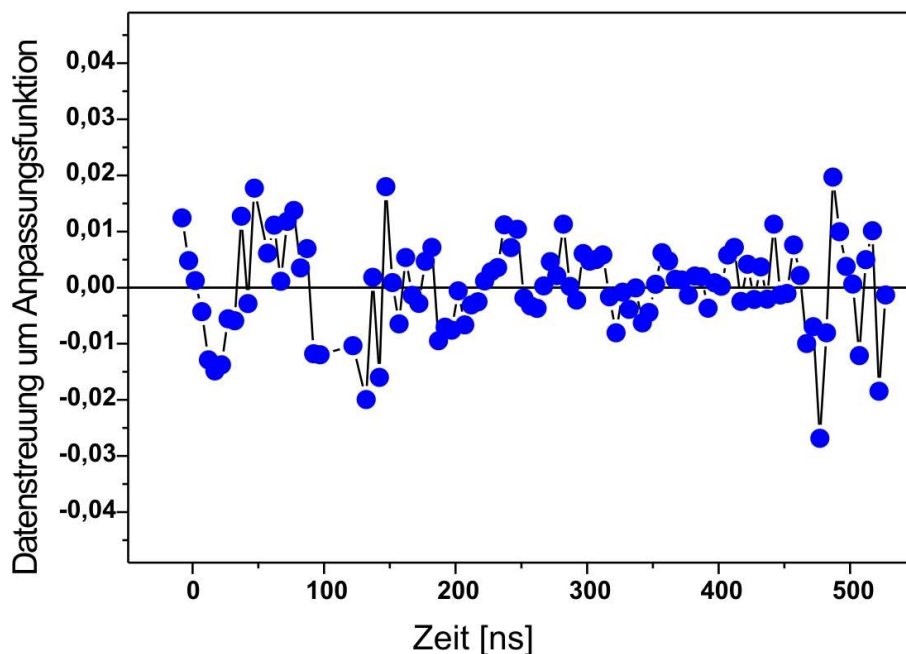


Abb. 5.4-2 Runs-Test für das in Abb. 5.4-1 dargestellte Profil. $n = 102$, $n_+ = 47$, $n_- = 55$, $r = 37$, $z = -0,57$, • experimentelle Daten, — linearisierte Anpassungsfunktion.

ist. Im vorliegenden Fall wurde $\chi^2 = 7 \cdot 10^{-5}$ und aus der in Abbildung 5.4-2 dargestellten linearisierten Streuung der experimentellen Daten um die Anpassungsfunktion $z = 0,569 \cdot \sigma$ erhalten.

Trägt man die Geschwindigkeitskoeffizienten pseudo-erster Ordnung nun gegen die verwendeten Wasserstoffkonzentrationen auf, so läßt sich mit dem in Kapitel 2.1.3, S. 13 beschriebenen Zusammenhang (Formel 2.1.3-6, S. 13) die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion für die gegebene Temperatur aus der Steigung bestimmen.

$$k_{\text{pseudo}} = k_{\text{H}} \cdot [\text{H}_2]$$

Formel 5.4-2

6 Ergebnisse

Nach Auswertung der zeitaufgelösten und normierten Wasserstoffatom-LIF-Profile, entsprechend der in Kapitel 5.4 beschriebenen Methode, erhält man einen k_{pseudo} -Graphen für die jeweiligen Temperaturen, dessen Steigung die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ bei dieser Temperatur repräsentiert. Die Fehler in den einzelnen, zu einer bestimmten Wasserstoffkonzentration gehörenden k_{pseudo} -Werte, stammen aus der in Formel 5.4-1 auf Seite 128 angegebenen Anpassungsfunktion an die experimentellen Daten.

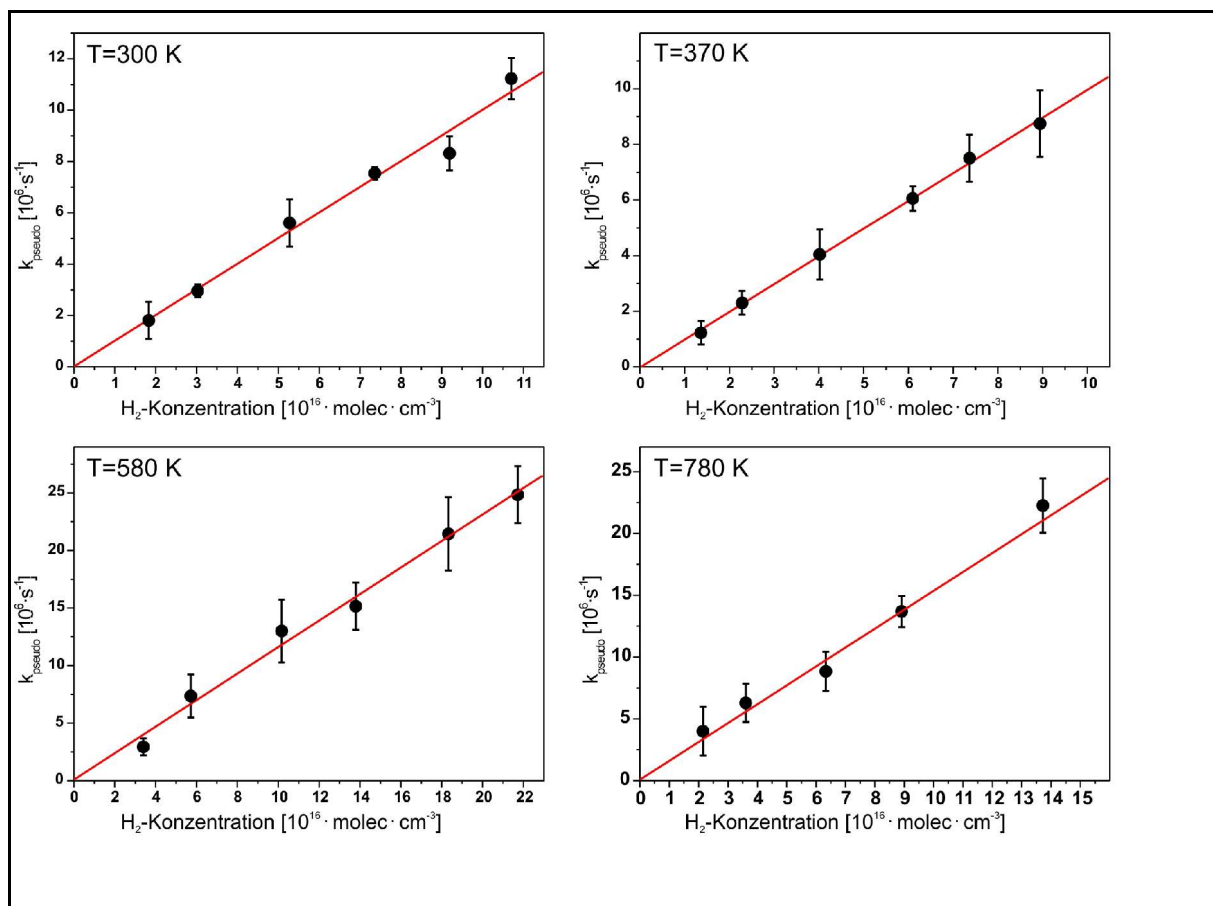


Abb. 6-1 k_{pseudo} -Graphen für verschiedene Temperaturen.

Die experimentellen Bedingungen und die aus den Steigungen, der in Abbildung 6-1 gezeigten k_{pseudo} -Graphen, können die in Tabelle 6-1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten unter Verwendung von Formel 5.4-2 auf Seite 131 erhalten werden.

| T
[K] | p
[torr] | [Ar] | [N ₂ O] | [H ₂] ^{min-max} | $k_{\text{pseudo}}^{\text{min-max}}$ | k |
|----------|-------------|--|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| | | [10 ⁻¹⁵ molec/cm ³] | | | [10 ⁶ s ⁻¹] | [10 ⁻¹⁰ molec cm ⁻³ s ⁻¹] |
| 300 | 14 | 350 | 8 | 18-107 | 1.8-11.2 | 0.99 ± 0.08 |
| 370 | 15 | 330 | 6.5 | 13-89 | 1.2-8.7 | 1.00 ± 0.02 |
| 580 | 50 | 700 | 16 | 33-217 | 2.9-24.8 | 1.15 ± 0.06 |
| 780 | 44 | 450 | 10 | 21-137 | 4.0-22.3 | 1.53 ± 0.15 |

Tab. 6-1 Experimentelle Bedingungen, k_{pseudo} -Werte und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion O(¹D) + H₂ bei verschiedenen Temperaturen.

Wie in der Tabelle 6-1 zu sehen ist, wurde der Gesamtdruck in den Messungen bei verschiedenen Temperaturen verändert. Dies diente hauptsächlich der Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnis, welches unter gegebenen Umständen stark vom Gesamtdruck abhing. Ein Einfluß des Gesamtdruckes auf die Geschwindigkeitskonstante ist aus den in Kapitel 4.2.1, auf Seite 104 genannten Gründen auszuschließen.

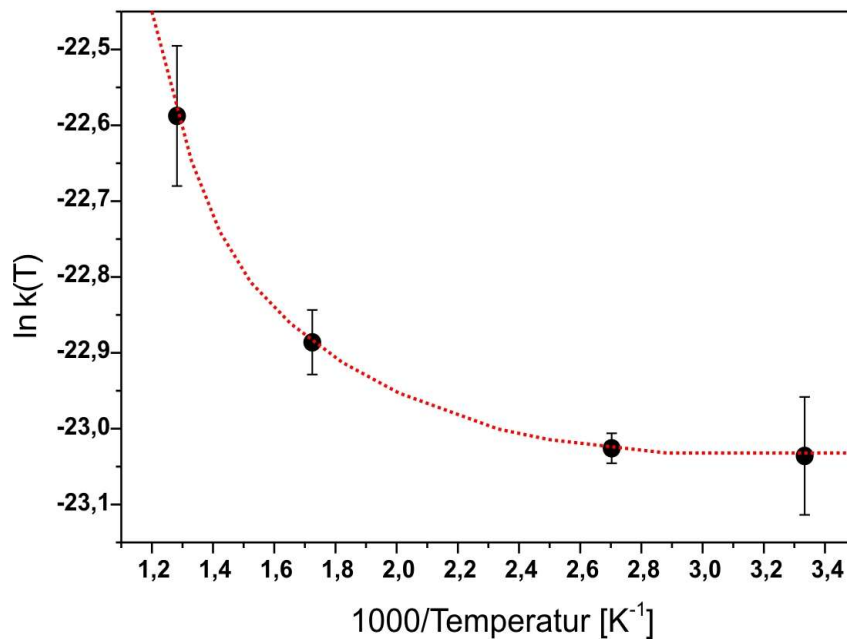


Abb. 6-2 Arrhenius-Auftragung der experimentellen Daten.
.....Verbindungsline.

Die in Abbildung 6-2 gezeigte Auftragung der ermittelten Geschwindigkeitskonstante gegen die Temperatur in einem Arrhenius-Graphen verdeutlicht das Nicht-Arrhenius-Verhalten der Reaktion, was auf eine mit der Temperatur steigende Aktivierungsenergie der Reaktion schließen lässt.

7 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hochtemperaturströmungsreaktor konzipiert und aufgebaut. Die Funktionstüchtigkeit dieses Reaktors wurde durch die vorliegenden Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ bestätigt. Sowohl die zur effizienten Optimierung der optischen Komponenten verwendeten Elemente, wie auch die Installationen, welche eine permanente Justage des Reaktors zur Kompensation thermischer Expansionen bei hohen Temperaturen ermöglichen, haben entsprechend ihrer Konzeption ohne Einschränkung funktioniert.

Durch Kombination eines laserspektroskopischen Detektionsverfahrens mit dem Hochtemperaturreaktor, wurde $k(T)$ für die Reaktion $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ im Temperaturbereich von 300-780 K untersucht. Elektronisch angeregter Sauerstoff wurde durch laserphotolytische Spaltung von Distickstoffmonoxid N_2O bei einer Wellenlänge von 193 nm dargestellt und die in der Reaktion generierten Wasserstoffatome unter Verwendung laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie bei ihrem Lyman- α -Übergang ($\lambda=121,56$ nm) detektiert. Aus den gewonnenen H-Zeitprofilen konnten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, und daraus die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bei der entsprechenden Temperatur erhalten werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung passen sehr gut mit den bislang verfügbaren experimentellen Studien bei Raumtemperatur und 1200 K überein, wie in Abbildung 7-1 auf S. 136 illustriert ist. In dieser Zusammenstellung ist auch eine Raum-temperaturmessung enthalten, welche in dem bislang von unserer Gruppe verwendeten Reaktor durchgeführt wurde, und eine Vorabbestimmung der experimentellen Bedingungen ermöglichte.

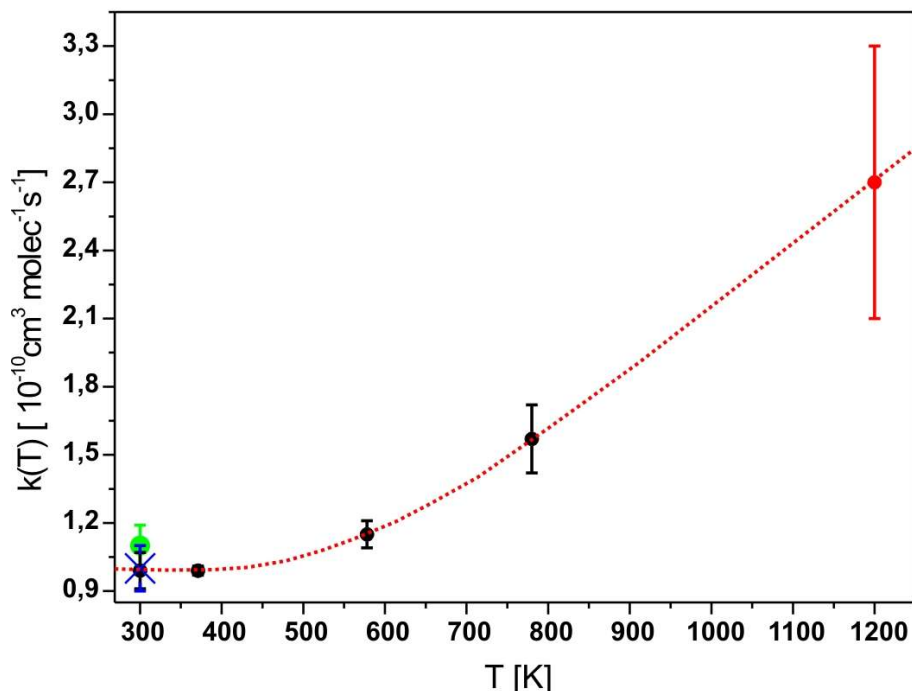


Abb. 7-1 Experimentelle Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$:
 • [TALUKDAR 96], [MATSUMI 93], [OGREN 82]; • [KOPPE 93a], diese Arbeit: × RT-Reaktor ; • HT-Reaktor;Verbindungsline.

Ein Vergleich mit neueren theoretischen Studien läßt auf einen bislang unterschätzten Beitrag der $1^1\text{A}''$ und $2^1\text{A}'$ -PES schließen, welcher ausschließlich bei höheren Temperaturen bzw. Kollisionsenergien auftritt. Keine der bisher durchgeführten theoretischen Studien konnte den Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten bei höheren Temperaturen quantitativ exakt vorhersagen. Lediglich einige der neueren Untersuchungen kommen durch Einbeziehung höher liegender PES zu Ergebnissen, deren qualitativen Tendenzen mit denjenigen übereinstimmen, die in dieser Arbeit erhaltenen wurden [SCHATZ 97], [BRANDÃO 03a]. Die QCT-Untersuchungen von Varandas et al. weisen bei höheren Temperaturen ein asymptotisches Verhalten auf, was durch die Vernachlässigung von Beiträgen höher liegender PES zu erklären ist [VARANDAS 97], [VARANDAS 00]. Aus demselben Grund weisen die Berechnungen von Lin et al. eine ähnliche, fast temperatur-unabhängige Steigung der Geschwindigkeitskoeffizienten auf [LIN 04].

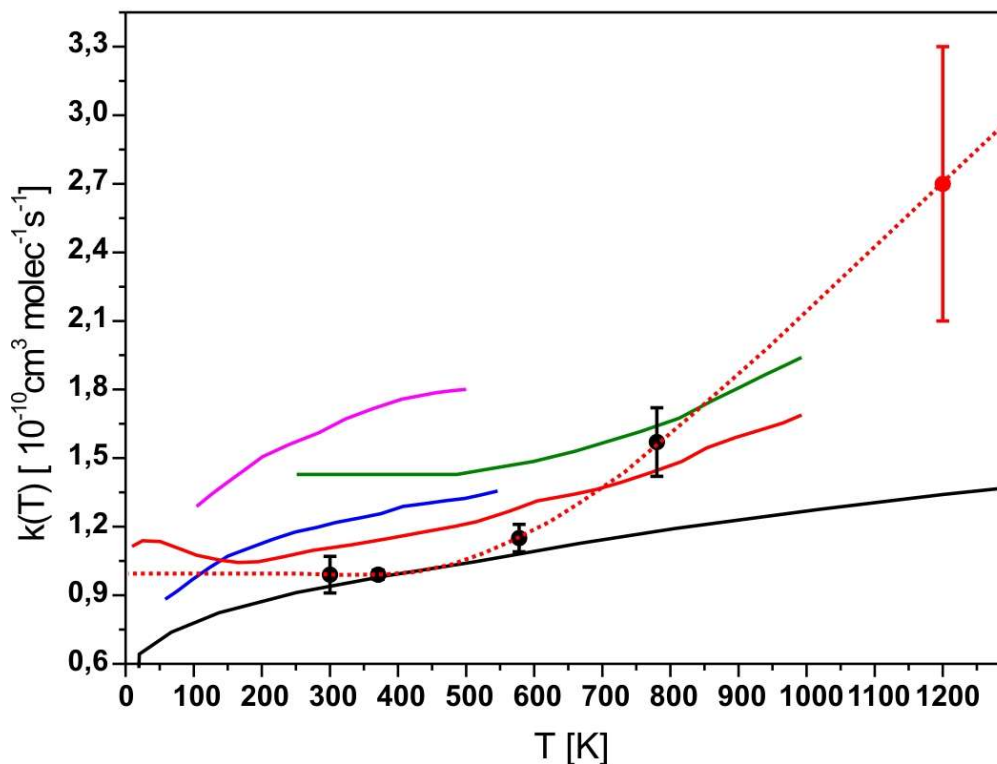


Abb. 7-2 Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ bei verschiedenen Temperaturen. Theoretische Werte — [VARANDAS 97]; — [SCHATZ 97]; — [VARANDAS 00]; — [BRANDÃO 03a] (korrigiert); — [LIN 04]; Experimentelle Werte: • [KOPPE 93a]; • diese Arbeit, Verbindungslinie.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse dieser Arbeiten mit theoretischen Daten ist in Abbildung 7-2 enthalten. Die tendenzielle Steigung der Geschwindigkeitskonstante bei höheren Temperaturen ist nur in den QCT- Studien von Brandão und Schatz erkennbar. Dieser Vergleich läßt die Vermutung zu, daß die Einflüsse der $1^1\text{A}''$ und $2^1\text{A}'$ -PES auf die Reaktion in den Untersuchungen von Schatz und Brandão korrekt identifiziert wurden, die quantitativ allerdings unterschätzt wurde.

8 Literaturverzeichnis

A

- [ADUSEI 93] A high-temperature photochemistry study of the
 $\text{H} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}$ reaction from 298 to 1192 K
G. Y. Adusei, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, S. 3456-3459
- [AEAD 04] Konstruktionsprinzipien für Mehrzonenöfen zur Kristallzucht
unter Mikrogravitations-Bedingungen
A. Aead, Dissertation, TU Freiberg, **2004**
- [ALAGIA 98] Crossed molecular beams and quasiclassical trajectory studies of
the reaction $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2(\text{D}_2)$
M. Alagia, N. Balucani, L. Cartechini, E. H. van Kleef, G. G. Volpi,
P. J. Kuntz, J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, S. 6698-6708
- [ALDEN 84] Three-photon-excited fluorescence detection of atomic hydrogen
in an atmospheric-pressure flame
M. Alden, A. L. Schawlow, S. Svanberg, W. Wendt, P. L. Zhang,
Opt. Lett., **1984**, *9*, S. 211-213
- [ALTHORPE 03] Quantum scattering calculations on chemical reactions
S. C. Althorpe, D. C. Clary, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, *54*,
S. 493-529
- [AOIZ 00] The dynamics of the $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HD}$ reaction: A quasiclassical
trajectory multisurface study
F. J. Aoiz, L. Banãres, M. Brouard, J. F. Castillo, Y. J. Herrero, *J.*
Chem. Phys., **2000**, *113*, S. 5339-5353

- [AOIZ 01a] Insertion and abstraction pathways in the reaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$
F. J. Aoiz, L. Banãres, J. F. Castillo, W. Dernzer, C. Vallance, P. Honvault, J.-M. Launay, A. J. Dobbyn, P. J. Knowles, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, S. 1729-1732
- [AOIZ 01b] The stereodynamics of the $O(^1D) + H_2$ reaction on the ground $1^1A'$ and excited $1^1A''$ potential energy surfaces
F. J. Aoiz, L. Banãres, J. F. Castillo, B. Martinez-Haya, M. P. de Miranda, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, S. 8328-8339
- [AOIZ 02a] The $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH+H$ reaction at 56 meV collision energy: A comparison between quantum mechanical, quasiclassical trajectory and crossed beam results
F. J. Aoiz, L. Banãres, J. F. Castillo, Y. J. Herrero, B. Martinez-Haya, P. Honvault, J. M. Launay, X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich, C. C. Wang, X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, S. 10692-10703
- [AOIZ 02b] A quasiclassical trajectory and quantum mechanical study of the $O(^1D) + D_2$ reaction dynamics. Comparison with high resolution molecular beam experiments
F. J. Aoiz, L. Banãres, J. F. Castillo, V. J. Herrero, B. Martinez-Haya, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, S. 4379-4385
- [ATKINS 90] *Physikalische Chemie.*
W. Atkins, 2. korr. Nachdruck der 1. Auflage, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1990**

- [ATKINSON 97] Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement VI. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry
R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Jr. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version December 2001, S. 1329-1499
- [ATKINSON 01] Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry
R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Jr. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, J. Phys. Chem. Ref. Dat., 1997, 26, S. 1329-1499
- [ATKINSON 04] Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reaction of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species
R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. A. Crowley, R. F. Jr. Hampson, R. F. Hynes, R. G. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe, Atmos. Chem. Phys., 2004, 4, S. 1461-1738

B

- [BALINT-KURTI 98] Quantum reactive scattering of O(¹D)+H₂ and O(¹D)+HD
G. G. Balint-Kurti, A. L. Gonzales, E. M. Goldfield, S. K. Gray, Faraday Discuss., 1998, 110, S. 169-183
- [BARTLETT 65a] Structure and chemistry of oxide films thermally grown on Molybdenum Silicides
R.W. Bartlett, J. W. McCamont, P. R. Gage, J. Am. Ceram. Soc., 1965, 48, S. 551-558

- [BARTLETT 65b] Oxidation of Molybdenum Silicides at High Temperatures and Low Pressures
R. W. Bartlett, P. R. Gage, Transactions of the Met. Soc. of AIME, **1965**, 233, S. 968-974
- [BAULCH 92] Evaluated kinetic data for combustion modelling
D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A- Cox, C. Easser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, J. Phys. Chem. Ref. Dat., **1992**, 214, S. 411-429
- [BAULCH 94] Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I
D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A- Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, J. Phys. Chem. Ref. Dat., **1994**, 236, S. 847-1033
- [BERG 91] The effect of reagent excitation on the dynamics of the reaction $O(^1D_2) + H_2 \rightarrow OH(X^2\Pi) + H$
P. A. Berg, J. J. Sloan, P. J. Kuntz, J. Chem. Phys., **1991**, 95, S. 8038-8047
- [BERKNER 64] The history of oxygenic concentration in the earth's atmosphere
L. V. Berkner, L. C. Marshall, Faraday Discuss, **1964**, 37, S. 122-141
- [BERZTISS 92] Oxidation of $MoSi_2$ and comparison with other silicide materials
D. A. Berztiss, R. R. Cerchiara, E. A. Gulbransen, F. S. Pettit, G. H. Meier, Mat. Sci. Eng. A, **1992**, 155, S. 165-181
- [BIRKS 91] Environmental effect during application of materials at temperatures above 1200 °C
N. Birks, F. S. Pettit, Mat. Sci. Eng., **1991**, A143, S. 187-196

- [BITTNER 88] Determination of absolute H atom concentrations in low-pressure flames by two-photon laser-excited fluorescence
J. Bittner, K. Kohse-Höinghaus, U. Meier, S. Kelm, T. Just, *Combust. Flame*, **1988**, *71*, S. 41-50
- [BOHM 94] Crystal growth by floating zone melting
J. Bohm, A. Lüdke, W. Schröder, *Handbook of Crystal Growth*, Ed. by D. T. J. Hurle, Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier Science Publisher North Holland, **1994**, *2A*, S. 213-257
- [BOETTINGER 92] Application of ternary phase diagrams to the development of MoSi₂-based materials
W. J. Boettinger, J. H. Perepezko, P. S. Frankwicz, *Mat. Sci. Eng.*, **1992**, *A155*, S. 33-44
- [BOZZELLI 94] Analysis of the reactions H + N₂O and NH + NO: Pathways and rate constants over a wide range of temperature and pressure
J. W. Bozzelli, A. Chang, A. M. Dean, *Proc. Combust. Inst.*, **1994**, *25*, S. 965-974
- [BRANDÃO 03a] Quasiclassical and capture studies on the O(¹D) + H₂ reaction using a new potential energy surface for H₂O
J. Brandão, C. M. A. Rio, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *377*, S. 523-529
- [BRANDÃO 03b] Double-valued potential energy surface for H₂O derived from accurate *ab initio* data and including long-range interactions
J. Brandão, C. M. A. Rio, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, S. 3148-3159
- [BRONSTEIN 89] Taschenbuch der Mathematik
I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, Nauka Verlag, Moskau, 24. Auflage, **1989**

- [BROUARD 02] Product state resolved dynamics of elementary reactions
M Brouard, P. O'Keeffe, C. Vallance, *J. Phys. Chem.*, **2002**, *106*,
S. 3629-3641
- [BROUARD 03] Velocity-map imaging study of the O(³P)+N₂ product channel
following 193 nm photolysis of N₂O
M. Brouard, A. P. Clark, C. Vallance, O. S. Vasylutinski, *J. Chem.*
Phys., **2003**, *119*, S. 771-780
- [BROWNSWORD 97] The dynamics of the OH + HD gas-phase reaction: absolute
reaction cross section and H/D atom product branching ratio
R. A. Brownsword, M. Hillenkamp, P. Schmiechen, H.-R. Volpp, J.
Wolfrum, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *275*, S. 325-331
- [BROWNSWORD 05] The reaction ND(a₁D) + H₂: laser spectroscopic measurement of
room-temperature rate constant and H/D atom product branching
ratio
R. A. Brownsword, T. Laurent, D. K. Maity, R. K. Vatsa, H.-R.
Volpp, *Res. Chem. Intermed*, **2005**, *31*, S. 193-203
- [BUNDSCHUH 97] Selection of materials for use at temperatures above 1500 °C in
oxidizing atmospheres
K. Bundschuh, M. Schütze, C. Müller, P. Greil, W. Heider, *Euro*
Ceramics 5, Trans Tech Publications, **1997**, *3*, S. 1564 ff.
- [BUNDSCHUH 98] Werkstoffe für Anwendungen in oxidierender Atmosphäre bei
Temperaturen von 1500 °C und darüber
K. Bundschuh, Dissertation, TU Aachen, **1998**
- [BUSS 81] Reactive scattering of O(¹D)+H₂
R. J. Buss, P. Casavechia, T. Hirooka, S. J. Siebener, Y. T. Lee,
Chem. Phys. Lett., **1981**, *82*, S. 386-391

C

- [CARROLL 01] Coriolis-Coupled quantum dynamics for $O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + H$
T. E. Carroll, E. M. Goldfield, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, S. 2251-2256
- [CASAVECHIA 00] Chemical reaction dynamics with molecular beams
P. Casavecchia, *Rep. Prog. Phys.*, **2000**, *63*, S. 355-414
- [CHEVALIER 04] Effect of microstructure on the high temperature oxidation and peeling behaviour of $MoSi_2$
S. Chevalier, F. Bernard, E. Gaffet, S. Paris, Z. A. Munir, J. P. Larpin, *Mat. Sci. Forum*, **2004**, *461-464*, S. 439-446
- [CHASE 98] NIST-JANAF Thermochemical Tables
M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Dat.*, **1998**, *Monograph 9*, S. 1-1951
- [CHOU 93] Mechanism of $MoSi_2$ pest decomprehension low temperature oxidation.
T. C. Chou, T. G. Nieh, *J. Mater. Res.*, **1993**, *8*, S. 214-226
- [COBOS 85] Theory of thermal unimolecular reactions at high pressures. II. Analysis of experimental results
C. J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *83*, S. 1010-1015
- [COHEN 91] Chemical kinetic data sheets for high temperature reactions. Part II
N. Cohen, K. R. Westberg, *J. Phys. Chem. Ref. Dat.*, **1991**, *20*, S. 1211-1311

- [COOK 92] Oxidation of MoSi₂-based composites
J. Cook, A. Khan, E. Lee, R. Mahapatra, *Mat. Sci. Eng.*, **1992**, *A155*,
S. 183-198
- [COSIC 00] Kinetics of Pb reactions with N₂O, Cl₂, HCl, and O₂ at high
temperatures
B. Cosic, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, S. 5517-5524
- [COSIC 03] Wide temperature range kinetics of the reaction of Cu with Cl₂ and
N₂O and of CuCl with Cl₂
B. Cosic, D. P. Belyung, J. Hranisavljevic, A. Fontijn, *J. Phys.
Chem.*, **2003**, *107*, S. 9132-9136

D

- [DAI 97] Quantum state-resolved dynamics study for the reaction
O(¹D) + H₂ → OH + H(J = 1)
J. Dai, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, S. 4934-4942
- [DAVIDSON 78] Rate constants for the deactivation of O(¹D) by Xe, Kr and Ar over
the range of 110-330 K
J. A. Davidson, H. I. Schiff, T. J. Brown, G. E. Streit, C. J. Howard, *J.
Chem. Phys.*, **1978**, *69*, S. 1213-1215
- [DEMORE 97] Chemical kinetics and photochemical Data for use in stratospheric
modelling
W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J.
Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina,
JPL publication 97-4, NASA-Jet Propulsion Laboratory, **1997**

- [DIAU 95] Theoretical study of H(D)+N₂O: effects of pressure, temperature and quantum mechanical tunneling on H(D)-atom decay and OH(D)-radical production
E. W. G. Diau, M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, S. 6589-6594
- [DOBBYN 97] A comparative study of methods for describing non-adiabatic coupling: diabatic representation of the (¹Σ⁺, ¹Π)Π HOH and HHO conical intersections
A. J. Dobbyn, P. J. Knowles, *Mol. Phys.*, **1997**, *91*, S. 1107-1123
- [DOBBYN 98] Nearside-farside analysis of state-selected differential cross sections for the reaction F + H₂(v_i=0, j_i, m_i) → FH(v_f, j_f, m_f) + H
A. J. Dobbyn, P. McCabe, J. N. L. Connor and J. F. Castillo, *Faraday Discuss.*, **1998**, *110*, S. 1-3
- [DONOVAN 70] Reactions of oxygen atoms, Part II. Relative rate data for the quenching of O(2¹D₂) using the radical as a spectroscopic marker
R. J. Donovan, D. Husain, L. J. Kirsch, *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, *6*, S. 488-490
- [DOROSHENKO 92] Quenching mechanisms for electronically excited species in partially dissociated air
V. M. Doroshenko, N. N. Kudryavtsev, V. V. Smetanin, *High Energy Chem.*, **1992**, *26*, S. 227-230
- [DRAPER 81] Applied Regression Analysis, 2nd edition
N. R. Draper, H. Smith, John Wiley & Sons, New York, **1981**, chapter 3, S. 153-162
- [DRUKKER 99] Quantum scattering study of Coriolis and non-adiabatic coupling effects in O(¹D) + H₂ → OH + H
K. Drukker, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, S. 2451-2463

[DUBEY 97] Isotope specific kinetics of hydroxyl radical (OH) with water (H₂O): testing models of reactivity and atmospheric fractionation
M. K. Dubey, R. Mohrschladt, N. M. Donahue, J. G. Anderson, J. Phys. Chem., **1997**, *101*, S. 1494-1500

[DURAND 85] An ab initio description of the excited states of the reaction O(³P, ¹D)+H₂ → OH(²P, ²S⁺)+H. An attempt to describe several potential energy surfaces with constant accuracy
G. Durand, X. Chapuisat, Chem. Phys., **1985**, *96*, S. 381-407

F

[FELDER 91] The photoreaction N₂O → O(¹D) + N₂(¹Σ) at 193 nm studied by photofragment translational spectroscopy
P. Felder, B.-M., Haas, J. R. Huber, Chem. Phys. Lett., **1991**, *186*, S. 177-182

[FERNANDEZ 98] Kinetics of the reactions of N(⁴S) atoms with O₂ and CO₂ over wide temperature ranges
A. Fernandez, A. Goumri, A. Fontijn, J. Phys. Chem., **1998**, *102*, S. 168-172

[FERNANDEZ 01] The N(⁴S) + N₂O(X¹Σ) reaction
A. Fernandez, A. Fontijn, Int. J. Chem. Kin., **2001**, *33*, S. 387-389

[FITZER 56] Molybdändisilizid als Hochtemperaturwerkstoff
E. Fitzer, 2. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol, **1956**, S. 56-79

- [FLOREA 97] MoSi₂ self-purification through high-temperature synthesis
O. Florea, N. Angelascu, Euro Ceramics 5, Trans Tech Publications, 1997, 2, S. 807 ff.
- [FONTIJN 79] Factors affecting the accuracy of rate coefficients of metal atom oxidation reactions in heated flow tubes
A. Fontijn, W. Felder, J. Phys. Chem., 1979, 83, S. 24-30
- [FONTIJN 92] Homogeneous kinetics of metal species over wide temperatures: Techniques, Measurements and correlations
A. Fontijn, P. M. Futerko, GAS PHASE METAL REACTIONS, Elsevier Science Publisher, 1992, S. 93-120
- [FONTIJN 00] Kinetics of the O(³P) + N₂O reaction. 1. Direct measurements at intermediate temperatures
A. Fontijn, A. Goumri, A. Fernandez, J. Phys. Chem., 2000, 104, S. 6003-6012
- [FRIATEC 96] FRIALIT-DEGUSSIT-Oxidkeramik: Die Produkte, deren Eigenschaften und Einsatzgebiete
Friatec Altiengesellschaft, Division Frialit-Degussit, 1996

G

- [GLASSMAN 00] Combustion
I. Glassman, Academic Press, New York, 2000
- [GRAY 98] Quantum dynamics with real wave packets, including application to three dimensional (J = 0)D + H₂ → HD + D reactive scattering
S. K. Gray, G. G. Balint-Kurti, J. Chem. Phys., 1998, 108, S. 950-962

- [GRAY 00] Probing the effect of the H₂ rotational state in
O(¹D) + H₂O → OH + H: Theoretical dynamics including non-
adiabatic effects and a crossed molecular beam study
S. K. Gray, G. G. Balint-Kurti, G. C. Schatz, J. J. Lin, X. Liu, S.
Harich, X. Yang, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, S. 7330-7344
- [GRAY 99a] Quantum wave packet study of nonadiabatic effects in
O(¹D) + H₂ → OH + H
S. K. Gray, C. Petrongolo, K. Drukker, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.*,
1999, *103*, S. 9448-9459
- [GRAY 99b] Helicity decoupled quantum dynamics and capture model cross
sections and rate constants for O(¹D) + H₂ → OH + H
S. K. Gray, E. M. Goldfield, G. C. Schatz, G.-G. Balint-Kurti, *Phys.*
Chem. Chem. Phys., **1999**, *1*, S. 1141-1148
- [GREENWOOD 90] Chemie der Elemente
N. N. Greenwood, A. Earnshaw, 1. korr. Nachdr. der 1. Aufl.,
Weinheim, Basel, Cambridge, New York, VCH, **1990**

H

- [HANF 01] Chlorine atom spin-orbit branching ratios and total absolute
reaction cross sections for the H + DCl → HD + Cl reaction
A. Hanf, A. Lauter, D. Suresh, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, *Chem.*
Phys. Lett., **2001**, *340*, S. 71-76

- [HANKEL 00] Quantum mechanical calculation of product state distributions for the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ reaction on the ground electronic state surface
M. Hankel, G. G. Balint-Kurti, S. K. Gray, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, S. 9658-9667
- [HANKEL 01] Quantum mechanical calculations of reaction probabilities and branching ratios for the $O(^1D) + HD \rightarrow OH(OD) + D(H)$ reaction on the X^1A' and $1^1A''$ adiabatic potential energy surface
M. Hankel, G. G. Balint-Kurti, S. K. Gray, *J. Phys. Chem.*, **2001**, *105*, S. 2330-2339
- [HEIDNER 73] Electronically excited oxygen atoms $O(2^1D_2)$. A time resolved study of the collisional quenching by the gases H_2 , D_2 , NO , N_2O , CH_4 and C_3O_2 using atomic absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet
R. F. Heidner III, D. Hussain, *Int. J. Chem. Kin.*, **1973**, *52*, S. 819-831
- [HO 96] A global H_2O potential energy surface for the reaction $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$
T.-S. Ho, T. Hollenbeek, H. Rabitz, L. B. Harding, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, S. 10472-10486
- [HONVAULT 01] A quantum mechanical study of the dynamics of the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ insertion reaction
P. Honvault, J.-M. Launay, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, S. 1057-1059
- [HOPPER 84] Ab initio multiple root optimization MCSCF Study of the $C_{\infty v}/C_s$ excitation spectra and potential energy surface of N_2O
D. G. Hopper, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, S. 4290-4316

- [HRANISAVLJEVIC 97] Kinetics of ground state Cd reactions with Cl_2 , O_2 and HCl over wide temperature ranges
J. Hranisavljevic, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, S. 2323-2326
- [HSU 99a] Reaction dynamics study of $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. I. The insertion pathway
Y.-T. Hsu, K. Liu, L. A. Pederson, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, S. 7921-7929
- [HSU 99b] Reaction dynamics study of $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$. II. Effects of excited surfaces
Y.-T. Hsu, K. Liu, L. A. Pederson, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, S. 7931-7944

I

- [ISHIDA 98] Monte Carlo sampling methods for the determining potential energy surfaces using Shepard interpolation. The $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ system
T. Ishida, G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *298*, S. 285-292

J

- [JOHNSTON 87] Isotopic variants of the $\text{H} + \text{H}_2$ reaction. 1. Total reaction cross sections of the $\text{H} + \text{D}_2$ and $\text{H} + \text{HD}$ reactions as a function of relative energy
G. W. Johnston, B. Katz, K. Tsukiyama, R. Bersohn, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, S. 5445-5451
- [JUG 78] Bond order orbitals and eigenvalues
K. Jug, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, S. 6581-6586

K

- [KANTHAL 94] KANTHAL SUPER – Electric Heating Element Handbook
Hallstahammar, Sweden, **1994**
- [KEE 03] Chemically Reacting Flow, Theory & Practice
R. J. Kee, M. E. Coltrin, P. Glarborg, Wiley-Interscience, Hoboken,
New Jersey, **2003**
- [KO 90] Rate coefficients for the H + NH₃ reaction over a wide temperature
range
T. Ko, P. Marshall, A. Fontijn, J. Phys. Chem., **1990**, 94, S. 1401-1404
- [KO 91] Kinetics of the O(³P) + C₆H₆ reaction over a wide temperature
range
T. Ko, G. Y. Adusei, A. Fontijn, J. Phys. Chem., **1991**, 95, S. 8745-
8749
- [KOPPE 93a] Absolute rate constants and reactive cross sections for the
reactions of O(¹D) with molecular hydrogen and deuterium
S. Koppe, T. Laurent, P. D. Naik, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, Chem.
Phys. Lett., **1993**, 214, S. 546-552
- [KOPPE 93b] Spektroskopische Untersuchungen der Bildung von Wasserstoff-
atomen aus Reaktionen von Hydroxylradikalen bei hohen Stoß-
energien
S. Koppe, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**

- [KÖBEL 04] MoSi₂-Al₂O₃ elektroconductive ceramic composite
S. Köbel, J. Plüschke, U. Vogt, T. J. Graule, *Ceram. Int*, **2004**, 30,
S. 2106-2110
- [KUCHLING 99] Taschenbuch der Physik
H. Kuchling, Fachbuchverlag Leipzig, 16. Auflage, **1999**
- [KUNTZ 88] A multisurface DIM trajectory study of the reaction
 $O(^1D_g) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow OH(X^2\Pi) + H(^2S)$
P. J. Kuntz, B. I. Niefer, J. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88,
S. 3629-3637

L

- [LAURENT 95] Absolute rate constants, reactive cross sections and isotopic
branching ratio for the reaction of O(¹D) with HD
T. Laurent, P. D. Naik, H.-R. Volpp, T. Arusi-Parpar- J. Wolfrum,
Chem. Phys. Lett., **1995**, 236, S. 343-349
- [LEE 99] Effect of reagent rotation in O(¹D) + H₂(v = 0, j): A sensitive probe
of the accuracy of the ab initio excited surfaces
S.-H. Lee, K. Liu, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, S. 4351-4352
- [LIU 00] A quantum state-resolved insertion reaction:
 $O(^1D) + H_2(J = 0) \rightarrow OH(^2\Pi, v, N) + H(^2S)$
X. Liu, J. J. Lin, S. A. Harich, G. C. Schatz, X. Yang, *Science*, **2000**,
289, S. 1536-1538

- [LIU 01a] Crossed-beam studies of neutral reactions: State specific differential cross sections
K. Liu, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2001**, *52*, S. 139-164
- [LIU 01b] State-to-state dynamics for $O(^1D) + D_2O \rightarrow D + D$: Evidence for a colinear abstraction mechanism
X. Liu, S. A. Harich, X. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, *86*, S. 408-411
- [LIU 02] Effect of a single quantum rotational excitation on state-to-state dynamics of the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ reaction
X. Liu, C. C. Wang, S. A. Harich, X. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*, S. 133201-1-133201-4
- [LIN 04] Quantum integral cross-section and rate constant of the $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$ reaction on a new potential energy surface
S. Y. Lin, H. Guo, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *385*, S. 193-197
- [LOEWENSTEIN 71] Relative quenching rates of $O(^1D)$ by CO_2 , N_2 , O_2
M. Loewenstein, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, S. 2282-2283
- [LOHNFELD 01] Untersuchung der Eigenschaften von $MoSi_2$ -Kompositen in korrosiven und oxidativen Atmosphären
S. Lohnfeld, M. Schütze, Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., Projekt-Nr. 03 N 2015 C1, Abschlussbericht, **2001**

M

- [MAHMUD 87] A high-temperature photochemistry kinetics study of the reactions of $O(^3P)$ atoms with acetylene from 290 to 1510 K
K. Mahmud, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, S. 1918-1921

- [MAHMUD 90] A high temperature photochemical kinetics study of the O+HCl reaction from 350 to 1480 K
K. Mahmud, J.-S. Kim, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, S. 2994-2998
- [MASSALSKI 90] Binary Alloy Phase Diagrams
T. B. Massalski (Hrsg.), Second Edition, Am. Soc. Metals, Metals Park/Ohio, **1990**
- [MARANGOS 90] Broadly tunable VUV radiation source employing resonant enhanced sum-difference frequency mixing in krypton
J. P. Marangos, N. Shen, H. Ma, M. H. R. Hutchinson, J. P. Connerade, *Opt. Soc. Am.*, **1990**, *7*, S. 1254-1263
- [MARSHALL 86] An HTP kinetics study of the reaction between ground-state H atoms and NH₃ from 500 to 1140 K
P. Marshall, A. Fontijn, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, S. 2637-2643
- [MARSHALL 89] High-temperature photochemistry kinetics studies of the reactions of H(1²S) and D(1²S) with N₂O
P. Marshall, T. Ko, A. Fontijn, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, S. 1922-1927
- [MATSUMI 92] Dynamics of the O(¹D) + H₂ and D₂: Isotopic branching ratios and translational energy distribution
Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, S. 10622-10626
- [MATSUMI 93] Isotopic branching ratios and translational energy release of H and D atoms in reaction of O(¹D) atoms with alkylchlorides
Y. Matsumi, K. Tonokura, Y. Inagaki, M. Kawasaki, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, S. 6821-6826

- [MATSUMI 96] Translational relaxation and electronic quenching of hot O(¹D) by collisions with N₂
Y. Matsumi, A. M. S. Chowdhury, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, S. 7036-7044
- [MCKAY 36] Corrosion resistance of metals and alloys
R. J. McKay, R. Worthington, Reinhold Pub. Corp. (New York), **1936**, S. 277
- [MEAGHER 00] Kinetics of the O(³P)+N₂O reaction. 2. Interpretation and recommended rate coefficients
N. E. Meagher, W. R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, S. 6013-6031
- [MEBEL 96] Theoretical study of reactions of N₂O with NO and OH radicals
A. M. Mebel, M. C. Lin, K. Morokuma, C. F. Melius, *Int. J. Chem. Kin.*, **1996**, *28*, S. 693-703
- [MEIER 86] State selective population of H₂(v'' = 1, J'' = 1) and D₂(v'' = 1, J'' = 2) and rotational relaxation in collisions with H₂, D₂ and He
W. Meier, G. Ahlers, H. Zacharias, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, S. 2599-2608
- [MELSHEIMER 96] Oxidationsverhalten der Disilizide TiSi₂ und MoSi₂ als Struktur- und Beschichtungswerkstoffe bei hohen Temperaturen
S. Melsheimer, Dissertation, Universität Hamburg, **1996**
- [MELSHEIMER 97] Oxidation of the Intermetallics MoSi₂ and TiSi₂ - A Comparison
S. Melsheimer, M. Fietzek, V. Kolarik, A. Rahmel, M. Schütze, *Ox. Met.*, **1997**, *47*, S. 139-203

- [MENDENHALL 84] Mathematical Statistics with Applications
W. Mendenhall, R. Scheadder, D. Wackerly, Duxbury Press,
Boston, Massachusetts, **1986**
- [MICKULECKY 92] The influence of vibrational and translational motion on the
reaction dynamics of $O(^1D) + H_2(^1\Sigma_g^+, v)$
K. Mickulecky, K.-H. Gericke, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*,
S. 7490-7499
- [MURRELL 84] Molecular Potential Energy Functions
J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farentas, P. Huxley, A. J. C. Varandas,
J. Wiley and Sons, Chichester, **1984**

N

- [NAKAYAMA 03] Quantum yield for $N(^4S)$ production in the ultraviolet photolysis
of N_2O
T. Nakayama, K. Takahashi, Y. Matsumi, N. Taniguchi, S.
Hayashida, *J. Geophys. Res.*, **2003**, *108*, S. 1-7
- [NAUDET 99] A high temperature chemical kinetics study of the O_2 dissociation
and the O atoms recombination by ARAS
V. Naudet, S. Abid, C. E. Paillard, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *96*,
S. 1123-1145
- [NICOLET 75] Stratospheric ozone – introduction to its study
M. Nicolet, *Rev. Geophys.*, **1975**, *13*, S. 593-636

[NISHIDA 04] Formation of O(³P) atoms in the photolysis of N₂O at 193 nm and O(³P) + N₂O product channel in the reaction of O(¹D) + N₂O
S. Nishida, K. Takahashi, Y. Matsumi, N. Taniguchi, Hayashida, J. Phys. Chem., **2004**, *108*, S. 2451-2456

[NOXON 70] Optical Emission from O(¹D) and O₂(b¹Σ_g) in ultraviolet photolysis of O₂ and CO₂
J. F. Noxon, J. Chem. Phys., **1970**, *52*, S. 1852-1873

O

[OGREN 82] Flash photolysis of O₃ in O₂ and O₂+H₂ mixtures. Kinetics of O₂(¹Σ_g⁺) + O₃ and O(¹D) + H₂ reactions
P. J. Ogren, T. J. Sworski, C. J. Hochanadel, J. M. Cassel, J. Phys. Chem., **1982**, *86*, S. 238-242

[OKABE 78] Photochemistry of small molecules
H. Okabe, Wiley & Sons, New York, **1978**

P

[PARASKEVOPOULOS 71] Relative rate of deactivation of O(¹D₂) by molecular oxygen
G. Paraskevopoulos, K. F. Preston, J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., **1971**, *54*, S. 3907-3912

[PARASKEVOPOULOS 71] Relative rate of deactivation of O(¹D₂) by molecular oxygen
G. Paraskevopoulos, K. F. Preston, J. Cvetanovic, J. Chem. Phys., **1971**, *54*, S. 3907-3912

- [PARK 89] The time evolution of the velocity distribution of hydrogen atoms in a bath gas
J. Park, N. Shafer, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **1989**, *91*, S. 7861-7871
- [PENG 96] Reaction of $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$. A three-dimensional quantum dynamics study
T. Peng, D. H. Zhang, J. Z. H. Zhang, R. Schinke, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *248*, S. 37-42
- [POLYANSKY 94] A spectroscopically determined potential energy surface for the ground state of $H_2^{16}O$: A new level of accuracy
O. L. Polyansky, P. Jensen, J. Tennyson, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, S. 7651-7657

R

- [RANSOME 82] Abstraction vs insertion in $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$
S. W. Ransome, J. S. Wright, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, S. 6346-6348
- [ROOSE 78] Decomposition of NO in the presence of NH_3
T. R. Roose, R. K. Hanson, C. H. Kruger, *Proc. Int. Symp. Shock Tubes and Waves*, **1978**, *11*, S. 245ff.

S

- [SAMSONOW 74] Hochtemperaturoxidation der Chrom-, Molybdän- und Wolframdisilizide in Sauerstoff
G. W. Samsonow, W. A. Lawrenko, L. A. Glebow, *Rev. Int. Htes. Temp. et Refract.*, **1974**, *11*, S. 205-213

- [SCHATZ 97] A global A-state potential surface for H₂O: Influence of excited state on the O(¹D) + H₂ reaction
G. C. Schatz, A. Papioannou, L. A. Pederson, L. S. Harding, T. Hollebeek, T.-S. Ho, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, S. 2340-2350
- [SCHLICHTING 78] Molybdändisilizid als Komponente moderner Hochtemperaturverbundwerkstoffe
J. Schlichting, *High Temp. High Press.*, **1978**, *10*, S. 241-269
- [SHI 90] Kinetic studies of the deactivation of O₂(¹Σ_g⁺) and O(¹D)
J. Shi, J. R. Barker, *Int. J. Chem. Kin.*, **1990**, *22*, S. 1283-1301
- [SIEGEL 56] Nonparametric Statistics for the Behavioural Science
S. Siegel, New York, Mc Graw-Hill Book Company, **1956**, S. 111-116
- [SKOUTERIS 00] ABC: A quantum reactive scattering programm
D. Skouteris, J. F. Castillo, D. E. Manolopoulos, *Comp. Phys. Comm.*, **2000**, *133*, S. 128-135
- [SOMMAVILLA 04] Photoabsorptions-, Photoionisations- und Photoelektronenspektroskopie von Atomen und kleinen Molekülen im VUV-Bereich
M. Sommavilla, Dissertation, ETH Zürich, **2004**

[STIEF 75] A flash photolysis-resonance fluorescence study of the formation of O(¹D) in the photolysis of water and the reaction of O(¹D) with H₂, Ar and He
L. J. Stief, W. A. Payne, B. Klemm, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, S. 4000-4008

[SUMATHI 90] The theoretical study of the H₂+NO and related reactions of [H₂NO] isomers
R. Sumathi, D. Sengupta, *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, S. 3175-3183

T

[TAKASHARA 99] Production of SiO and Si(³P) atom in the reaction of silane with O(¹D)
A. Takashara, A. Tezaki, H. Matsui, *J. Phys. Chem.*, **1999**, *103*, S. 1315-1320

[TAKAYANAGI 02] Nonadiabatic quantum reactive scattering calculations for the O(¹D) + H₂, D₂ and HD reactions on the lowest three potential energy surfaces
T. Takayanagi, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, S. 2439-2446

[TALUKDAR 96] Rate coefficients for O(¹D) + H₂, D₂, HD reactions and H atom yield in O(¹D) + HD
R. K. Talukdar, A. R. Ravishankara, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *253*, S. 177-183

[TRUNG 75] A shock tube study of the thermal decomposition of nitric oxide
Q. L. Trung, D. Mackay, A. Hirata, O. Trass, *Combust. Sci. Technol.*, **1975**, *10*, S. 155-162

- [TSANG 86] Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds
W. Tsang, R. F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Dat.*, **1986**, *15*, S. 1087-1279
- [TSANG 91] Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO₂, HCN and N₂O
W. Tsang, J. T. Herron, *J. Phys. Chem. Ref. Dat.*, **1991**, *20*, S. 609-663
- [TULLY 74] Collision complex model for spin forbidden reactions: Quenching of O(¹D) by N₂
J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *61*, S. 61-68
- [TULLY 75] Reaction of O(¹D) with atmospheric molecules
J. C., Tully, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, S. 1893-1898

V

- [VARANDAS 96] Energy switching approach to potential surfaces: An accurate single-valued function for the water molecule
A. J. C. Varandas, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, S. 3524-3531
- [VARANDAS 97] Cross sections and rate constants for the O(¹D) + H₂ reaction using a single-valued energy switching potential energy surface
A. J. C. Varandas, A. I. Voronin, A. Riganelli, P. J. S. B. Caridade, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *278*, S. 325-332

- [VARANDAS 00] Is there a barrier for the C_{2v} insertion reaction in $O(^1D) + H_2$. A test dynamics study based on two-valued energy-switching potential energy surfaces
A. J. C. Varandas, A. I. Voronin, P. J. S. B. Caridade, A. Riganelli, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 331, S. 331-338
- [VDI 63] VDI-Wärmeatlas – Berechnungsblätter für den Wärmeübergang
Verein deutscher Ingenieure – Verfahrenstechnische Gesellschaft
im VDI, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, **1963**
- [VASUDÉVAN 92] A comparative overview of molybdenum disilicide composites
A. K. Vasudévan, J. J. Petrovic, *Mat. Sci. Eng.*, **1992**, A155, S. 1-17

W

- [WALCH 88] An improved long range potential for $O(^1D) + H_2$
S. P. Walch, L. B. Harding, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, S. 7653-7661
- [WALTER 01] Konstruktionsprinzipien für Kristallzüchtungsöfen unter Mikrogravitationsbedingungen
G. Walter, Forschungsbericht für die Volkswagenstiftung, TU Bergakademie Freiberg, **2001**
- [WARD 67] Optical third-harmonic generation in gases
J. F. Ward, G. H. C. New, *Phys. Rev. Lett.*, **1967**, 19, S. 556-559
- [WARD 69] Optical third-harmonic generation in gases by a focused laser beam
J. F. Ward, G. H. C. New, *Phys. Rev.*, **1969**, 185, S. 57-72

- [WAYNE 91] Chemistry of Atmospheres
R. P. Wayne, Oxford Science Publications, 1991
- [WELLS 86} Structural Inorganic Chemistry
A. F. Wells, Oxford University Press, Oxford, 5. korr. Aufl., 1986
- [WHITLOCK 82] Quasiclassical trajectory investigation of the reaction $O(^1D) + H_2$
P. A. Whitlock, J. T. Muckeman, E. R. Fisher, J. Chem. Phys., 1982,
76, S. 4468-4489
- [WIESENFELD 82] Atmospheric chemistry involving electronically excited oxygen
J. R. Wiesenfeld, Acc. Chem., 1982, 15, S. 110-116
- [WINE 81] Kinetics of $O(^1D)$ interactions with the atmospheric gases N_2 , N_2O ,
 H_2O , H_2 , CO_2 and O_3
P. H. Wine, A. R. Ravishankara, Chem. Phys. Lett., 1981, 77,
S. 103-109
- [WOOLDRIDGE 94] A shock tube study of the $OH + OH \rightarrow H_2O + O$ reaction
M. S. Wooldridge, R. K. Hanson, C. T. Bowman, Int. J. Chem.
Kin.Int., 1994, 26, S. 389-401

Y

- [YARWOOD 91] Direct rate constant measurements for the reaction
 $O + NO + Ar \rightarrow NO_2 + Ar$ at 300 - 1341 K
G. Yarwood, J. W. Sutherland, M. A. Wickramaaratchi, R. B.
Klemm, J. Phys. Chem., 1991, 95, S. 8771-8775

- [YOUNG 68] Reaction and deactivation of O(¹D)
R. A. Young, G. Black, J. Chem. Phys., **1968**, *49*, S. 4758-4768

Z

- [ZHANG 99] Synthesis of Mo(Si,Al)₂ alloy by reactive hot pressing at low temperatures for a short time
G.-J. Zhang, X.-M. Yue, T. Watanabe, J. Mater. Sci., **1999**, *34*, S. 593-597
- [ZHU 89] The production of O(³P) in the 157 nm photodissociation of CO₂
Y.-F. Zhu, R. J. Gordon, J. Chem. Phys., **1989**, *92*, S. 2897-2901

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Wolfrum danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die interessante Aufgabenstellung und für das stete Interesse an der Entwicklung des Reaktors und der Messungen.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H.-R. Volpp danke ich für seine Unterstützung bei der Ausarbeitung des experimentellen Systems.

Besonderer Dank gebührt Frau Dr. Almuth Läuter, Herrn Dr. Thomas Bohm und Frau Dipl. Chem. Nurit Ditzian, für ihre kollegiale Zusammenarbeit und Unterstützung im Labor.

Den Herren Gerhard Schodt und Uwe Branczyk danke ich für ihre Unterstützung im Bereich von elektronischen Problemen. Herrn Branczyk gilt für seinen Einsatz bei den Vorversuchen mit der Hochspannungsversorgung der Heizelemente, und der entsprechenden Schaltungen mein ganz besonderer Dank.

Den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt unter Leitung von Herrn Werner Weis danke ich für all die lehrreichen Diskussionen und Ideen bei der Konstruktion des Hochtemperaturreaktors, und die schnelle und präzise Herstellung sowohl kleinerer, als auch sehr großer Bauteile.

Für die gründliche Überwachung des Gasflaschenlagers danke ich Herrn Jankowski und Herrn Wolfbeizs.

Herrn Erhardt und Herrn Wolfbeizs danke ich für die Herstellung der vielen, teilweise komplizierten, Glasgeräte.

Besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Rajesh K. Vatsa für seine Hilfe bei der Ausrichtung der Optik in das neue experimentelle System und seinen ausdauernden Bemühungen bei der Lecksuche.

Frau Renate Schwiedernoch möchte ich für die gründliche Korrektur meiner Arbeit und ihre Unterstützung in den letzten Tagen vor der Abgabe danken.

Bei Frau Barbara Kronenberg bedanke ich mich für die aufmunternde Unterstützung in den letzten Tagen und für die Korrektur der Arbeit.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für den Rückhalt, dessen ich mir jederzeit sicher sein konnte. Besonders danke ich ihnen für ihre Unterstützung in der letzten Phase der Fertigstellung meiner Doktorarbeit.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Katrin Naydowski, die zu jedem Zeitpunkt meiner Promotion ein offenes Ohr für meine Probleme und Sorgen hatte, mich ständig moralisch unterstützte und mich motivierte.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt habe.

Heidelberg, den 7. Juni 2005